

## **Capítulo 3: Preparación de compuestos de Au, Pd y Pt: esquinas y**

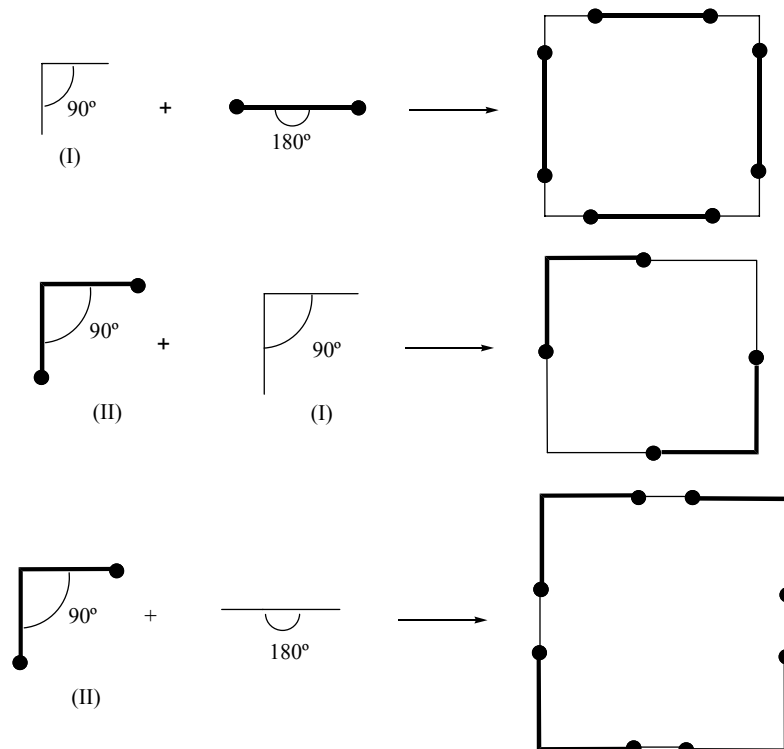
**aristas**

### 3-1- SÍNTESIS DE COMPUESTOS PLANO-CUADRADOS DE Pt Y Pd: ESQUINAS MOLECULARES

#### 3-1-1- Introducción

La construcción de polígonos moleculares precisa de unidades angulares para formar las esquinas o vértices de los mismos. Por ejemplo, la síntesis de metalociclos con geometría cuadrada se puede llevar a cabo a partir de complejos metálicos plano-cuadrados, donde el átomo central posee dos posiciones de coordinación a  $90^\circ$ , ocupadas por ligandos fácilmente sustituibles (esquina I), o bien se encuentra enlazado a ligandos con átomos dadores a  $90^\circ$ , susceptibles de coordinarse a otros centros metálicos (esquina II).

En el **esquema 3-1** se muestran las posibles combinaciones entre los diferentes tipos de aristas y/o esquinas que conducen a la obtención de macrociclos cuadrados.



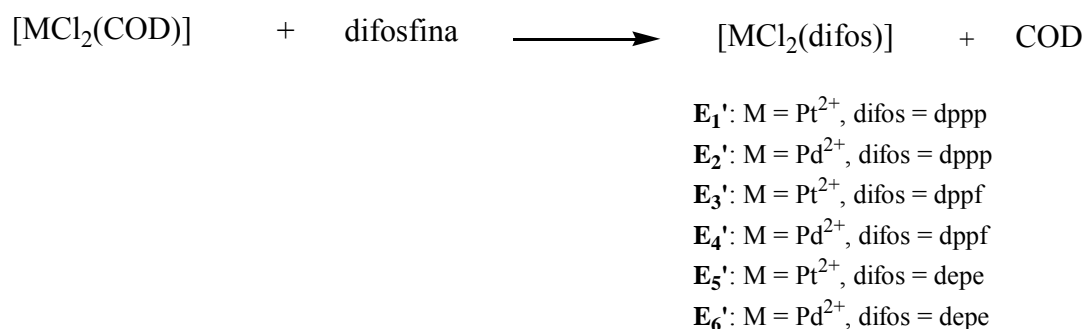
**Esquema 3-1:** Síntesis de cuadrados moleculares a partir de la reacción entre una esquina (tipo I) y una arista, dos esquinas (tipo I y tipo II) o una esquina (tipo II) y una arista.

### 3-1-2-Síntesis de esquinas de Pt y Pd del tipo I

Las esquinas del tipo I son compuestos formados por un átomo metálico que tiene dos posiciones de coordinación ocupadas por ligandos lábiles en posición *cis* y las otras dos están ocupadas por un ligando bidentado, tipo difosfina o diamina, o por dos ligandos monodentados, como por ejemplo, dos fosfinas.

Los complejos de Pd(II) y Pt(II), y en general los formados por metales con una configuración  $d^8$ , son conocidos por su tendencia a formar especies plano-cuadradas con ángulos de aproximadamente  $90^\circ$  alrededor del centro metálico. Con el objetivo de poder construir posteriormente macrociclos polimetálicos, se preparó un grupo de compuestos esquina tipo I de fórmula general  $[M(\text{difos})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{OTf})_2$  ( $M = \text{Pt}, \text{Pd}$ ; difos = dppf, dppp) o  $[M(\text{OTf})_2(\text{difos})]$  ( $M = \text{Pt}, \text{Pd}$ ; difos = depe) de la forma que se expone a continuación.

En primer lugar, es necesaria la obtención de los clorocomplejos precursores  $[\text{MCl}_2(\text{difos})]$ . Estos se sintetizaron según el **esquema 3-2**:

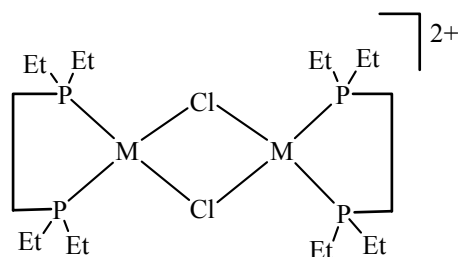


#### **Esquema 3-2:** Reacción de obtención de los compuestos precursores $[\text{MCl}_2(\text{difos})]$

Este método se basa en la gran labilidad del ligando cicloocta-1,5-dieno que facilita la unión de la fosfina con el metal<sup>1</sup>. Así, se prepararon los derivados de paladio y platino con las difosfinas dppp, dppf y depe, de los cuales, los compuestos que contienen la difosfina depe se describen por primera vez en esta memoria.

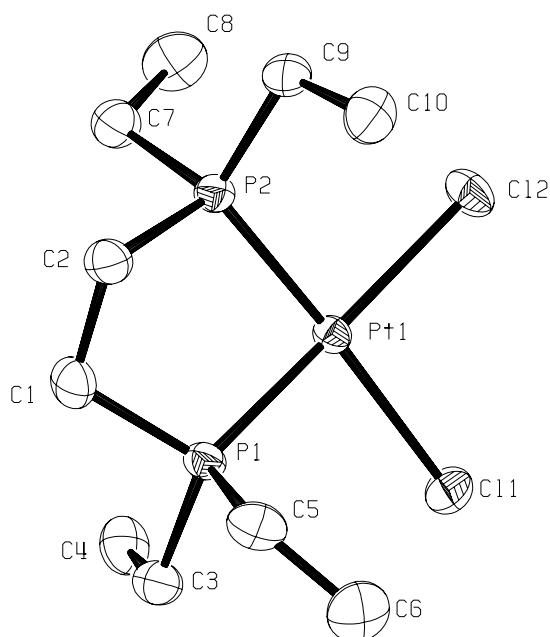
En las reacciones donde interviene la difosfina depe, es importante tener en cuenta dos factores: el primero, que esta fosfina es muy inestable al aire, y por tanto, es

necesario conservarla siempre bajo atmósfera de nitrógeno; el segundo, que los volúmenes utilizados se han de medir de forma muy exacta ya que en el caso de adicionar un pequeño exceso, los productos resultantes no son los deseados, sino que se obtienen los dímeros:



A pesar de las dificultades, para el compuesto **E<sub>5</sub>'** se consiguieron monocristales aptos para la resolución de su estructura cristalina mediante difracción de Rayos-X (**figura 3-1**). Estos se obtuvieron por difusión lenta de éter en una solución del producto en nitrometano a baja temperatura. Los parámetros de celda son:  $a = 9,5588(7) \text{ \AA}$ ,  $b = 12,4150(10) \text{ \AA}$ ,  $c = 13,4292(10) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 90^\circ$ ,  $\beta = 99,1230(10)^\circ$ ,  $\gamma = 90^\circ$  y  $V = 1573,5(2) \text{ \AA}^3$ . El grupo espacial es P2(1)/c monoclinico. En la **tabla 2** del capítulo de anexos aparecen recogidos detalladamente el resto de los datos cristalográficos así como otros datos de la resolución de la estructura cristalina.

Las **tablas 3-1** y **3-2** contienen una selección de distancias y ángulos de enlace para este compuesto.



**Figura 3-1:** Estructura cristalina del cloro-complejo  $E_5'$

Distancias de enlace (Å)	
Pt1-Cl1	2,3716(16)
Pt1-Cl2	2,3693(15)
Pt1-P1	2,2162(15)
Pt1-P2	2,2260(15)

**Tabla 3-1:** Principales distancias de enlace para el cloro-complejo  $E_5'$

Ángulos de enlace (°)	
P2-Pt-P1	86,06(6)
Cl2-Pt-Cl2	90,72(7)
P1-Pt-Cl1	91,62(6)
P2-Pt-Cl2	91,69(6)

**Tabla 3-2:** Principales ángulos de enlace para el clorocomplejo  $E_5'$

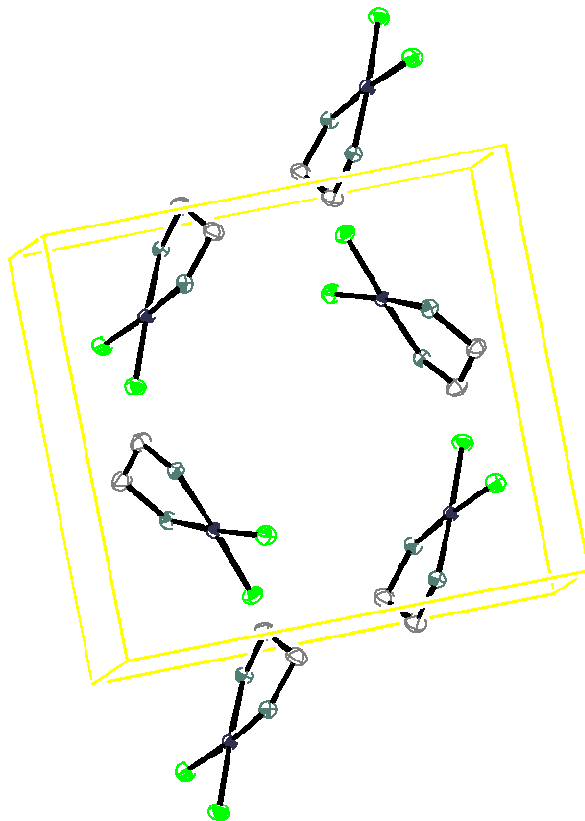
A partir de los datos cristalográficos, se puede apreciar que el átomo metálico se encuentra en un entorno plano-cuadrado donde los ángulos P-Pt-Cl son más grandes que los P-Pt-P y Cl-Pt-Cl. Este entorno se encuentra un poco distorsionado ya que el ángulo diedro entre los planos formados por Cl1-Pt1-Cl2 y P1-Pt-P2 es de  $3,78(8)^\circ$ .

A partir de una búsqueda realizada en la base de datos Cambridge, y su posterior análisis se observa que el ángulo *bite* de esta fosfina varía entre  $83,80^\circ$ <sup>2</sup> y  $90,61^\circ$ <sup>3</sup>, con un valor medio de  $86,19^\circ$ <sup>2-8</sup> muy próximo al encontrado para  $E_5'$ .

Del mismo modo, el valor del ángulo Cl-Pt-Cl para  $E_5'$  se encuentra dentro del rango ( $80^\circ$ - $95^\circ$ ), que se ha obtenido igualmente a partir de la base de datos de Cambridge<sup>9-24</sup>.

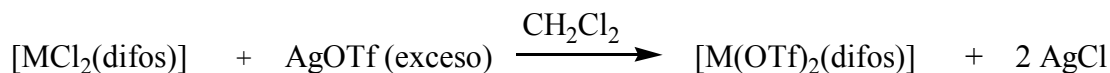
Las distancias Pt-P ( $d(\text{Pt-P1}) = 2,2162(15) \text{ \AA}$ ,  $d(\text{Pt-P2}) = 2,2260(15) \text{ \AA}$ ) y Pt-Cl ( $d(\text{Pt-Cl1}) = 2,3716(16) \text{ \AA}$ ,  $d(\text{Pt-Cl2}) = 2,3693(15) \text{ \AA}$ ) son similares a las descritas para complejos análogos, ya que el análisis de los resultados de la búsqueda en la mencionada base de datos indica que estas distancias poseen un valor medio de  $2,23 \text{ \AA}$  en el caso de Pt-P<sup>9-24</sup>, y de  $2,36 \text{ \AA}$  para la distancia Pt-Cl<sup>9-24</sup>.

En la **figura 3-2** se muestra la celda unidad correspondiente a la estructura cristalina del compuesto  $E_5'$ . Los grupos etilo se han omitido para mayor claridad, y se puede observar como las moléculas se disponen de forma alternada de forma que se minimizan las repulsiones estéricas entre las difosfinas.



**Figura 3-2:** Empaquetamiento cristalino y celda unidad del compuesto  $E_5^2$ . Los grupos etilo se han omitido para mayor claridad.

Una vez obtenidos los clorocomplejos precursores  $[MCl_2(\text{difos})]$ , se procedió a la síntesis de las esquinas  $[M(\text{OTf})_2(\text{difos})]$  ( $M = \text{Pt}$  o  $\text{Pd}$ , difos = dppp, dppf o depe). El **esquema 3-3** muestra las reacciones correspondientes.



**E<sub>1</sub>**: M = Pt<sup>2+</sup>, difos = dppp

**E<sub>2</sub>**: M = Pd<sup>2+</sup>, difos = dppp

**E<sub>3</sub>**: M = Pt<sup>2+</sup>, difos = dppf

**E<sub>4</sub>**: M = Pd<sup>2+</sup>, difos = dppf

**E<sub>5</sub>**: M = Pt<sup>2+</sup>, difos = depe

**E<sub>6</sub>**: M = Pd<sup>2+</sup>, difos = depe

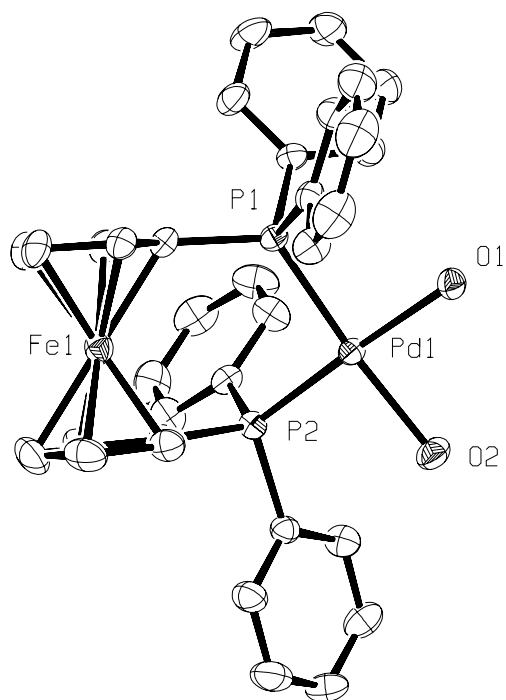
**Esquema 3-3:** Reacción de obtención de las esquinas [M(OTf)<sub>2</sub>(difos)]

En general, los compuestos **E<sub>1</sub>-E<sub>6</sub>**, se obtienen con buenos rendimientos para todos los clorocomplejos utilizados, excepto en el caso de la difosfina depe cuyos derivados (**E<sub>5</sub>** y **E<sub>6</sub>**) se obtienen con rendimientos del 30% y del 38% respectivamente.

Los derivados de la dppp (**E<sub>1</sub>**, **E<sub>2</sub>**) y de la dppf (**E<sub>3</sub>**, **E<sub>4</sub>**) muestran la incorporación de dos moléculas de agua en la esfera de coordinación del metal, lo que da lugar a complejos del tipo [M(difos)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>](OTf)<sub>2</sub>, tal y como muestran las estructuras cristalinas descritas en la bibliografía para los derivados [Pd(dppp)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>](OTf)<sub>2</sub> (**E<sub>2</sub>**)<sup>25</sup> y [Pt(dppf)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>](OTf)<sub>2</sub> (**E<sub>3</sub>**)<sup>26</sup>.

