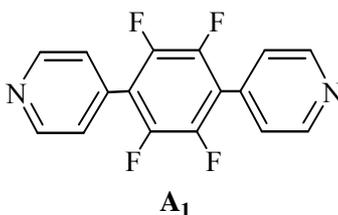


## **Capítulo 4: Preparación de supramoléculas de Pt y Pd con ligandos**

### **difosfina**

#### 4-1- INTRODUCCIÓN

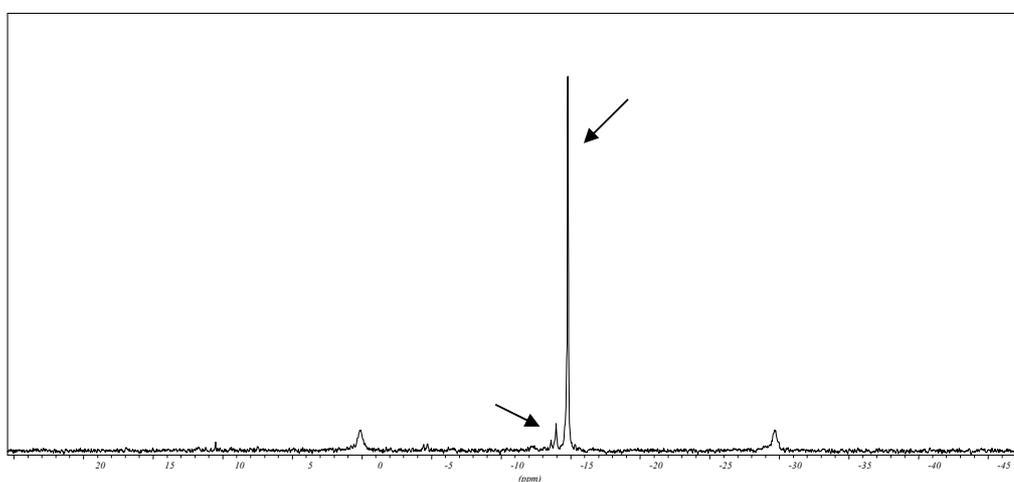
Según se ha comentado en la introducción general, uno de los objetivos de este trabajo era la síntesis de cuadrados moleculares a partir de aristas fluoroarílicas de Au(I) y complejos plano-cuadrados de Pd y Pt, así como el estudio de su participación en procesos de reconocimiento molecular. Sin embargo, tal y como se acaba de describir en el capítulo 3 de esta memoria, no fue posible la obtención de las especies heterometálicas esperadas. Dado el interés en utilizar compuestos fluoroarílicos en la construcción de polígonos moleculares, aprovechamos la experiencia adquirida en reacciones de acoplamiento cruzado, para sintetizar una nueva arista lineal fluorada **A<sub>1</sub>** (**figura 4-1**) cuya obtención se encuentra descrita en el capítulo 2. **A<sub>1</sub>**, es un compuesto orgánico adecuado para dar lugar, vía procesos de autoensamblaje junto a esquinas metálicas, a cuadrados moleculares susceptibles de actuar como anfitriones pobres en electrones frente a huéspedes ricos en electrones. Cabe resaltar que las aristas con grupos tetrafluorofenilo descritas en la bibliografía hasta el momento de la realización de este trabajo (pyCH<sub>2</sub>-(C<sub>6</sub>F<sub>4</sub>)<sub>n</sub>-CH<sub>2</sub>py) sólo habían conducido a la formación de dímeros o polímeros<sup>1,2,3</sup>.



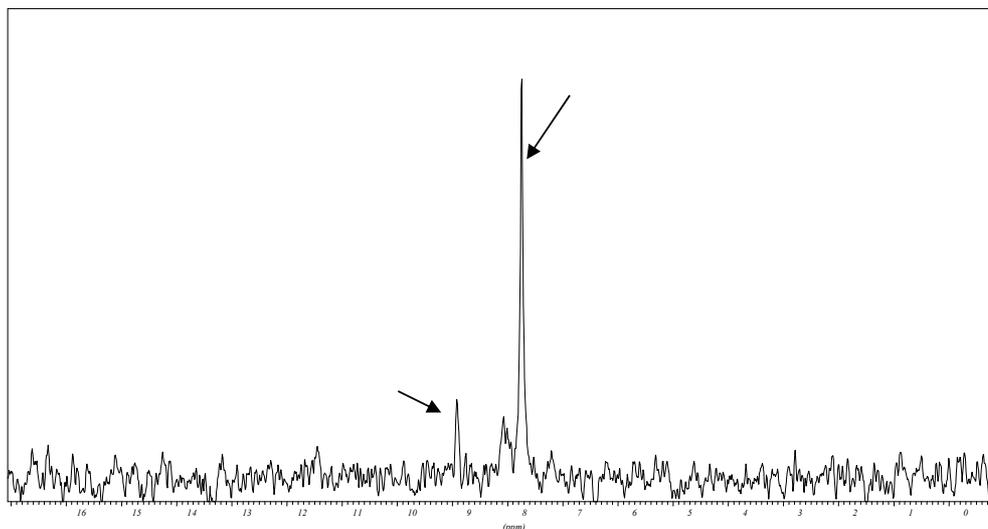
**Figura 4-1:** Compuesto orgánico sintetizado para actuar como arista en procesos de autoensamblaje

Los primeros ensayos de autoensamblaje se realizaron con las esquinas [Pt(dppp)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>](OTf)<sub>2</sub> (**E<sub>1</sub>**) y [Pd(dppp)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>](OTf)<sub>2</sub> (**E<sub>2</sub>**) y la arista **A<sub>1</sub>** (relación molar 1:1) utilizando nitrometano como disolvente y a temperatura ambiente. Se registró un espectro de RMN de <sup>31</sup>P de control después de 3 horas de agitación constante, y se observaron dos señales (singuletes) de diferente intensidad y con

desplazamientos químicos cercanos (**figura 4-2 y 4-3**). A partir de estos espectros se pensó que muy probablemente se formaban dos especies simétricas. Teniendo en cuenta que se encuentran descritas en la bibliografía reacciones de autoensamblaje que dan lugar a la formación simultánea de especies cuadradas y triangulares en equilibrio<sup>4-9</sup>, pareció razonable suponer que en nuestro caso muy probablemente se había obtenido una situación análoga, de tal manera que las dos señales se atribuyeron a un cuadrado y a un triángulo molecular, hecho que se confirmó posteriormente mediante espectrometría de masas<sup>6</sup>.