Cabe destacar que para el compuesto **E<sub>4</sub>** se han obtenido también monocristales aptos para resolver su estructura cristalina mediante difracción de Rayos-X (**figura 3-3**) por difusión lenta de éter en una disolución del complejo en diclorometano a baja temperatura. Los parámetros de celda son: a = 12,2828(11)Å, b = 18,0154(16) Å, c = 18,1363(16) Å, α = 90°, β = 97,666(2)°, γ = 90° y V = 3977,3(6) Å<sup>3</sup>. El grupo espacial es P2(1)/n monoclinico. En la **tabla 3** del capítulo de anexos aparecen recogidos detalladamente el resto de los datos cristalográficos así como otros datos de la resolución de la estructura cristalina.





**Figura 3-3:** Estructura cristalina de la parte catiónica de la esquina **E<sub>4</sub>**

Las **tablas 3-3** y **3-4** contienen una selección de distancias y ángulos de enlace para este compuesto.

Distancias de enlace (Å)	
Pd1-O1	2,131(4)
Pd1-O2	2,120(4)
Pd1-P1	2,2673(13)
Pd1-P2	2,2621(13)

**Tabla 3-3:** Principales distancias de enlace para la parte catiónica de la esquina **E<sub>4</sub>**

Ángulos de enlace (°)	
P2-Pd-P1	96,25(5)
O2-Pd-O1	87,09(17)
O1-Pt-P1	86,65(12)
O2-Pt-P2	90,25(13)

**Tabla 3-4:** Principales ángulos de enlace para la parte catiónica de la esquina **E<sub>4</sub>**

A pesar de haber utilizado disolventes previamente tratados con agentes deshidratantes, el compuesto obtenido contiene dos moléculas de agua en la esfera de coordinación del átomo de Pd de forma similar a lo que se acaba de comentar para **E<sub>2</sub>** y **E<sub>3</sub>**.

El entorno del átomo central es plano-cuadrado y presenta una pequeña distorsión, según se desprende del valor del ángulo diedro entre los planos definidos por O1-Pd-O2 y P1-Pd-P2 (5,4(2)°).

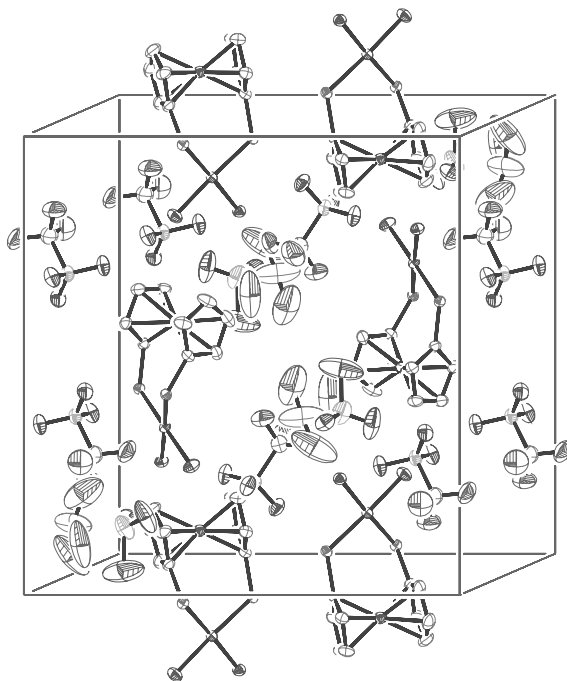
Los dos anillos pentagonales del ferroceno son planos y prácticamente paralelos, tal y como queda reflejado en el valor del ángulo de inclinación “*tilt angle*” que resulta ser 4,9(4)°, y presentan una conformación alternada siendo el ángulo de giro entre los dos anillos (valor promedio del *twist angle*,  $\Phi = 41,10(25)$ ) próximo al valor ideal 36°.

El ángulo *bite* (96,25(5)°) es similar al encontrado para el compuesto análogo [Pt(dppf)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>](OTf)<sub>2</sub> (97,37(7)°)<sup>26</sup>, y se encuentra en el rango de valores de ángulos descritos para esta fosfina, ya que debido a su flexibilidad dicho ángulo puede variar considerablemente (de 90° a 120°) en función del metal, distancia M-P y de la naturaleza de los otros ligandos<sup>27</sup>. Además, el valor del ángulo *bite* puede aumentar si aumenta el valor del ángulo de inclinación o el valor del ángulo de giro a través del eje formado por los dos centroides de los dos anillos Cp<sup>28</sup>. En muchos compuestos, el ángulo *bite* está determinado por la preferencia del ligando a adoptar una orientación aproximadamente coplanar de los anillos ciclopentadienilo con una conformación alternada (ángulo ideal de 36°)<sup>27</sup>, resultando ser en este caso de 96° como en la esquina **E<sub>4</sub>**.

El ángulo O1-Pd-O2 ( $87,09(17)^\circ$ ) es similar al descrito para otros diacuo complejos de Pt y Pd con fosfinas bidentadas (dppe<sup>29</sup>, dppp<sup>25</sup>, 1,1'-bis(difenilfosfino)octametilferroceno<sup>30</sup>, dppf<sup>26</sup>). La búsqueda y análisis de los datos a partir de la base de datos estructurales de Cambridge, indica que el valor de dicho ángulo varía en un rango muy limitado (de  $85,953^\circ$  a  $87,646^\circ$ )<sup>25,26,29,30</sup> para este tipo de compuestos.

Igualmente, las distancias Pd-O y Pd-P están dentro del orden de las encontradas para otros diacuo complejos de Pt o Pd con fosfinas bidentadas<sup>25,26,29,30</sup>.

En la **figura 3-4** se muestra la celda elemental de la estructura cristalina del compuesto **E<sub>4</sub>**. Los grupos fenilo se han omitido para mayor claridad. Se puede apreciar que los cationes se disponen de forma alternada para que haya menor impedimento estérico entre los grupos dppf. El número de cationes dentro de la celda es cuatro, dos están en el interior y cuatro se disponen en las caras de manera que se hallan compartidos por dos celdas contiguas.

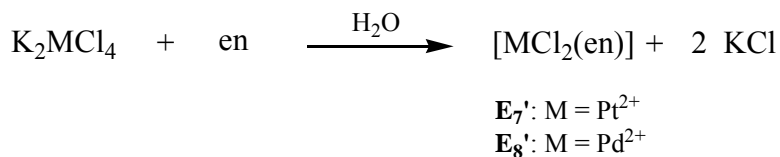


**Figura 3-4:** Empaquetamiento cristalino y celda unidad del compuesto **E<sub>4</sub>**. Los grupos fenilo se han omitido para mayor claridad.

Los complejos sintetizados (**E<sub>1'</sub>-E<sub>6'</sub>**) y (**E<sub>1</sub>-E<sub>6</sub>**) se han caracterizado mediante espectroscopia de IR y RMN de <sup>1</sup>H y <sup>31</sup>P. En el caso de los compuestos derivados de la dppp y dppf, que se encuentran ya descritos en la bibliografía, los datos espectroscópicos coinciden con los obtenidos previamente<sup>31-32</sup>. Los derivados de la depe han sido sintetizados por primera vez en este trabajo, y los datos de su caracterización aparecen recogidos en la parte experimental de esta memoria.

Además de los derivados con difosfinas que se acaban de describir, también interesó la síntesis de los complejos de Pt(II) y Pd(II) con el ligando bidentado etilendiamina [M(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(en)], ya que éstos habían sido utilizados como esquinas de tipo I en la síntesis de macrociclos solubles en H<sub>2</sub>O, capaces de participar como anfitriones en procesos de reconocimiento molecular<sup>33-41</sup>.

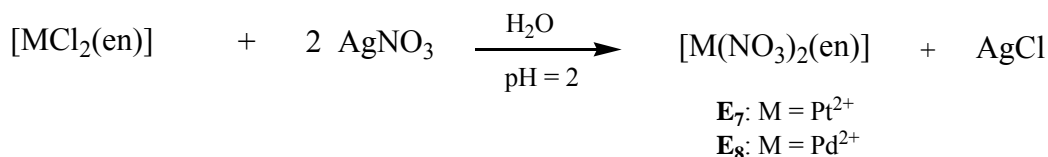
Para la obtención de estos productos es necesaria la síntesis de sus clorocomplejos precursores [MCl<sub>2</sub>(en)] (**esquema 3-4**).



**Esquema 3-4:** Reacción de obtención de los compuestos precursores [MCl<sub>2</sub>(en)]

Para la síntesis de **E<sub>7'</sub>** y **E<sub>8'</sub>**, fue necesario llevar a cabo una adición paulatina de la disolución de etilendiamina en H<sub>2</sub>O sobre la solución de K<sub>2</sub>MCl<sub>4</sub> en el mismo disolvente, ya que la adición de la cantidad estequiométrica necesaria en un solo paso puede llevar a la formación de la sal [M(en)<sub>2</sub>][MCl<sub>4</sub>] de color rosa, mientras que los compuestos deseados son de color amarillo. Además, para la síntesis del compuesto [PdCl<sub>2</sub>(en)], fue necesario ajustar el pH a 2 mediante la adición de una solución 1M de HNO<sub>3</sub>. Los clorocomplejos se obtienen con rendimientos del orden del 60%.

A continuación, se procedió a la sustitución de los ligandos cloro por nitrato para obtener las esquinas [M(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(en)]. Para ello, se modificaron ligeramente los métodos descritos en la bibliografía (**esquema 3-5**), ya que se encontraron dificultades a la hora de reproducir las síntesis descritas.



**Esquema 3-5:** Reacción de obtención de las esquinas [M(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(en)]

Para obtener buenos rendimientos, fue necesario en ambos casos ajustar el pH a aproximadamente 2, añadiendo unas gotas de una solución 1M de HNO<sub>3</sub>. Cabe destacar que para la obtención del derivado de Pd fue necesario mantener la solución de reacción a reflujo durante 2 horas.

**3-1-3- Síntesis de esquinas de Pd y Pt del tipo II**

3-1-3-1- Síntesis de compuestos de Pd y Pt derivados de la cianopiridina (E<sub>9</sub>, E<sub>10</sub>)

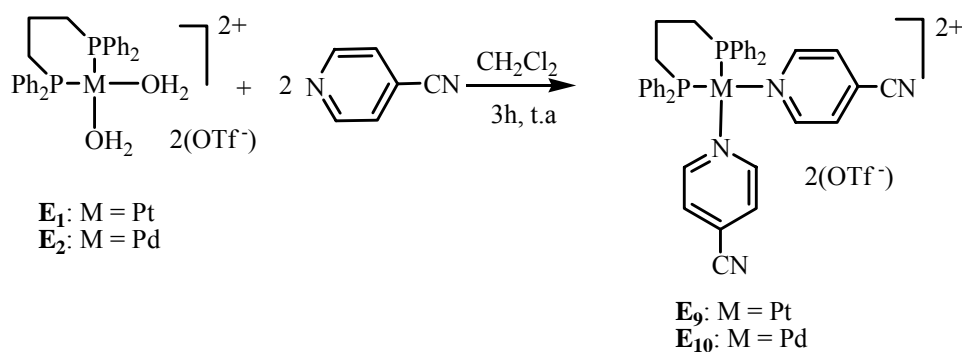
Los compuestos **E<sub>1</sub>** y **E<sub>2</sub>**, se usaron como productos de partida para la síntesis de nuevos complejos de coordinación con dos átomos de nitrógeno dadores en posición terminal y por tanto, dos posibles posiciones de coordinación situadas entre ellas a 90° (esquina tipo II).

La 4-cianopiridina es un ligando que posee dos tipos de átomos de nitrógeno dadores. Es bien conocido que el nitrógeno del anillo del grupo piridina es el más básico por lo que, la unión con el platino o el paladio debe tener lugar a través de él. En consecuencia, el compuesto resultante podría utilizarse como esquina debido a la presencia de dos nitrógenos dadores libres, (pertenecientes al grupo cianuro), en posición *cis*. Cabe indicar que en la bibliografía se encuentran descritos macrociclos formados tras la reacción de la esquina de [Pt(4-CNC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(dppp)] (tipo II) y las esquinas de tipo I [ML<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] (OTf)<sub>2</sub> (M = Pt, Pd; L<sub>2</sub> = dppp, L = PEt<sub>3</sub>)<sup>42,43</sup>.

A pesar de que en algunos compuestos de Mn no se ha observado una preferencia clara entre las dos posiciones dadoras de la cianopiridina<sup>44,45</sup>, y de que se han descrito compuestos de Re y Ru donde el ligando cianopiridina está actuando como

puente<sup>46</sup> entre dos átomos metálicos, cabe destacar que para los compuestos de Pt(II) o Pd(II), sólo se ha descrito la coordinación vía el átomo de nitrógeno de la piridina<sup>47-51</sup>.

Así, se prepararon los compuestos **E<sub>9</sub>** y **E<sub>10</sub>** mediante la reacción de **E<sub>1</sub>** y **E<sub>2</sub>** con el ligando 4-cianopiridina, en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Después de 3 horas de agitación constante, el compuesto orgánico pasa a formar parte de la esfera de coordinación del metal mediante la sustitución de las dos moléculas de agua unidas al átomo metálico (**esquema 3-6**):

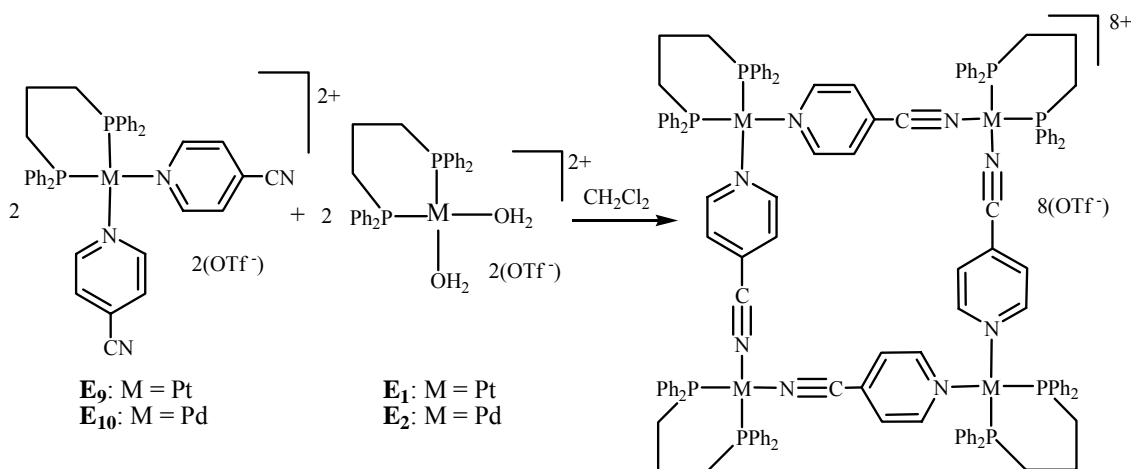


**Esquema 3-6:** Reacción de obtención de las esquinas **E<sub>9</sub>** y **E<sub>10</sub>**

Los compuestos **E<sub>9</sub>** y **E<sub>10</sub>** se han caracterizado mediante los métodos habituales: IR, RMN de <sup>1</sup>H y de <sup>31</sup>P, y análisis elemental. Los espectros de RMN de <sup>31</sup>P muestran una única señal a 5,6 ppm para el compuesto de Pd, y a -15,4 ppm para el compuesto de Pt, con una <sup>1</sup>J<sub>Pt-P</sub> de 3070 Hz, valor característico para un átomo de fósforo unido a un átomo de platino que tiene un nitrógeno en posición *trans*<sup>52-55</sup>.

### 3-1-3-2- Intentos de formación de macrociclos a partir de las esquinas **E<sub>9</sub>** y **E<sub>10</sub>**

La presencia de átomos de nitrógeno terminales en **E<sub>9</sub>** y **E<sub>10</sub>** hacía de estas especies potenciales precursores para la formación de macrociclos polimetálicos, mediante reacción con esquinas del tipo I [M(difos)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>](OTf)<sub>2</sub>, (M = Pt, Pd) (**esquema 3-7**).



**Esquema 3-7:** Reacción diseñada para la obtención de cuadrados moleculares a partir de las esquinas  $\mathbf{E}_9$  o  $\mathbf{E}_{10}$

Así, se hizo reaccionar la esquina  $\mathbf{E}_9$  con el complejo  $[\text{Pt}(\text{dppp})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{OTf})_2$  ( $\mathbf{E}_1$ ) en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , a temperatura ambiente, con una relación molar 1:1. La reacción de autoensamblaje no tuvo lugar, de acuerdo con los espectros de RMN de  $^{31}\text{P}$  de la solución reaccionante que, independientemente del tiempo transcurrido, sólo mostraron la señal debida a la esquina  $\mathbf{E}_9$  sin reaccionar y un grupo de señales en la zona correspondiente a la señal del producto de partida  $\mathbf{E}_1$  libre.

Desafortunadamente, se obtuvo el mismo resultado cuando se hizo reaccionar  $\mathbf{E}_{10}$  con el producto de paladio  $[\text{Pd}(\text{dppp})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{OTf})_2$  ( $\mathbf{E}_2$ ).

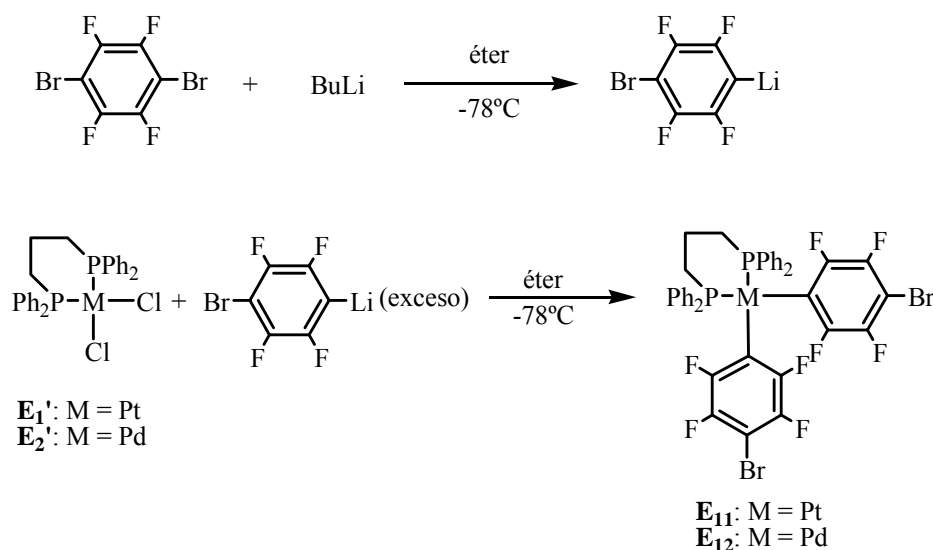
### 3-1-3-3- Síntesis de compuestos de Pt y Pd con ligandos fluoroarílicos ( $\mathbf{E}_{11}$ , $\mathbf{E}_{12}$ )

Para la preparación de estos complejos, se utilizó la propiedad que poseen los compuestos metálicos halogenados de formar enlaces  $\sigma(\text{M}-\text{C})$  mediante la reacción con reactivos organolíticos u organomagnesianos.

Así, se pensó que la utilización de derivados arílicos con dos sustituyentes bromo en posición *para* permitiría en un primer paso la formación de esquinas y en un segundo paso la construcción de cuadrados o rectángulos, al poner en juego sucesivamente el primero y el segundo de los átomos de bromo.

Los derivados orgánicos que se eligieron fueron compuestos fluorados comerciales (1,4-dibromo-2,5-difluorobenceno y 1,4-dibromotetrafluorobenceno) debido a que los hipotéticos cuadrados podían ser buenos anfitriones en posteriores estudios de reconocimiento molecular.

La preparación de los compuestos **E**<sub>11</sub> y **E**<sub>12</sub> a partir de **E**<sub>1</sub>' y **E**<sub>2</sub>' se realizó siguiendo el **esquema 3-8**:



**Esquema 3-8:** Reacciones de obtención de los compuestos **E**<sub>11</sub> y **E**<sub>12</sub>

El primer paso consiste en la formación del derivado monolítico del ligando orgánico 1,4-dibromotetrafluorobenceno. Esta reacción se llevó a cabo en éter y a -78°C. En una segunda etapa, se añadieron los cloro complejos [MCl<sub>2</sub>(dppp)] (M = Pt o Pd), a la misma temperatura, obteniéndose las esquinas **E**<sub>11</sub> y **E**<sub>12</sub> con un rendimiento moderado.

Los compuestos **E**<sub>11</sub>, **E**<sub>12</sub> se han caracterizado por los métodos habituales: IR, RMN de <sup>1</sup>H, <sup>31</sup>P, <sup>19</sup>F, espectrometría de masas (FAB(+)) y análisis elemental. Los espectros de RMN de <sup>31</sup>P muestran una sola señal para cada compuesto, a -5,4 ppm y <sup>1</sup>J<sub>Pt-P</sub> = 2179 Hz (**E**<sub>11</sub>) y a 3,2 ppm (**E**<sub>12</sub>). El valor relativamente bajo de la J<sub>P-Pt</sub> refleja la conocida influencia *trans* de los grupos arilo o alquilo<sup>56,57</sup>. Valores similares de J<sub>P-Pt</sub> se han observado para compuestos que contienen la unidad P-Pt-C, tal y como es el caso



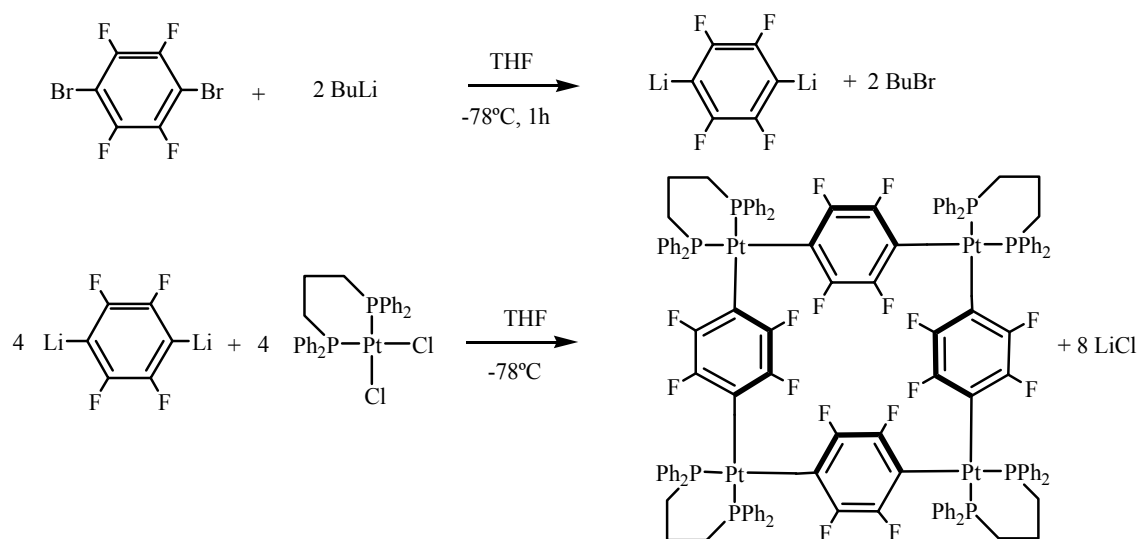
de [Pt(dppf)(3,5-Br<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] ( $J_{P-Pt} = 1947$  Hz)<sup>58</sup>, [Pt(dppf)(*o*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-OMe)<sub>2</sub>] ( $J_{P-Pt} = 2059$  Hz)<sup>58</sup>, [Pt(dppp)(4-benzonitrilo)<sub>2</sub>] ( $J_{P-Pt} = 1740$  Hz)<sup>42,43</sup>, [Pt(dmpe)(1,4-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>F<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] ( $J_{P-Pt} = 1950$  Hz)<sup>59</sup>, [Pt(dppm)(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>] ( $J_{P-Pt} = 1989$  Hz)<sup>60</sup>, [Pt((PPh<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>SiPh<sub>2</sub>)Me<sub>2</sub>] ( $J_{P-Pt} = 1822$  Hz)<sup>61</sup> y [Pt(DHMPE)Ph<sub>2</sub>] ( $J_{P-Pt} = 1600$  Hz)<sup>62</sup>.

Los espectros de RMN de <sup>19</sup>F muestran dos tipos de señales (sistema AA'XX') que corresponden a los dos tipos de átomos de flúor, de forma que los desplazamientos químicos de los átomos de flúor más cercanos al metal aparecen a campos más bajos que los situados más cerca del Br. En el caso del compuesto **E<sub>11</sub>**, se observaron satélites de Pt, <sup>3</sup>J<sub>Pt-F</sub> = 320 Hz y <sup>4</sup>J<sub>Pt-F</sub> = 100 Hz. Estos valores son similares a los descritos en la bibliografía<sup>63,64</sup>.

Ya que la reacción entre el complejo [MCl<sub>2</sub>(dppp)] y el derivado organolítico 4-bromotetrafluorofenillitio había conducido con éxito a la formación de los compuestos organometálicos [M(4-BrC<sub>6</sub>F<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(dppp)] (M = Pt o Pd), vía sustitución de los dos ligandos cloro, se pensó que la utilización del 1,4-dilitiotetrafluorobenceno permitiría la obtención del cuadrado del **esquema 3-9** en un solo paso.

Esta idea venía respaldada por el hecho de que en la bibliografía, se encuentran descritos compuestos de níquel<sup>65</sup> y de silicio<sup>66</sup> en los que el grupo orgánico tetrafluorobenceno está actuando de puente entre parejas de los mencionados elementos, y que la obtención de estos compuestos se consigue a partir de la reacción del derivado dilítico del ligando 1,4-dibromotetrafluorobenceno y el compuesto halogenado de níquel o silicio adecuado.

Así, en un primer paso (**esquema 3-9**) se sintetizó el derivado dilítico correspondiente en THF a -78°C. Seguidamente, se añadió el compuesto de platino **E<sub>1</sub>'** en relación molar 1:1 y se dejó que la mezcla reaccionante llegara a temperatura ambiente.



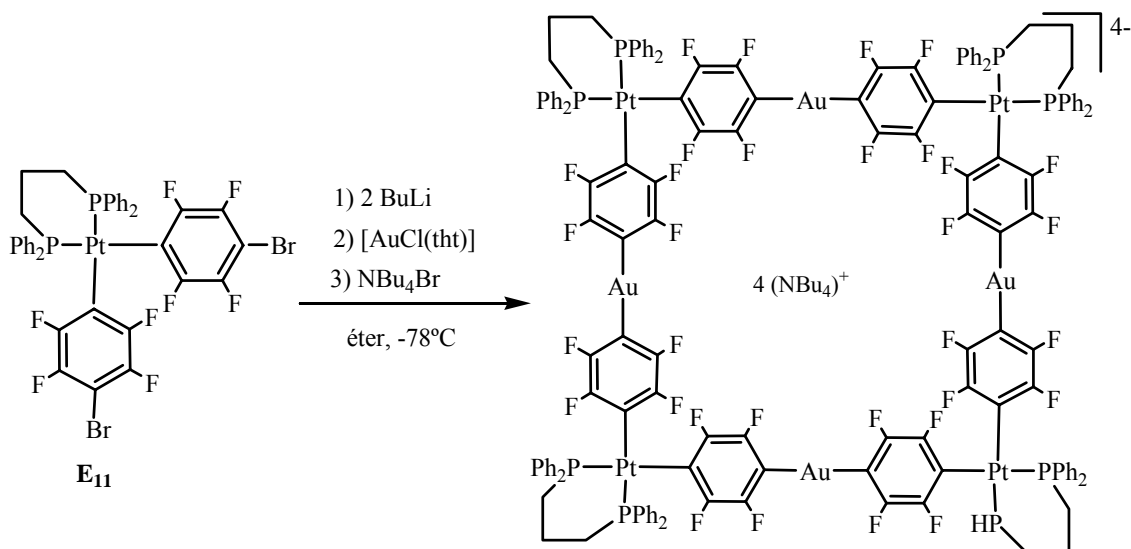
**Esquema 3-9:** Reacción para la obtención del cuadrado molecular a partir de  $\mathbf{E}_1'$  y el derivado dilítico del ligando 1,4 dibromotetrafluorobenceno.

Se registraron espectros de RMN de  $^{31}\text{P}$  de la solución de reacción a varias temperaturas pero estos no mostraron ningún tipo de señal. Una vez alcanzada la temperatura ambiente, se filtró el precipitado blanco formado, que resultó ser muy insoluble en los disolventes normalmente utilizados. Sólo se consiguió disolver una pequeña cantidad de producto mediante la acción de los ultrasonidos sobre una suspensión del mismo en dimetilformamida. El espectro de RMN de  $^{31}\text{P}$  y  $^{19}\text{F}$  de esta última solución mostró dos tipos de señales debidas a átomos de fósforo lo que confirmó que no se había formado el cuadrado esperado sino posiblemente algún polímero que contenía platino, dppp y el anillo fluorado.

En este caso, el fracaso de la reacción que podía dar lugar al cuadrado en un solo paso podría justificarse en base al pequeño tamaño del ligando tetrafluorobenceno. Posiblemente, la utilización de derivados dilíticos de mayor longitud preparados a partir de compuestos poliárilicos, podría conducir a la obtención de los macrociclos deseados, sin embargo, este tipo de compuestos orgánicos son poco accesibles debido a su elevado coste o a la gran dificultad en su preparación.

3-1-3-4- Intentos de formar macrociclos a partir de la esquina  $E_{11}$ 

Dado que el compuesto  $E_{11}$  posee dos átomos de Br susceptibles de formar un compuesto organolítico, se pensó en ensayar la reacción que se muestra en el **esquema 3-10** y que previsiblemente podía conducir a la obtención del cuadrado bimetalico representado en una sola etapa de reacción. En primer lugar se preparó el derivado dilítico de la esquina  $E_{11}$  en éter (o THF) a  $-78^{\circ}\text{C}$ , y después se añadió  $[\text{AuCl}(\text{tht})]$ . Un espectro de RMN de  $^{31}\text{P}$  de control de la solución reaccionante mostró una sola señal a  $-5,1$  ppm, con una constante de acoplamiento  $J_{\text{P-Pt}} = 2117$  Hz. A continuación, se añadió la sal  $\text{NBu}_4\text{Br}$  y se dejó que la solución alcanzara lentamente la temperatura ambiente. Tras hidrólisis y extracción se comprobó mediante RMN que sólo se había obtenido el producto resultante de la hidrólisis del derivado lítico del compuesto de partida de platino  $E_{11}$  y por tanto, que no se había producido la reacción con el compuesto de Au.

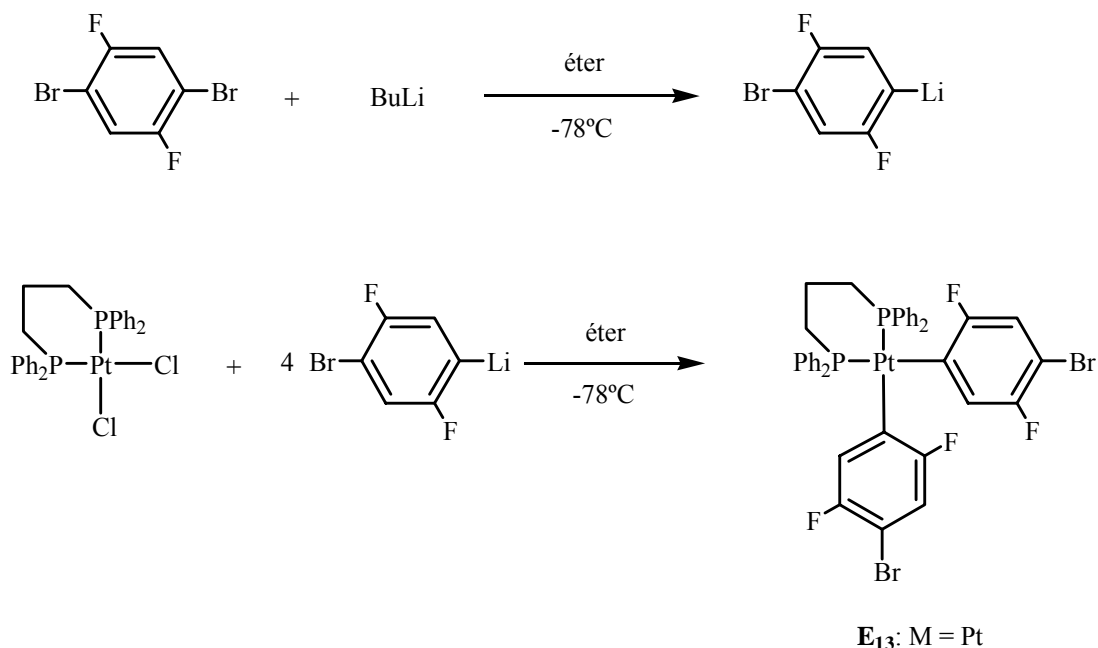


**Esquema 3-10:** Reacción diseñada para la obtención de un cuadrado a partir de la esquina  $E_{11}$

Para comprobar si el enlace Au-Cl era inerte frente al derivado lítico de  $E_{11}$ , se hicieron ensayos con el compuesto  $[\text{AuCl}(\text{PPh}_3)]$ , ya que este es más estable que el  $[\text{AuCl}(\text{tht})]$ . Estas reacciones se probaron en éter y en THF, y en ambos casos se siguió

el método descrito anteriormente para el compuesto  $[\text{AuCl}(\text{tht})]$ , aunque evidentemente sin la adición de  $\text{NBu}_4\text{Br}$ . De nuevo se recuperó el producto de hidrólisis del derivado lítico de  $\mathbf{E}_{11}$ , lo que puso de manifiesto la falta de reactividad del enlace Au-Cl frente a los derivados líticos obtenidos a partir del compuesto  $\mathbf{E}_{11}$ .

La síntesis del compuesto análogo con dos átomos de flúor  $[\text{Pt}(4\text{-Br-2,5-}\text{C}_6\text{H}_2\text{F}_2)_2(\text{dppp})]$  ( $\mathbf{E}_{13}$ ) como esquina neutra se llevó a cabo (**esquema 3-11**) mediante el proceso indicado anteriormente (página 55). El espectro de RMN de  $^{31}\text{P}$  de la solución de reacción mostró una sola señal de fósforo a  $-3,8$  ppm, con sus correspondientes satélites de platino,  $J_{\text{P-Pt}} = 1949$  Hz, lo cual fue indicativo de que se habían sustituido los dos ligandos cloro por un mismo grupo orgánico. Sin embargo y a pesar de los múltiples ensayos realizados, el sólido que se separó de la solución de reacción no se consiguió analíticamente puro.



**Esquema 3-11:** Reacción de obtención del compuesto  $\mathbf{E}_{13}$

La falta de éxito en las reacciones de formación de polígonos moleculares a partir de los compuestos neutros ( $\mathbf{E}_{11}$ ,  $\mathbf{E}_{12}$ ) y sus derivados líticos nos llevó a diseñar compuestos organometálicos de Au(I) con ligandos fluoroarílicos que poseyeran átomos

dadores en posición terminal, y que por tanto pudieran actuar como aristas al reaccionar con las esquinas del tipo I ( $E_1-E_6$ ) en procesos de autoensamblaje.

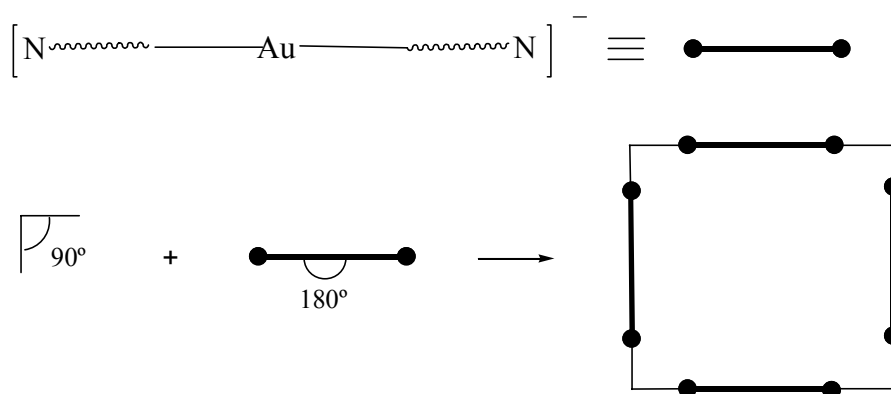
### 3-2- SÍNTESIS DE COMPUESTOS DE Au: ARISTAS MOLECULARES

#### 3-2-1- Introducción

El objetivo del trabajo que se describe a continuación fue la síntesis de compuestos organometálicos de Au (I), cuya utilización en procesos de autoensamblaje, permitiera la obtención de polígonos macromoleculares, objetivo de esta tesis.

En general, los complejos de Au(I) presentan número de coordinación dos y son lineales por lo que pueden coordinarse a dos grupos R (R = grupo orgánico) formando un ángulo R-Au-R de  $180^\circ$ . Esta disposición es óptima para que actúen como aristas en la preparación de polígonos moleculares (**esquema 3-12**).

Los grupos R utilizados poseen átomos dadores en posición terminal, siendo cada átomo dador un átomo de nitrógeno que pertenece a un grupo piridina, potencialmente capaz de desplazar ligandos lábiles, tales como  $OTf^-$  o  $H_2O$ , de la esfera de coordinación de especies como  $[M(OTf)_2(\text{difosfina})]$  (M = Pd, Pt; difosfina = dppp, dppf) (esquinas tipo I).



**Esquema 3-12:** Diseño de cuadrados moleculares a partir de aristas aniónicas de Au(I).

Dado que los complejos de Au (I) más estables son los que contienen grupos haloarílicos<sup>67</sup> o acetilenos<sup>68-71</sup> y ya que diversos compuestos de Au(I) con acetilenos habían sido estudiados en nuestro grupo de investigación<sup>52,72</sup>, este trabajo se centró en la síntesis de compuestos de Au(I) con ligandos fluoroarílicos.

A pesar de que el primer compuesto arílico de oro  $[\text{AuCl}_2(\text{C}_6\text{H}_5)]^{73}$  fue sintetizado en 1931 y posteriormente caracterizado en 1960<sup>74</sup>, la química organometálica no dedicó mucho interés a esta área hasta la década de los 70, momento en el cual experimentó un rápido desarrollo, que se debió en gran parte, al uso de grupos polihalofenílicos que proporcionan una gran estabilidad a los complejos de oro y como consecuencia, facilitan su aislamiento y posterior estudio.

El uso de ligandos polihalofenílicos y especialmente los polifluorados proporciona una alta estabilidad a los complejos de Au(I)<sup>67</sup>, debido a que la elevada electronegatividad de los mismos induce un cierto carácter iónico en el enlace Au-C y probablemente también a la retrodonación  $\pi$  del metal Au al átomo de carbono<sup>75</sup>. Cabe destacar que el Fmes (2,4,6-tris(trifluorometil)fenilo), además de presentar en cierto modo estas características, estabiliza los complejos por impedimento estérico, ya que limita la rotación del ligando a través del enlace C-M<sup>76</sup>.

La estabilidad térmica de los complejos polifluoroarílicos aumenta con el número de átomos de flúor en el anillo aromático<sup>77</sup>, por lo que el uso del grupo  $\text{C}_6\text{F}_5$  ha permitido la síntesis de muchos compuestos neutros o aniónicos<sup>67,78-91</sup>.

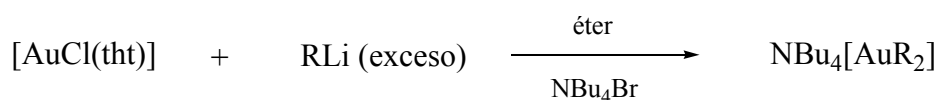
En este trabajo se han preparado compuestos arílicos aniónicos de oro (I) del tipo  $[\text{AuR}_2]^-$  y neutros del tipo  $[\text{AuRL}]$ .

### 3-2-2- Síntesis de compuestos biarílicos fluorados de Au(I) del tipo $[\text{AuR}_2]^-$

En la bibliografía se encuentran descritos un buen número de compuestos biarílicos fluorados aniónicos de Au(I) del tipo  $[\text{AuR}_2]^-$  ( $\text{R} = \text{C}_6\text{F}_5$ <sup>78,79,81,82</sup>, 2,4,6- $\text{C}_6\text{F}_3\text{H}_2$ <sup>78,79</sup>,  $\text{C}_6\text{Cl}_5$ <sup>80</sup>, 2,3,5,6- $\text{C}_6\text{F}_4\text{H}$ <sup>77</sup>, 2,4,6- $\text{C}_6\text{F}_3\text{H}_2$ <sup>77</sup>, 3,6- $\text{C}_6\text{F}_2\text{H}_3$ <sup>77</sup>, 4- $\text{C}_6\text{FH}_4$ <sup>77</sup>, 3- $\text{CF}_3\text{C}_6\text{H}_4$ <sup>77</sup>, Fmes<sup>76</sup>), que se aíslan como sales de n-butilamonio. Aunque las soluciones de estos productos suelen conducir a la formación de oro metálico, una vez aislados en forma sólida son estables al aire y a la humedad.

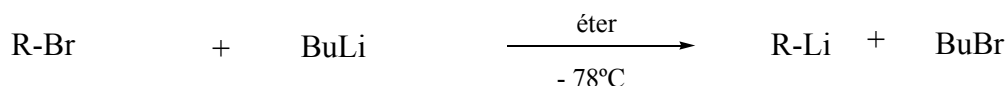
Los compuestos descritos en esta memoria son complejos aniónicos simétricos formados por dos grupos R unidos al átomo de oro, donde R es un grupo arílico fluorado que contiene un átomo dador (nitrógeno) en posición terminal (R = C<sub>5</sub>F<sub>4</sub>N, C<sub>6</sub>F<sub>4</sub>py).

Estos complejos, en la mayoría de los casos, se obtienen a partir de la reacción entre los derivados organolíticos de los grupos orgánicos adecuados (RLi) y soluciones de [AuCl(tht)] en éter. La subsiguiente adición de NBu<sub>4</sub>Br da lugar a la precipitación de los productos tal y como se indica en el **esquema 3-13**.



**Esquema 3-13:** Método general para la obtención de complejos de Au(I) biarílicos aniónicos.

Así, en un primer paso, se prepararon los derivados organolíticos a partir de los compuestos que contienen un átomo de bromo en posición terminal (**esquema 3-14**).



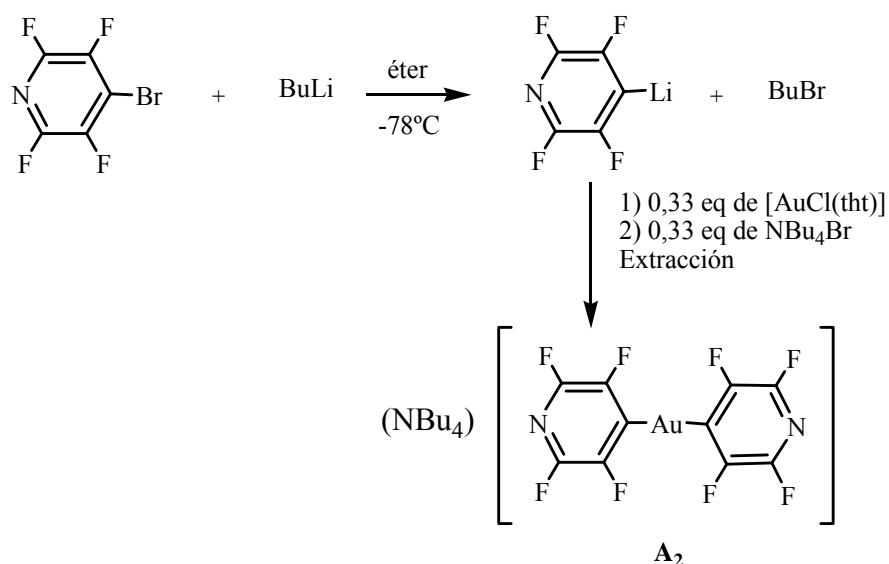
**Esquema 3-14:** Reacción de formación del derivado organolítico a partir del compuesto R-Br.

A continuación, se hizo reaccionar *in situ* un exceso del derivado organolítico con el precursor [AuCl(tht)] a baja temperatura (-78°C) con lo que se desplaza el ligando lábil (tht) formándose la especie aniónica [AuR<sub>2</sub>], que precipitó previa adición de NBu<sub>4</sub>Br sólido. Tras su separación, el producto se recrystalizó en diclorometano/hexano. En todos los casos se obtuvieron productos cristalinos blancos estables al aire y a la humedad, con rendimientos moderados.

3-2-2-1- Preparación de la arista  $\text{NBu}_4[\text{Au}(\text{C}_5\text{F}_4\text{N})_2]$  ( $\mathbf{A}_2$ )

Para esta síntesis se escogió el ligando comercial 4-bromotetrafluoropiridina como candidato, ya que posee un átomo de bromo (susceptible de formar un compuesto organolítico que posteriormente daría lugar a un enlace Au-C) y un átomo de nitrógeno terminal en posición *para* al átomo de Br.

El producto se sintetizó según el método que se acaba de describir (**esquema 3-15**).



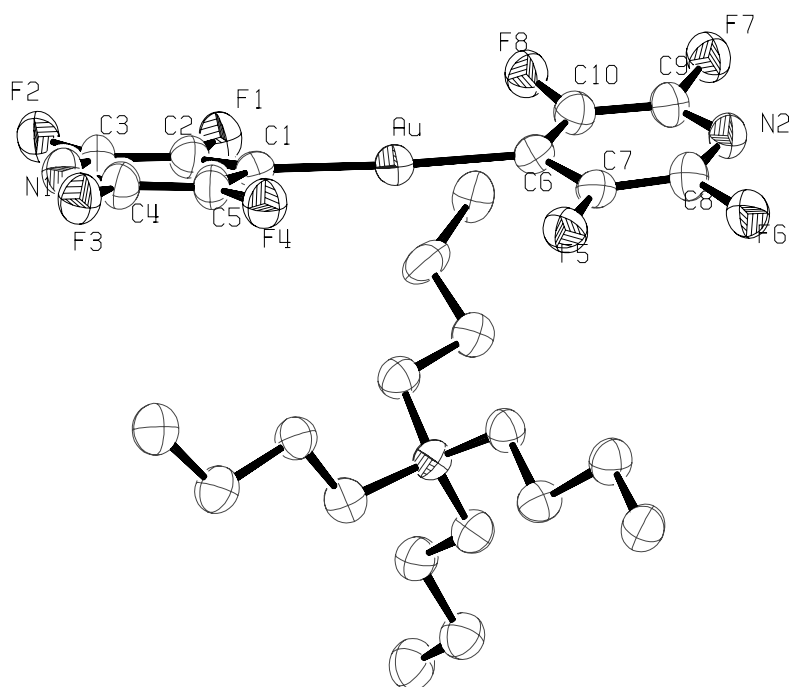
**Esquema 3-15:** Reacción de obtención de la arista  $\mathbf{A}_2$

El espectro de IR registrado en KBr para este compuesto, muestra una banda a  $921 \text{ cm}^{-1}$  debida al catión y otras bandas intensas a  $1620$ ,  $1413$ ,  $1202$ ,  $818 \text{ cm}^{-1}$  atribuibles a los grupos  $\text{C}_6\text{F}_4\text{N}$ .

El espectro de RMN de  $^{19}\text{F}$  muestra los dos tipos de átomos de flúor diferentes de la piridina fluorada. Las señales debidas a ambos tipos de átomos de flúor aparecen a campos más bajos que las correspondientes al ligando libre (4-bromotetrafluoropiridina).



Cabe destacar que para la arista **A<sub>2</sub>** se pudieron obtener monocristales adecuados para resolver su estructura cristalina mediante difracción de Rayos-X (**figura 3-5**), por difusión lenta de éter en una solución del compuesto en diclorometano a baja temperatura. Los parámetros de celda son:  $a = 9,708(10)\text{Å}$ ,  $b = 17,287(10)\text{Å}$ ,  $c = 17,724(10)\text{Å}$ ,  $\alpha = 90^\circ$ ,  $\beta = 93,585(10)^\circ$ ,  $\gamma = 90^\circ$  y  $V = 2968,7(4)\text{Å}^3$ . El grupo espacial es  $P2_1/n$  monoclinico. En la **tabla 4** del capítulo de anexos aparecen recogidos detalladamente el resto de los datos cristalográficos así como otros datos de la resolución de la estructura cristalina.



**Figura 3-5:** Estructura cristalina del compuesto **A<sub>2</sub>**

En las **tablas 3-5** y **3-6** aparece recogida una selección de distancias y ángulos de enlace para este compuesto.

Distancias de enlace (Å)	
Au-C1	2,029(9)
Au-C6	2,036(9)
C5-F4	1,347(11)
C7-F5	1,350(11)

**Tabla 3-5:** Principales distancias de enlace para la arista  $A_2$

Ángulos de enlace (°)	
C1-Au-C6	177,1(4)
C2-C1-C5	110,4(9)
C10-C6-C7	114,7(9)
C4-N1-C3	117,5(10)
C8-N2-C9	113,0(10)

**Tabla 3-6:** Principales ángulos de enlace para la arista  $A_2$

La geometría alrededor del átomo de oro es prácticamente lineal, con un ángulo C(1)-Au-C(6) de 177,1(4) Å. Las distancias Au-C ( $d(\text{Au-C}(1)) = 2,029(9)$  Å y  $d(\text{Au-C}(6)) = 2,036(9)$  Å) adoptan valores similares a las de otros compuestos biarílicos de Au(I) descritos en la bibliografía<sup>76,85,92-98</sup>.

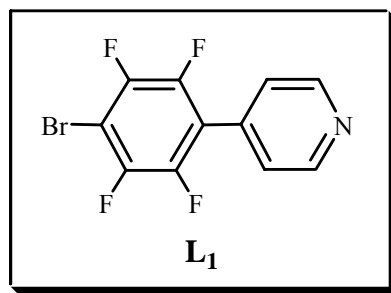
Tal y como se observa en la **figura 3-5**, los dos anillos piridina no se encuentran en el mismo plano sino que forman un ángulo de 19,2(5)°. El valor de este ángulo está próximo a 0° en compuestos similares del tipo  $[\text{C}][\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]$  (donde C es un complejo catiónico de Au(I)<sup>85,93,94</sup>), con la excepción del compuesto  $(\text{NBu}_4)[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]$ <sup>97</sup> en el que es de 81,06°. Esta diferencia podría estar relacionada con la naturaleza de los distintos contraiones y disolventes, y/o por el tipo de empaquetamiento en el cristal. Las distancias entre el átomo de oro y los átomos de flúor más cercanos encontradas en la

estructura cristalina se encuentran en un rango muy delimitado (3,222 Å y 3,238 Å). Ya que estos valores son ligeramente inferiores a la suma de los radios de Van der Waals de los átomos de flúor y de oro (3,30 Å)<sup>76</sup> pueden ser indicativos de la existencia de una ligera interacción Au...F. Se han encontrado distancias similares en el compuesto [Au{2,6-(MeO)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>}(PPh<sub>3</sub>)], donde se han atribuido a interacciones débiles entre el átomo de oro y uno de los grupos metoxi en posición *orto*<sup>98</sup>.

En este caso no se han detectado interacciones intermoleculares Au...Au ya que las distancias d(Au...Au) están comprendidas entre 9,476 y 10,423 Å, valores superiores a 3,5 Å, que es el valor máximo necesario para que se pueda considerar que se establece dicha interacción<sup>99,100</sup>. Este hecho puede estar relacionado con la carga negativa del complejo, que muy posiblemente dificulta la aproximación de los aniones<sup>72</sup> y por la presencia de un contraión voluminoso, (NBu<sub>4</sub><sup>+</sup>), que se intercala entre las unidades arista dentro del cristal.

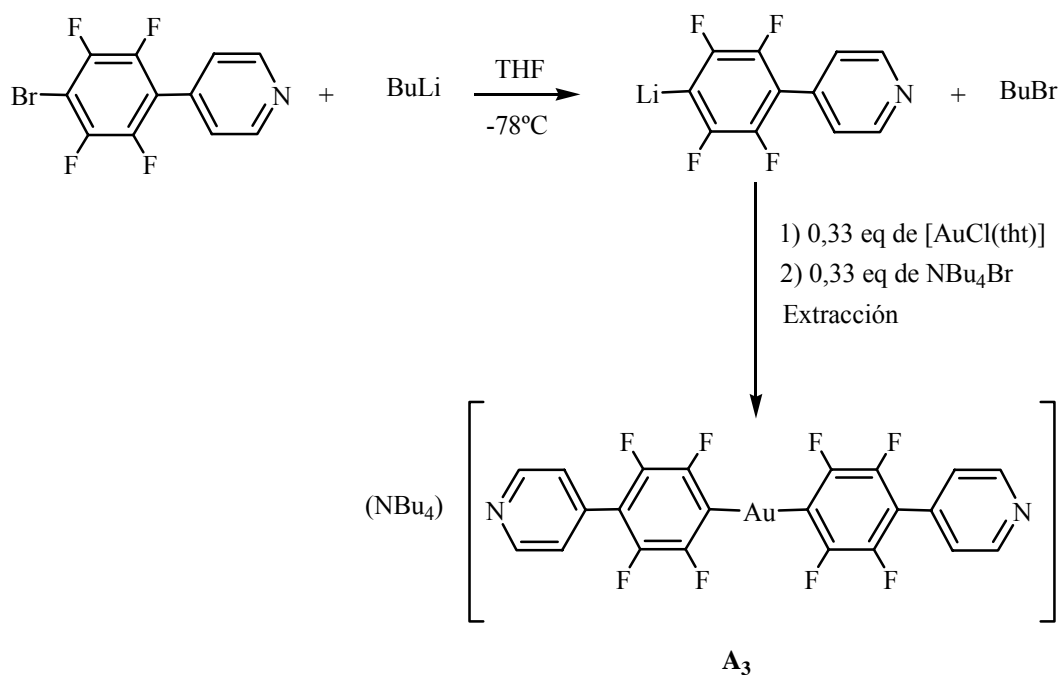
#### 3-2-2-2- Preparación de la arista (NBu<sub>4</sub>)[Au(C<sub>6</sub>F<sub>4</sub>py)<sub>2</sub>] (A<sub>3</sub>)

A pesar de haber sintetizado con éxito la arista de Au(I) (NBu<sub>4</sub>)[Au(C<sub>5</sub>F<sub>4</sub>N)<sub>2</sub>] (A<sub>2</sub>), su utilización en la construcción de cuadrados no dió los resultados deseados debido a la poca basicidad del átomo de nitrógeno de la piridina fluorada. Por ello, se pensó en utilizar un ligando biarílico formado por un anillo fluorado que tuviera situados en posición *para*, un átomo de bromo (susceptible de formar un compuesto organolítico que posteriormente daría lugar a un enlace Au-C), y un grupo piridina. Este nuevo ligando (L<sub>1</sub>) se muestra en la **figura 3-6**, y su síntesis y caracterización se encuentran en el capítulo 2 y la parte experimental de esta memoria.



**Figura 3-6:** Ligando diseñado para la síntesis de la arista de Au(I) tipo [AuR<sub>2</sub>],  
R = -C<sub>6</sub>F<sub>4</sub>py.

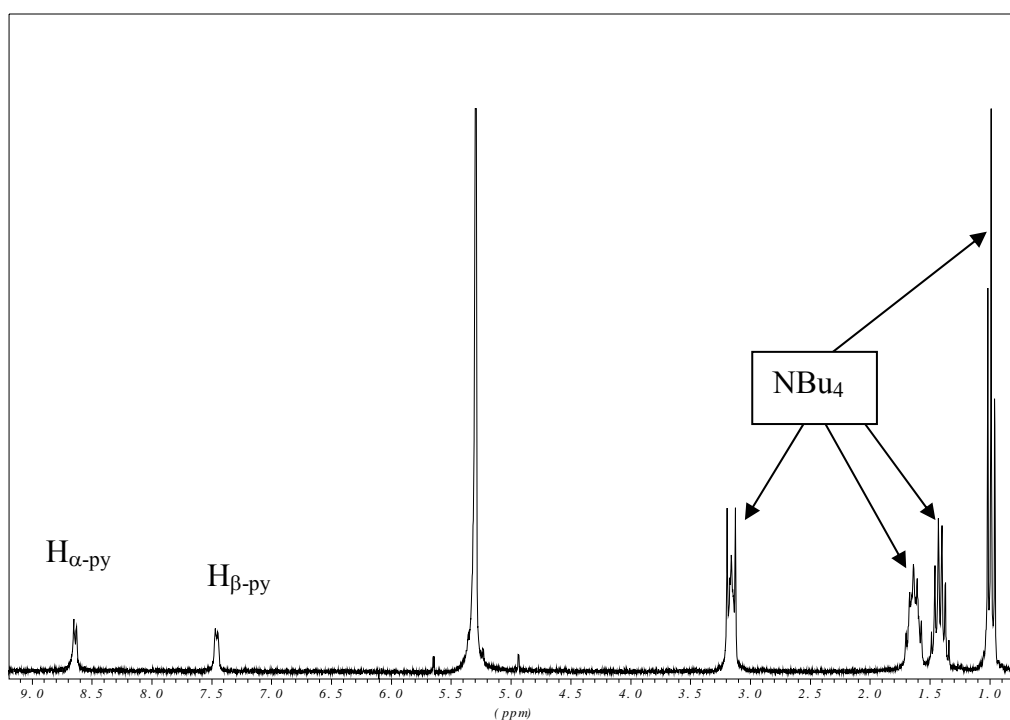
Así, se pudo sintetizar una nueva arista más larga (**esquema 3-16**), siguiendo el mismo método ya descrito para la obtención de la arista **A<sub>2</sub>** (página 63)<sup>80,77,81</sup>.



**Esquema 3-16:** Reacción de obtención de la arista **A<sub>3</sub>**

El espectro de IR para el compuesto **A**<sub>3</sub>, muestra una banda intensa a 946 cm<sup>-1</sup> debida al catión y otras bandas también intensas a 1600, 1443, 826 cm<sup>-1</sup> atribuibles a los grupos C<sub>6</sub>F<sub>4</sub>.

El espectro de RMN de <sup>19</sup>F muestra las señales correspondientes a dos tipos de átomos de flúor diferentes de los anillos fluorados desplazadas a campos bajos respecto al ligando libre. La **figura 3-7** muestra el espectro de RMN de <sup>1</sup>H de la arista **A**<sub>3</sub>, donde se ven las dos señales diferentes que corresponden a los dos tipos de protones del anillo piridina, y las señales correspondientes al contraión NBu<sub>4</sub>.



**Figura 3-7:** Espectro de RMN de <sup>1</sup>H de la arista (NBu<sub>4</sub>)[Au(C<sub>6</sub>F<sub>4</sub>py)<sub>2</sub>] (**A**<sub>3</sub>) en CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.

Cabe destacar que la espectrometría de masas (FAB en el modo negativo) ha sido muy eficaz para confirmar la formación de las aristas aniónicas (**A**<sub>2</sub> y **A**<sub>3</sub>), ya que los espectros muestran una única señal, que corresponde al pico molecular del compuesto.

3-2-2-3-Intentos de formación de cuadrados moleculares a partir de la arista de oro  $A_2$

Una vez sintetizadas las aristas organometálicas de oro se ensayó su utilización en la síntesis de polígonos moleculares formados por dos metales diferentes.

Se han descrito algunos cuadrados moleculares constituidos por dos átomos metálicos diferentes. Estos se encuentran en el centro de la arista (hierro, paladio o platino) o formando parte de la esquina (renio, paladio o platino)<sup>101-105</sup> pero en ningún caso se han utilizado compuestos de oro en reacciones de autoensamblaje.

Los primeros estudios de autoensamblaje se realizaron utilizando como arista, el compuesto de oro  $(NBu_4)[Au(C_5F_4N)_2]$  ( $A_2$ ).

El intento de reacción entre  $A_2$  y los complejos esquina  $[Pt(dppp)(H_2O)_2](OTf)_2$  ( $E_1$ ) o  $[Pd(dppf)(H_2O)_2](OTf)_2$  ( $E_4$ ) se llevó a cabo en  $CH_2Cl_2$  a varias temperaturas y tiempos de reacción. Sin embargo, de acuerdo con los espectros de RMN de  $^{31}P$  y de  $^{19}F$  de las mezclas reaccionantes, sólo se consiguieron obtener mezclas de compuestos de platino o paladio que contenían átomos de fósforo y de flúor pero que no pudieron ser identificados. Por otra parte, con la esquina  $[Pd(dppp)(H_2O)_2](OTf)_2$  ( $E_2$ ) sólo se obtuvo un sólido insoluble que podría corresponder a posibles polímeros u oligómeros que no se pudieron caracterizar.

El hecho de que el ligando tetrafluoropiridina no substituya al ligando acuo en los complejos esquina de Pd y Pt se puede justificar si se tiene en cuenta que la presencia de 4 átomos de flúor provoca una disminución drástica en la basicidad del átomo de nitrógeno piridínico. Una confirmación de este hecho se obtuvo al hacer reaccionar el complejo  $[Pt(dppp)(H_2O)_2](OTf)_2$  ( $E_1$ ) con un exceso del ligando 4-bromotetrafluoropiridina en  $CH_2Cl_2$ . En estas condiciones, sólo se consiguió identificar por RMN de  $^{31}P$  el producto de partida de Pt(II) inalterado.

Dado que la arista  $A_2$  no funcionaba adecuadamente en las reacciones de sustitución debido a su poca basicidad, se pensó en utilizarla en reacciones donde las posiciones vacantes de la esquina se generaran térmicamente.

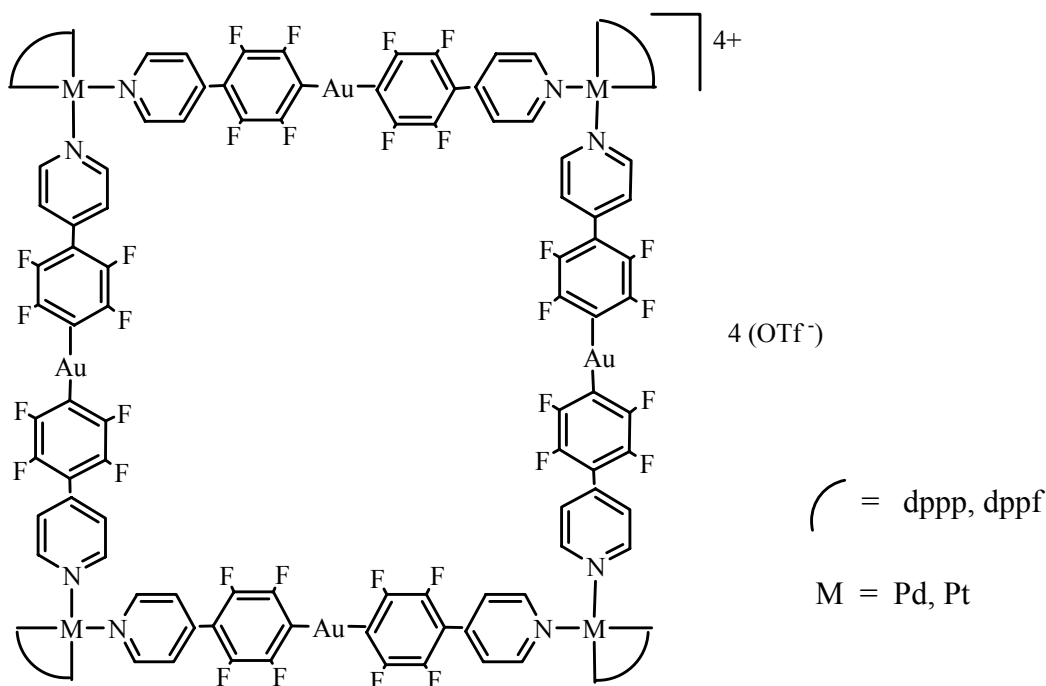
Así, se hizo reaccionar  $A_2$  con  $[ReCl(CO)_5]$  en THF/tolueno (1:1) y a reflujo, durante toda la noche. Aunque el espectro de IR de la solución de reacción mostró

cuatro nuevas bandas en la zona de carbonilos ( $2023, 2006, 1900, 1780 \text{ cm}^{-1}$ ) el espectro de RMN de  $^{19}\text{F}$  mostró muchas señales correspondientes a una mezcla de productos que no se pudieron separar ni identificar.

3-2-2-4- Intentos de formación de cuadrados moleculares a partir de la arista de oro  $\mathbf{A}_3$

Dados los resultados negativos ofrecidos por la arista  $(\text{NBu}_4)[\text{Au}(\text{C}_5\text{F}_4\text{N})_2]$  ( $\mathbf{A}_2$ ) en procesos de autoensamblaje, se pasó al estudio de la arista  $\mathbf{A}_3$ , que posee unas propiedades más donadoras debido a la separación del anillo piridina del anillo fluorado.

Así, se realizaron varios intentos con el objetivo de obtener los cuadrados moleculares bimetalícos, que se muestran en el **esquema 3-17**.



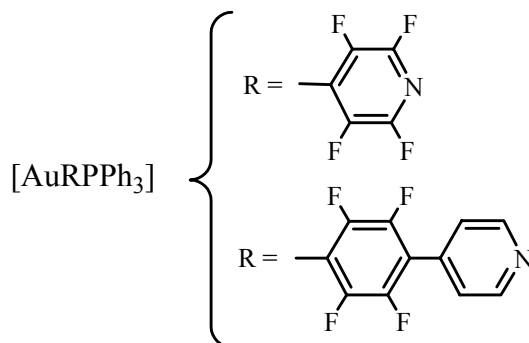
**Esquema 3-17:** Potenciales cuadrados moleculares a partir de la arista  $\mathbf{A}_3$ .

La reacción de autoensamblaje entre esta arista y el complejo esquina  $[\text{Pt}(\text{dppp})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{OTf})_2$  (**E<sub>1</sub>**) se llevó a cabo en nitrometano, y a temperatura ambiente. Desde el primer momento, se observó la formación de un sólido en suspensión. El espectro de RMN de  $^{31}\text{P}$  no presentó ninguna señal de fósforo, lo que indicó que todo el Pt había precipitado. Una vez filtrado, el sólido obtenido resultó ser insoluble en todos los disolventes orgánicos comúnmente utilizados, hecho indicativo de la formación de un polímero u oligómero. Cambios en el disolvente (diclorometano, acetona) y/o en la temperatura de reacción no proporcionaron mejores resultados. Asimismo, la utilización de otras esquinas tales como  $[\text{Pd}(\text{dppp})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{OTf})_2$  (**E<sub>2</sub>**)  $[\text{Pt}(\text{dppf})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{OTf})_2$  (**E<sub>3</sub>**),  $[\text{Pd}(\text{dppf})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{OTf})_2$  (**E<sub>4</sub>**),  $[\text{Pd}(2,2'\text{-bpy})(\text{NO}_3)_2]$  o  $[\text{Re}(\text{OTf})(2,2'\text{-bpy})(\text{CO})_3]$  condujo invariablemente a la obtención de productos insolubles que no se pudieron caracterizar.

### 3-3- SÍNTESIS DE METALOLIGANDOS NEUTROS DE Au DEL TIPO $[\text{AuRL}]$

(**A<sub>4</sub>**, **A<sub>5</sub>**)

Ya que en las reacciones de autoensamblaje, las aristas aniónicas preparadas (**A<sub>2</sub>**, **A<sub>3</sub>**) no dieron los resultados esperados, se pensó en sintetizar nuevos complejos organometálicos neutros de Au(I) del tipo  $[\text{AuRPPH}_3]$ , que tuvieran un ligando trifenilfosfina además del grupo R (**esquema 3-18**) utilizado para la síntesis de las aristas aniónicas. Se pretendía estudiar la capacidad coordinativa del átomo de nitrógeno frente a las esquinas de Pt y Pd, es decir, la capacidad de estos compuestos para actuar como metaloligandos.

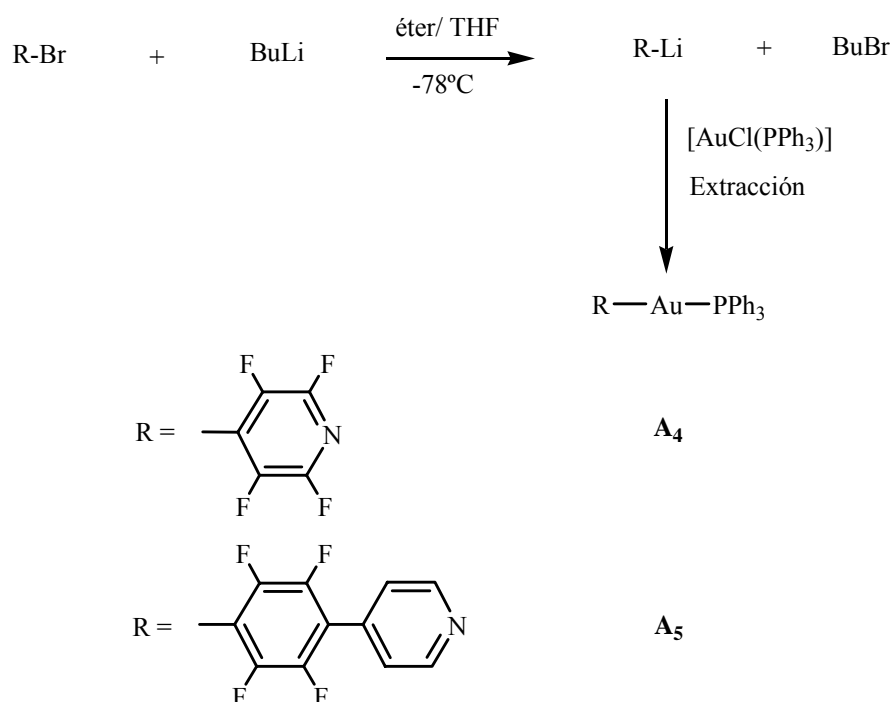


**Esquema 3-18:** Metaloligandos de Au(I) del tipo  $[\text{AuRPPH}_3]$



Se eligió la PPh<sub>3</sub> como ligando, ya que es muy conocido su papel estabilizador en los compuestos arílicos de Au(I)<sup>84,77,106</sup>, debido en parte a la retrodonación (d→d)π en el enlace Au-P.

Estos compuestos se prepararon por reacción del [AuCl(PPh<sub>3</sub>)] con el derivado organolítico del ligando de manera análoga a compuestos similares descritos en la bibliografía<sup>107,67,84,108,90,77</sup>. El proceso se encuentra representado en el **esquema 3-19**.



**Esquema 3-19:** Reacción de obtención de los metaloligandos de Au(I) **A<sub>4</sub>** y **A<sub>5</sub>**.

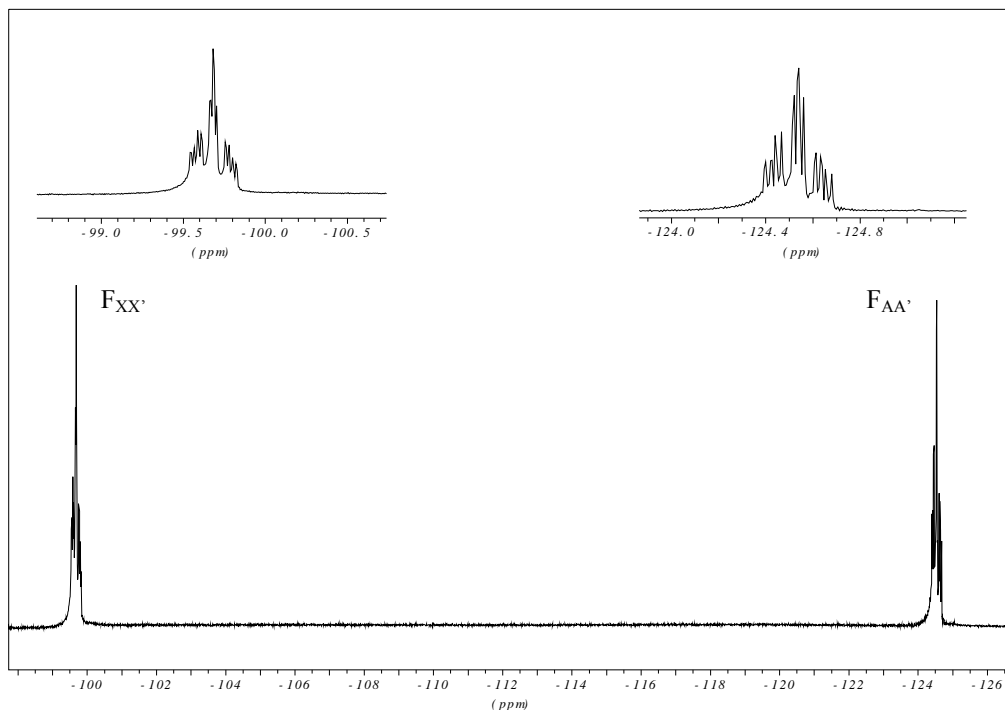
El derivado lítico RLi se preparó en éter para el ligando 4-bromotetrafluoropiridina y en THF para el ligando 4-(4-bromotetrafluorofenil)piridina (**L<sub>1</sub>**) a -78°C. A continuación, se añadió [AuCl(PPh<sub>3</sub>)] sólido a la misma temperatura y se dejó que la solución alcanzara lentamente la temperatura ambiente después de lo cual se procedió a hidrolizar, secar sobre MgSO<sub>4</sub> y filtrar. Al concentrar la solución se obtuvieron los productos deseados. Todos los complejos obtenidos son cristalinos y se obtienen con rendimientos moderados (60% aproximadamente), similares a los descritos para complejos análogos en la bibliografía<sup>77</sup>.

Los productos se han caracterizado por espectroscopia de IR, RMN, espectrometría de masas y análisis elemental.

En los espectros de IR registrados se observan las bandas que corresponden al ligando PPh<sub>3</sub> (1100, 745, 690, 539 cm<sup>-1</sup>(**A**<sub>4</sub>)), (1101, 746, 690, 535 cm<sup>-1</sup>(**A**<sub>5</sub>)) y otras bandas que corresponden al ligando R (1620, 1446, 1201, 920, 827 cm<sup>-1</sup>(C<sub>5</sub>F<sub>4</sub>N, **A**<sub>4</sub>), 1429, 943, 826 cm<sup>-1</sup>(C<sub>6</sub>F<sub>4</sub>, **A**<sub>5</sub>)).

Los espectros de masas (FAB en el modo positivo) muestran la señal que corresponde al pico molecular del complejo protonado (**[A**<sub>4</sub>.H]<sup>+</sup>, **[A**<sub>5</sub>.H]<sup>+</sup>), lo cual confirma la formación de los compuestos.

El espectro de RMN de <sup>19</sup>F del compuesto **A**<sub>4</sub> muestra las señales correspondientes a los dos tipos de átomos de flúor de la piridina fluorada. Nuevamente, los desplazamientos de los átomos de flúor, se ven afectados por la formación del enlace Au-R, y se encuentran desplazados a campos bajos respecto al derivado bromado (**figura 3-8**).

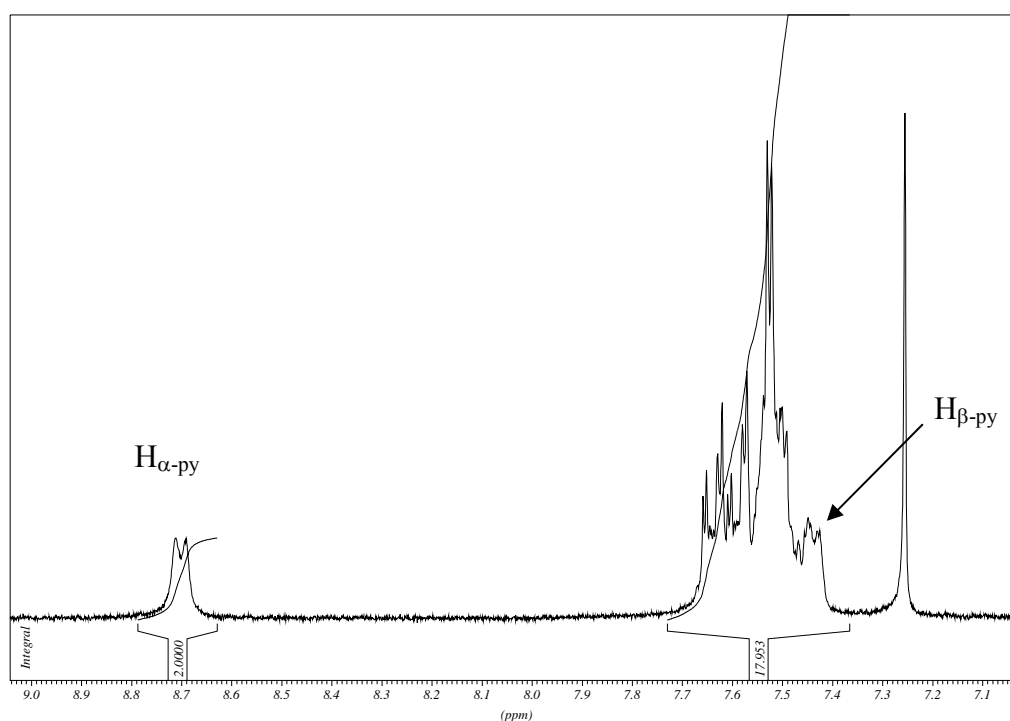


**Figura 3-8:** Espectro de RMN de <sup>19</sup>F del metaloligando **A**<sub>4</sub> en CDCl<sub>3</sub>.

El espectro de RMN de  $^{31}\text{P}$  de **A<sub>4</sub>** en  $\text{CDCl}_3$  muestra un triplete a 37,5 ppm ( $^4J_{\text{P-F}} = 7,0$  Hz) debido al acoplamiento del fósforo con los átomos de flúor más cercanos.

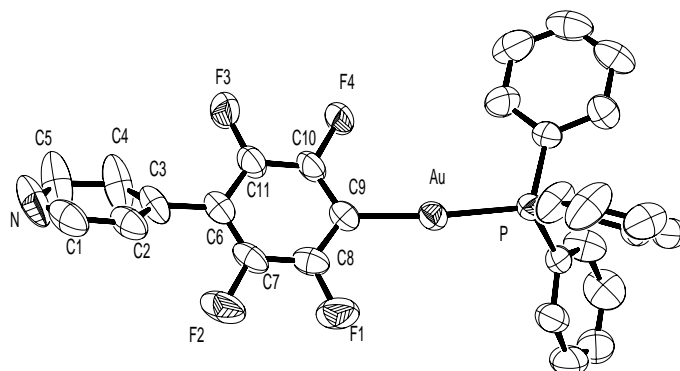
El espectro de RMN de  $^1\text{H}$  del compuesto **A<sub>5</sub>** presenta las señales correspondientes a los dos tipos de protones de la piridina y también señales que corresponden a los grupos fenilo de la  $\text{PPh}_3$  (**figura 3-9**).

El espectro de RMN de  $^{31}\text{P}$  del compuesto **A<sub>5</sub>** presenta un triplete a 37,9 ppm con una constante de acoplamiento  $^4J_{\text{P-F}} = 7,8$  Hz debida al acoplamiento con los átomos de flúor más cercanos al metal.



**Figura 3-9:** Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  del metaloligando **A<sub>5</sub>** en  $\text{CDCl}_3$ .

Se han obtenido monocristales del compuesto **A<sub>5</sub>** para resolver su estructura cristalina mediante Rayos-X (**figura 3-10**). Los parámetros de la celda son  $a = 13,4380$  (10) Å,  $b = 18,4960$  (10) Å,  $c = 20,214$  (10) Å,  $\alpha = 90^\circ$ ,  $\beta = 90^\circ$ ,  $\gamma = 90^\circ$  y  $V = 5024(3)$  Å<sup>3</sup>. El grupo espacial es Pbcn, ortorrómbico.



**Figura 3-10:** Estructura cristalina del compuesto **A<sub>5</sub>**

En las **tablas 3-7** y **3-8**, se recogen los valores de las principales distancias y ángulos de enlace del compuesto **A<sub>5</sub>**.

Distancias de enlace (Å)	
Au-C9	2,044(4)
Au-P	2,2860(11)
C3-C6	1,487(6)
F1-C8	1,355(5)
F4-C10	1,350(4)

**Tabla 3-7:** Principales distancias de enlace para el metaloligando **A<sub>5</sub>**.

Ángulos de enlace (°)	
C9-Au-P	174,71(12)
C8-C9-C10	111,7(4)
Au-C9-C10	120,7(3)
Au-C9-C8	127,6(4)

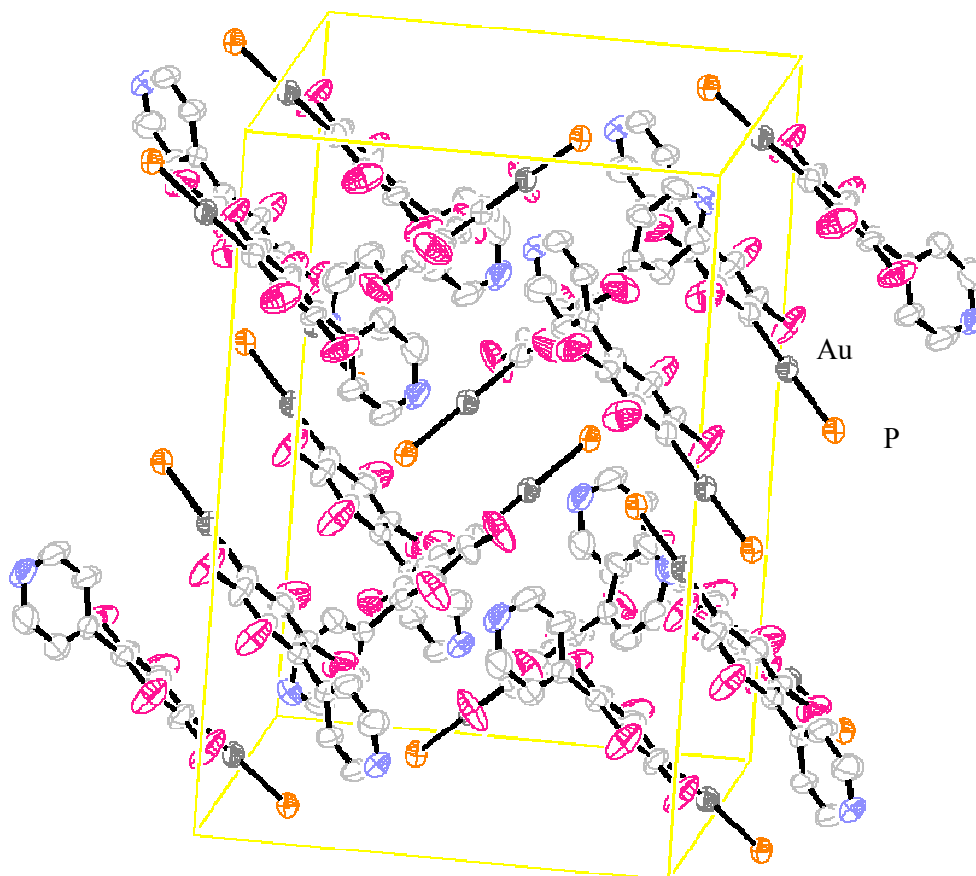
**Tabla 3-8:** Principales ángulos de enlace para el metaloligando **A<sub>5</sub>**

El átomo de oro muestra una coordinación lineal donde el ángulo C9-Au-P es 174,71(12)°, próximo al valor encontrado para el compuesto análogo [Au(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)(PPh<sub>3</sub>)] (178°)<sup>109</sup>. Las distancias Au-F1 y Au-F4 son 3,289 Å y 3,086 Å respectivamente, algo inferiores a la suma de los radios de Van der Waals del Au(I) y de F (3,30 Å)<sup>76</sup>. Probablemente, el establecimiento de una débil interacción Au...F4 implica que el ángulo Au-C9-C10 (120,72°) sea significativamente menor que el ángulo Au-C9-C8 (127,61°). Un efecto similar se ha detectado en la estructura de [Au{2,6-(MeO)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>}PPh<sub>3</sub>] donde uno de los dos oxígenos en *orto* interacciona con el Au y la distancia Au-O es de 2,961(4) Å, mientras el segundo oxígeno se encuentra a 3,231(4) Å y como consecuencia de ello el ángulo C-Au-P disminuye 7° respecto a la linealidad<sup>98</sup>.

En la **figura 3-10**, se observa que el anillo de la piridina y el anillo fluorado no se encuentran en el mismo plano, siendo el ángulo entre los planos formados por cada uno de los anillos de 50,9(3)°, valor algo inferior al del ángulo encontrado entre los mismos planos en la estructura del ligando **L<sub>1</sub>** (58,6(2)°).

Las distancias Au-C ( $d(\text{Au-C}(9)) = 2,044(4) \text{ \AA}$ ) y también la distancia Au-P ( $d(\text{Au-P}) = 2,2860(11) \text{ \AA}$ ) son comparables a las descritas en la bibliografía para complejos similares<sup>108,107,83,90</sup>. No se han detectado interacciones intermoleculares Au...Au, de manera análoga a lo que ocurre en los complejos [AuPh(PPh<sub>3</sub>)]<sup>108</sup>, [Au(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)PPh<sub>3</sub>]<sup>109</sup> y [Au(C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(OMe)<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)]<sup>98</sup>. Este hecho se puede explicar si se tiene en cuenta la disposición de las moléculas dentro de la celda (**figura 3-11**), donde se

observa que están dispuestas de forma paralela pero de tal manera que los anillos aromáticos de la  $\text{PPh}_3$  se sitúan lo más alejados posible del grupo  $\text{R} = \text{C}_6\text{F}_4\text{py}$  de las otras moléculas, minimizando el impedimento estérico.



**Figura 3-11:** Empaquetamiento cristalino y celda unidad del compuesto  $\text{A}_5$  (grupos fenilo omitidos)

**3-3-1- Reacciones de los metaloligandos  $A_4$  y  $A_5$  con los complejos  $[M(\text{difos})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{OTf})_2$  ( $M = \text{Pt}, \text{Pd}$ ; difos = dppp, dppf).**

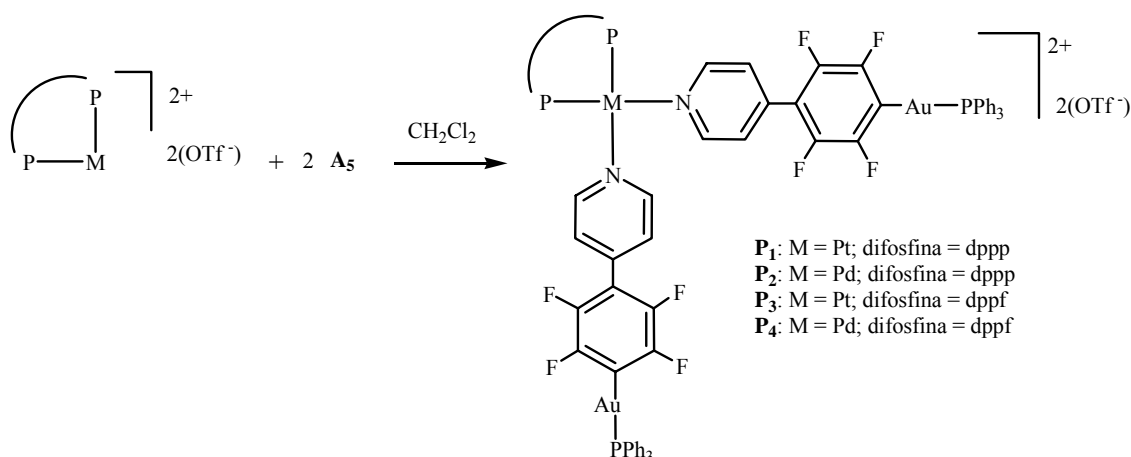
3-3-1-1- Ensayos con el metaloligando  $A_4$

La reacción del metaloligando neutro  $[\text{Au}(\text{C}_5\text{F}_4\text{N})(\text{PPh}_3)]$  ( $A_4$ ) con las esquinas del tipo  $[M(\text{difos})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{OTf})_2$  ( $M = \text{Pt}, \text{Pd}$ ; difos = dppp, dppf) no condujo al producto resultante de la coordinación del nitrógeno al centro metálico, ya que los espectros de RMN de  $^{31}\text{P}$  de las soluciones reaccionantes mostraron las señales correspondientes a los productos de partida inalterados.

Este resultado confirmó la ya observada insuficiente basicidad del átomo de nitrógeno de la piridina fluorada para su participación en procesos de autoensamblaje.

3-3-1-2- Ensayos con el metaloligando  $A_5$

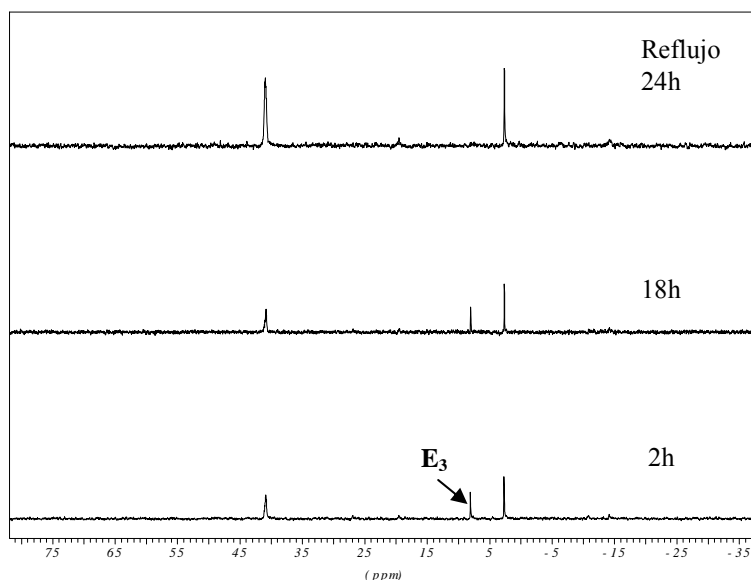
A pesar de los resultados negativos obtenidos con  $A_4$ , las reacciones del metaloligando  $A_5$  con las esquinas  $E_1$ ,  $E_2$ ,  $E_3$  y  $E_4$  condujeron a la formación de los productos trinucleares que se muestran en el **esquema 3-20**.



**Esquema 3-20:** Reacción de obtención de los compuestos  $P_1$ ,  $P_2$ ,  $P_3$  y  $P_4$ .

Los productos trinucleares (**P<sub>1</sub>**, **P<sub>2</sub>** y **P<sub>4</sub>**) se prepararon mediante la reacción de los compuestos (**E<sub>1</sub>**, **E<sub>2</sub>** y **E<sub>4</sub>**) con dos equivalentes de **A<sub>5</sub>**, utilizando CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> como disolvente y a temperatura ambiente. Después de una hora de agitación constante, el metaloligando neutro pasa a formar parte de la esfera de coordinación del metal mediante la sustitución de los dos ligandos acuo unidos al átomo metálico.

Para la reacción de obtención del derivado de platino [Pt(dppf){(pyC<sub>6</sub>F<sub>4</sub>)AuPPh<sub>3</sub>}<sub>2</sub>](OTf)<sub>2</sub> (**P<sub>3</sub>**), fue necesario mantener la solución de reacción a reflujo durante 24h, ya que el espectro de RMN de <sup>31</sup>P de control de la solución de reacción indicó que la conversión no era total hasta pasadas 24 h de reflujo (**figura 3-12**).



**Figura 3-12:** Espectros de RMN de <sup>31</sup>P de control de la reacción de obtención del compuesto **P<sub>3</sub>**

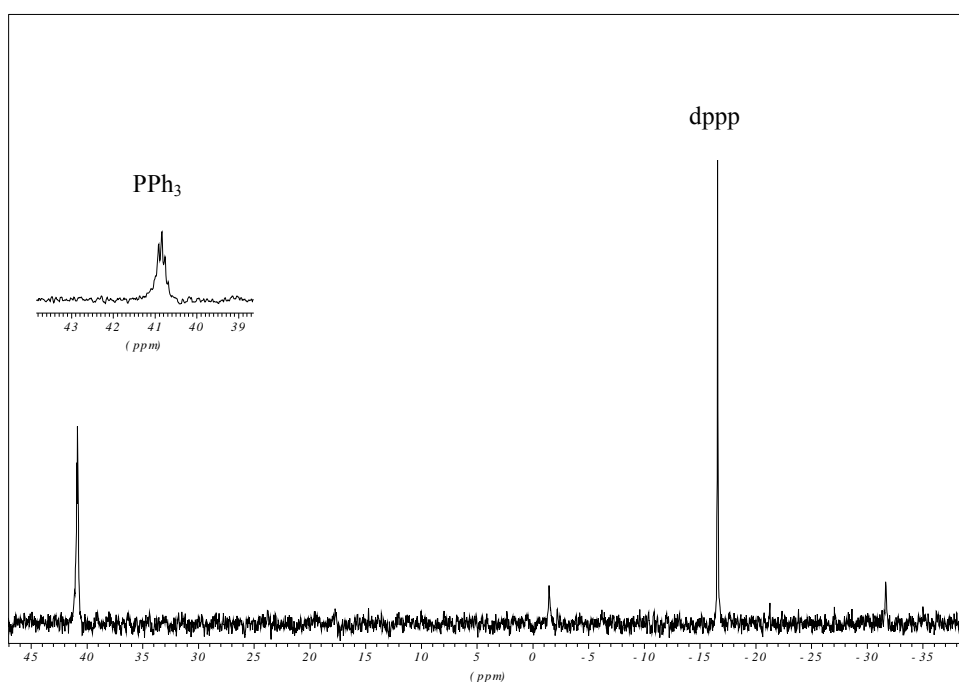
Los compuestos (**P<sub>1</sub>-P<sub>4</sub>**) se han caracterizado mediante los métodos habituales: IR, RMN de <sup>31</sup>P, <sup>1</sup>H y <sup>19</sup>F, espectrometría de masas (FAB(+)) y análisis elemental.

Los espectros de RMN de <sup>31</sup>P muestran dos señales que corresponden a los dos tipos de átomos de fósforo de la molécula (dppp o dppf y PPh<sub>3</sub>).



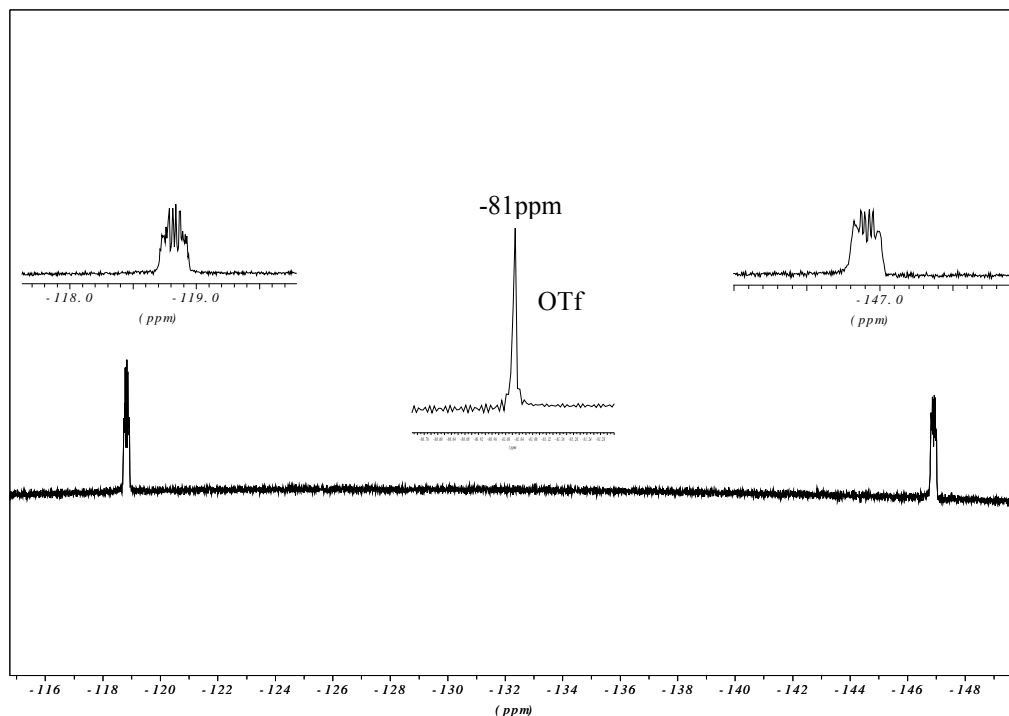
De forma general, los desplazamientos químicos en RMN de  $^{31}\text{P}$  para los átomos de fósforo unidos al Pt o al Pd siguen la misma tendencia que en otros compuestos donde se forma un enlace M-N ( $\text{M} = \text{Pt}, \text{Pd}$ ), de manera que se ven desplazados a campos altos respecto a la señal que corresponde a la esquina de partida ( $\mathbf{E}_1, \mathbf{E}_2, \mathbf{E}_3$  y  $\mathbf{E}_4$ )<sup>53,54</sup>.

El desplazamiento de la señal de fósforo de la  $\text{PPh}_3$ , no se ve afectado por la formación del enlace M-N, ya que se encuentra bastante lejos, y aparece como un triplete debido al acoplamiento con los dos átomos de flúor más cercanos al átomo de Au (**figura 3-13**).



**Figura 3-13:** Espectro de RMN de  $^{31}\text{P}$  del compuesto  $\mathbf{P}_1$  en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .

También en los espectros de RMN de  $^{19}\text{F}$ , se confirma la geometría propuesta, ya que se ven los dos tipos diferentes de átomos de flúor y la señal del contraión triflato ( $\text{OTf}^-$ ) (**figura 3-14**).



**Figura 3-14:** Espectro de RMN de  $^{19}\text{F}$  del compuesto  $\mathbf{P}_2$  en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$

Estos resultados confirman que la basicidad del átomo de nitrógeno del grupo piridina del ligando biarílico  $\mathbf{L}_1$  es suficiente para coordinarse con centros metálicos tales como el paladio o el platino. La razón por la que la arista aniónica  $(\text{NBu}_4)[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_4\text{py})_2]$  ( $\mathbf{A}_3$ ) no conduce a la formación de los polígonos deseados mediante reacciones de autoensamblaje es todavía incierta, pero podría estar relacionada con la mayor estabilidad termodinámica de estructuras de tipo oligomérico o polimérico frente a la formación de metalomacrociclos discretos, preferidos por otra parte cuando se utilizan aristas puramente orgánicas.

Todos estos resultados sugieren que como alternativa a estas aristas se podrían sintetizar en un futuro compuestos neutros binucleares de Au(I) del tipo R-Au-L-Au-R, con R =  $\text{C}_6\text{F}_4\text{py}$  y L = difosfina, que probablemente no serían difíciles de obtener si consideramos que existen muchos complejos binucleares de Au(I) neutros y estables<sup>78,82,77,67</sup>. Por otra parte, la obtención de estos nuevos metaloligandos de Au(I) abre una vía para la síntesis de nuevos complejos heterometálicos capaces de incorporar metales diferentes al Pt y al Pd.

### 3-4-BIBLIOGRAFÍA

- 1- T. J. Colacot, R. J., Jr. Fair, W. J. Boyko, *Phosphorus, Sulfur and Silicon and the Related Elements*, Taylor & Francis, Massachusetts, **1999**, p.144.
- 2- B. L. Edelbach, D. A. Vicic, R. J. Lachicotte, W. D. Jones, *Organometallics*, **1998**, 17, 4784.
- 3- W. Chen, S. Shimada, M. Tanaka, *Science*, **2002**, 295, 308
- 4- B. L. Edelbach, R. J. Lachicotte, W. D. Jones, *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, 120, 2843.
- 5- M. Weishaupl, W. Weigand, K. Polborn, Private Communication.
- 6- A. Miedaner, D. L. Dubois, C. J. Curtis, R. C. Haltiwanger, *Organometallics*, **1993**, 12, 299.
- 7- C. A. Jaska, H. Dorn, A. J. Lough, I. Manners, *Chem. -Eur. J.*, **2003**, 9, 271.
- 8- W. V. Konze, B. L. Scott, G. J. Kubas, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, 124, 12550.
- 9- S. Paavola, F. Teixidor, C. Viñas, R. Kivekas, *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.*, **2002**, 58, m237.
- 10- R. A. Findeis, L. H. Gade, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2002**, 3952.
- 11- H.-P. Klein, U. Thewalt, H. Zettlmeissi, H. A. Brune, *Z. Naturforsch., Teil B*, **1981**, 36, 1125.
- 12- A. J. Carty, S. E. Jacobson, N. J. Taylor, P. C. Chieh, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1976**, 1375.
- 13- L. Dahlenburg, C. Beker, J. Hock, S. Mertel, *J. Organomet. Chem.*, **1998**, 564, 155.
- 14- C. Ganter, A. G. Orpen, P. Bergamini, E. Costa, *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.*, **1994**, 50, 507.
- 15- D. H. Farrar, G. Ferguson, *J. Crystallogr. Spectrosc. Res.*, **1982**, 12, 465.
- 16- M. Harada, Y. Kai, N. Yasuoka, N. Kasai, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1979**, 52, 390.
- 17- G. Bracher, D. M. Grove, L. M. Venanzi, F. Bachechi, P. Mura, L. Zambonelli, *Helv. Chim. Acta*, **1980**, 63, 2519.
- 18- M. Harada, Y. Kai, N. Yasuoka, N. Kasai, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1976**, 49, 3472.
- 19- D. A. Clemente, G. Pilloni, B. Corain, B. Longazo, M. Tiripicchio Camellini, *Inorg. Chim. Acta*, **1986**, 115, L9.

- 20- Y. Yamamoto, Y. Fukui, K. Matsubara, H. Takeshima, F. Miyauchi, T. Tanase, G. Yamamoto, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2001**, 1773.
- 21- P. Hofmann, H. Heiss, G. Muller, *Z. Naturforsch., Teil B*, **1987**, 42, 395.
- 22- G. B. Robertson, W. A. Wickramasinghe, *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.*, **1987**, 43, 1694.
- 23- W. Oberhauser, C. Bachmann, T. Stampfl, R. Haid, C. Langes, A. Rieder, P. Bruggeller, *Inorg. Chim. Acta*, **1998**, 274, 143.
- 24- J. M. Martin-Alvarez, F. Hampel, A. M. Arif, J. A. Gladysz, *Organometallics*, **1999**, 18, 955.
- 25- P. J. Stang, D. H. Cao, G. T. Poulter, A. M. Arif, *Organometallics*, **1995**, 14, 1110.
- 26- P. J. Stang, B. Olenyuk, J. Fan, A. M. Arif, *Organometallics*, **1996**, 230, 171.
- 27- P. Dierkes, P. W. N. M. Van Leguen, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1999**, 1519.
- 28- A. G. Avent, R. B. Bedford, P. A. Chaloner, S. Z. Dewa, P. B. Hitchcock, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1994**, 4633.
- 29- S. Fallis, G. K. Anderson, N. P. Rath, *Organometallics*, **1991**, 10, 3180.
- 30- O. V. Gusev, A. M. Kalsin, M. G. Peterleitner, P. V. Petrovskii, K. A. Lyssenko, N. G. Akhmedov, C. Bianchini, A. Meli, W. Oberhauser, *Organometallics*, **2002**, 21, 3637.
- 31- T. G. Appleton, M. A. Bennett, I. B. Tomkins, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1976**, 439.
- 32- C. A. McAuliffe, W. Levason, *Phosphine, Arsine and Stibine complexes of the Transition Elements*, Elsevier, Amsterdam, **1979**, p. 291.
- 33- M. Fujita, S. Nagao, K. Ogura, *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, 117, 1649.
- 34- F. Würthner, C. C. You, C. R. Saha-Möller, *Chem. Soc. Rev.*, **2004**, 33, 133.
- 35- M. Fujita, S. Nagao, M. Iida, K. Ogata, K. Ogura, *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, 115, 1574.
- 36- M. Fujita, K. Ogura, *Coord. Chem. Rev.*, **1996**, 148, 249.
- 37- T. Kusukawa, M. Fujita, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1998**, 37, 3142.
- 38- M. Fujita, J. Yazaki, K. Ogura, *Tetrahedron Letters*, **1991**, 32, 5592.

- 39- M. Fujita, K. Umemoto, M. Yoshizawa, N. Fujita, T. Kusukawa, K. Biradha, *Chem. Commun.*, **2001**, 509.
- 40- N. Fujita, K. Biradha, M. Fujita, S. Sakamoto, K. Yamaguchi, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **2001**, 40, 1718.
- 41- J. P. Bourgeois, M. Fujita, M. Kawano, S. Sakamoto, K. Yamaguchi, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, 125, 9260.
- 42- J. A. Whiteford, C. V. Lu, P. Stang, *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, 119, 2524.
- 43- P. J. Stang, J. A. Whiteford, *Organometallics*, **1994**, 13, 3776.
- 44- R. Gross, W. Kain, *J. Organomet. Chem.*, **1987**, 333, 347.
- 45- R. Gross, W. Kain, *J. Organomet. Chem.*, **1985**, 292, 21.
- 46- M. G. Mellace, F. Fagalde, N. E. Nestor, *Polyhedron*, **2003**, 22, 369.
- 47- J. Cámpora, J. A. López, P. Palma, D. del Rio, E. Carmona, P. Valerga, C. Graiff, A. Tiripicchio, *Inorg. Chem.*, **2001**, 40, 4116.
- 48- J. A. Bessire, R. B. Whittlesey, A. R. Holwerda, *Inorg. Chem.*, **1995**, 34, 622.
- 49- L. M. Scolaro, A. Mazzaglia, A. Romero, M. R. Plutino, M. Castriciano, R. Romeo, *Inorg. Chim. Acta*, **2002**, 330, 189.
- 50- T. Yamaguchi, A. Shibata, T. Ito, *Chem. -Eur. J.*, **2001**, 7, 5409.
- 51- B. Pitteri, G. Marangoni, L. Cattalini, F. Visentin, V. Bertolasi, P. Gilli, *Polyhedron*, **2001**, 20, 869.
- 52- L. Rodríguez, Tesis doctoral: Metal·locicles Poligonals i Clusters metàl·lics, capítol 3, Universitat de Barcelona, **2003**.
- 53- M. Ferrer, M. Mounir, O. Rossell, E. Ruiz, M. A. Maestro, *Inorg. Chem.*, **2003**, 42, 5890.
- 54- M. Ferrer, L. Rodríguez, O. Rossell, *J. Organomet. Chem.*, **2003**, 681, 158.
- 55- P. Stang, D. H. Cao, S. Saito, A. M. Arif, *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, 117, 6273.
- 56- a) F. H. Allen, A. Pidcock, *J. Chem. Soc. (A)*, **1968**, 2700. b) F. H. Allen, S. N. Sze, *J. Chem. Soc. (A)*, **1971**, 2054.
- 57- A. Yamamoto, *Organotransition Metal Chemistry, Fundamental Concepts and Applications*, Wiley Interscience, New York, **1986**, p.180.
- 58- J. M. Brown, J. J. Pérez-Torrente, *Organometallics*, **1995**, 14, 1195.
- 59- R. G. Peters, S. White, D. M. Roddick, *Organometallics*, **1998**, 17, 4493.

- 60- R. Usón, J. Forniés, P. Espinet, R. Navarro, C. Fortuño, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1987**, 2077.
- 61- J. C. Thomas, J. C. Peters, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, 125, 8870.
- 62- S. Komiya, M. Ikuine, N. Komine, M. Hirano, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **2003**, 76, 183.
- 63- J. Forniés, A. García, J. Gómez, E. Lalinde, M. T. Moreno, *Organometallics*, **2002**, 21, 3733.
- 64- G. K. Barlow, J. D. Boyle, N. A. Cooley, T. Ghaffar, D. F. Wass, *Organometallics*, **2000**, 19, 1470.
- 65- R. McDonald, K. C. Sturge, A. D. Hunter, L. Shilliday, *Organometallics*, **1992**, 11, 893.
- 66- M. Kira, S. Tokura, *Organometallics*, **1997**, 16, 1100.
- 67- R. Usón, A. Laguna, *Coord. Chem. Rev.*, **1986**, 70, 1.
- 68- N. C. Payne, R. J. Puddephatt, R. Ravindranath, I. Treurnicht, *Can. J. Chem.*, **1988**, 66, 3167.
- 69- D. Li, X. Hong, W.-C. Lo, S.-M. Peng, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1993**, 2929.
- 70- B.-C. Treng, W.-C. Lo, C.-M. Che, S.-M. Peng, *Chem. Commun.*, **1996**, 181.
- 71- A. Grohmann, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1995**, 34, 2107.
- 72- M. Ferrer, L. Rodríguez, O. Rossell, F. Pina, J. C. Lima, M. F. Bardia, X. Solans, *J. Organomet. Chem.*, **2003**, 678, 82.
- 73- M. S. Kharasch, H. S. Isbell, *J. Am. Chem. Soc.*, **1931**, 53, 3053.
- 74- G. Calvin, G. E. Coates, P. S. Dixan, *Chem. Ind.*, **1959**, 1628.
- 75- a) R. Usón, J. Forniés, *J. Adv. Organomet. Chem.*, **1988**, 28, 219. b) Ch., Elschenbroich, A. Salver, *Organometallics: a concise introduction*, VCH, Weinheim, **1989**, p. 204.
- 76- P. Espinet, S. Martín-Barrios, F. Villafañe, *Organometallics*, **2000**, 19, 290.
- 77- R. Usón, A. Laguna, *J. Organomet. Chem.*, **1979**, 182, 449.
- 78- R. Usón, A. Laguna, *Organomet. Synth.*, **1986**, 3, 322.
- 79- R. Usón, A. Laguna, J. García, M. Laguna, *Inorg. Chim. Acta*, **1979**, 37, 201.
- 80- R. Usón, A. Laguna, J. Vicente, *J. Organomet. Chem.*, **1977**, 131, 471.
- 81- R. Usón, A. Laguna, J. Vicente, *Chem. Commun.*, **1976**, 353.

- 82- R. Usón, A. Laguna, E. J. Fernández, A. Mendia, P. G. Jones, *J. Organomet. Chem.*, **1988**, 350, 129.
- 83- P. A. Bella, O. Crespo, E. J. Fernández, A. K. Fischer, P. G. Jones, A. Laguna, J. M. Lopez-de-Luzuriaga, M. Monge, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1999**, 4009.
- 84- B. Armer, H. Schmidbaur, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1970**, 6, 110.
- 85- R. Usón, A. Laguna, J. Vicente, J. Garcia, P. G. Jones, G. M. Sheldrick, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1981**, 655.
- 86- R. Usón, A. Laguna, J. Vicente, J. Garcia, *J. Organomet. Chem.*, **1976**, 104, 401.
- 87- R. S. Nyholm, P. Royo, *Chem. Commun.*, **1969**, 421.
- 88- G. A. Carriedo, V. Riera, M. L. Rodríguez, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1989**, 639.
- 89- O. Schuster, A. Schier, H. Schmidbaur, *Organometallics*, **2003**, 22, 4079.
- 90- R. J. Puddephatt, *Comprehensive Organometallic Chemistry*, **1982**, 2, 765.
- 91- L. G. Vaughan, W. A. Sheppard, *J. Am. Chem. Soc.*, **1969**, 91, 6151.
- 92- M. Bardaji, P. G. Jones, A. Laguna, A. Moracho, A. K. Fischer, *J. Organomet. Chem.*, **2002**, 648, 1.
- 93- M. Bardaji, M. C. Gimeno, P. G. Jones, A. Laguna, M. Laguna, F. Merchan, I. Romeo, *Organometallics*, **1997**, 16, 1083.
- 94- P. G. Jones, *Z. Naturforsch., Teil B*, **1982**, 37, 937.
- 95- E. Cerrada, M. Laguna, J. Bartolome, J. Campo, V. Orera, P. G. Jones, *Synth. Met.*, **1998**, 92, 245.
- 96- J. Vicente, A. Arcas, P. G. Jones, J. Lautner, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1990**, 451.
- 97- P. G. Jones, *Z. Kristallogr*, **1993**, 208, 347.
- 98- R. E. Riley, R.E. Davis, *J. Organomet. Chem.*, **1980**, 192, 283.
- 99- S. Canales, O. Crespo, M. C. Gimeno, P. G. Jones, A. Laguna, F. Mendizábal, *Organometallics*, **2000**, 19, 4985.
- 100- a) J. Li, P. Pyykko, *Chem. Phys. Lett.*, **1992**, 197, 586. b) S. S. Pathaneni, G. R. Desiraju, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1993**, 319.
- 101- R. -D. Schnebeck, E. Freisinger, B. Lippert, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2000**, 1193.
- 102- S. -S. Sun, A. J. Lees, *Coord. Chem. Rev.*, **2002**, 230, 171.
- 103- J. Manna, J. A. Whiteford, P. J. Stang, *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, 118, 8731.

- 104- J. Manna, C. J. Kuehl, J. A. Whiteford, P. J. Stang, D. C. Muddiman, S. A. Hofstadler, R. D. Smith, *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, 118, 8731.
- 105- A. Mayr, J. Guo, *Inorg. Chem.*, **1999**, 38, 921.
- 106- D. I. Nichols, *J. Chem. Soc. (A)*, **1970**, 1216.
- 107- M. Contel, M. Stol, M. A. Casado, G. P. M. van Klink, D. D. Ellis, A. L. Spek, G. van Koten, *Organometallics*, **2002**, 21, 4556.
- 108- X. Hong, K. -K. Cheung, C.-X. Guo, C.-M. Che, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1994**, 1867.
- 109- R. W. Baker, P. J. Pauling, W. Ramsay, R. Forster, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1972**, 2264.