**Figura 4-2:** Espectro de RMN de <sup>31</sup>P de la solución de reacción de la arista **A<sub>1</sub>** y la esquina **E<sub>1</sub>**



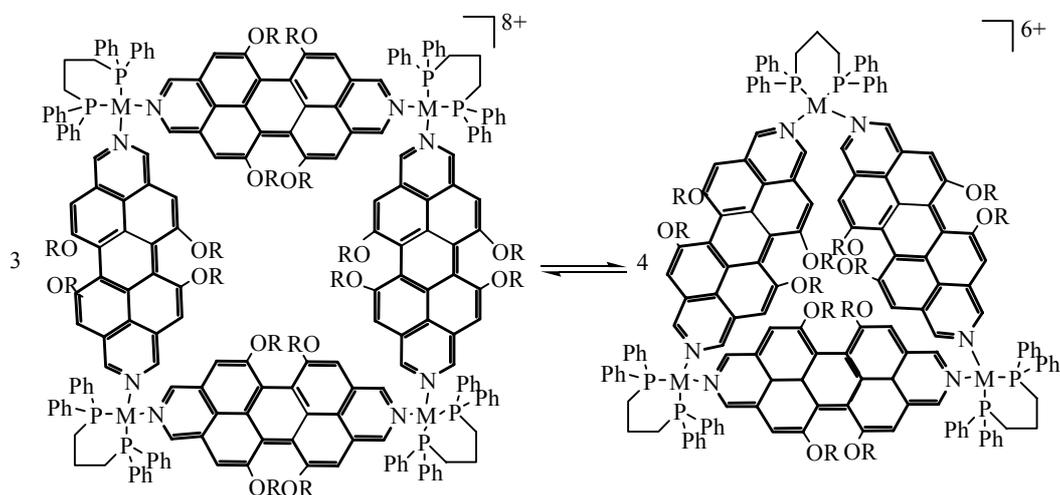
**Figura 4-3:** Espectro de RMN de  $^{31}\text{P}$  de la solución de reacción de la arista **A<sub>1</sub>** y la esquina **E<sub>2</sub>**

Una de las principales características de los autoensamblajes es su formación bajo control termodinámico. Al mismo tiempo, se requiere reversibilidad en los procesos de conexión, lo que implica labilidad cinética y enlaces suficientemente débiles.

Este control, sin embargo, sólo lleva a la formación de un único producto, si este es termodinámicamente mucho más estable que otras posibles especies. Es por ello que, en muchos sistemas metalosupramoleculares, se establecen equilibrios entre dos o más especies, ya que no existe una preferencia clara por una de ellas desde un punto de vista termodinámico. Por ejemplo, la combinación equimolar de esquinas con ángulos de  $90^\circ$  y unidades lineales conduce en ocasiones a la obtención de una mezcla de dos productos altamente simétricos (un triángulo y un cuadrado) en vez de al esperado cuadrado molecular. En la bibliografía, se pueden encontrar diversos sistemas que presentan este tipo de equilibrios, en principio inesperados, entre cuadrados y triángulos <sup>4-9</sup>.

En la **esquema 4-1** se muestra uno de los ejemplos descritos en la bibliografía que refleja el proceso dinámico señalado hasta ahora, donde la reacción entre cantidades equimolares de la esquina  $[\text{M}(\text{dppp})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{OTf})_2$ ,  $\text{M} = \text{Pt}$  o  $\text{Pd}$ , y la arista lineal

diazadibenzoperileno<sup>4g</sup> conduce a la coexistencia en solución de un cuadrado y un triángulo moleculares.



**Esquema 4-1:** Equilibrio entre una especie triangular y una cuadrada obtenido mediante un proceso de autoensamblaje<sup>4g</sup>.

Para entender lo que ocurre hay que tener en cuenta que, mientras que la formación de cuadrados está favorecida entálpicamente (ya que el ángulo de la esquina es de 90° frente a los 60° en el triángulo), los triángulos se encuentran favorecidos entrópicamente ya que son el resultado del ensamblaje de un menor número de unidades. Además, en todo sistema en equilibrio la proporción entre las especies formadas puede fluctuar en función de factores exteriores tales como la concentración<sup>4d,6,7</sup>, la temperatura<sup>7</sup> (Ley de Le Chatelier) y otras variables tales como el disolvente<sup>5,6</sup>, la estequiometría, las características de los componentes (flexibilidad y/o longitud de la arista, tipo de ligando bidentado), la adición de huéspedes<sup>4c</sup>, la naturaleza del metal<sup>4g</sup> o la presencia de repulsiones de tipo estérico.

Incluso en algún caso se ha demostrado que es posible la cristalización selectiva de una de las dos especies en solución gracias a la elección adecuada de los disolventes<sup>5</sup>, o por la utilización de diferentes contraiones<sup>5</sup>.

En los últimos años, estos sistemas han suscitado un interés creciente, ya que además de suponer una desviación de la direccionabilidad de los enlaces de

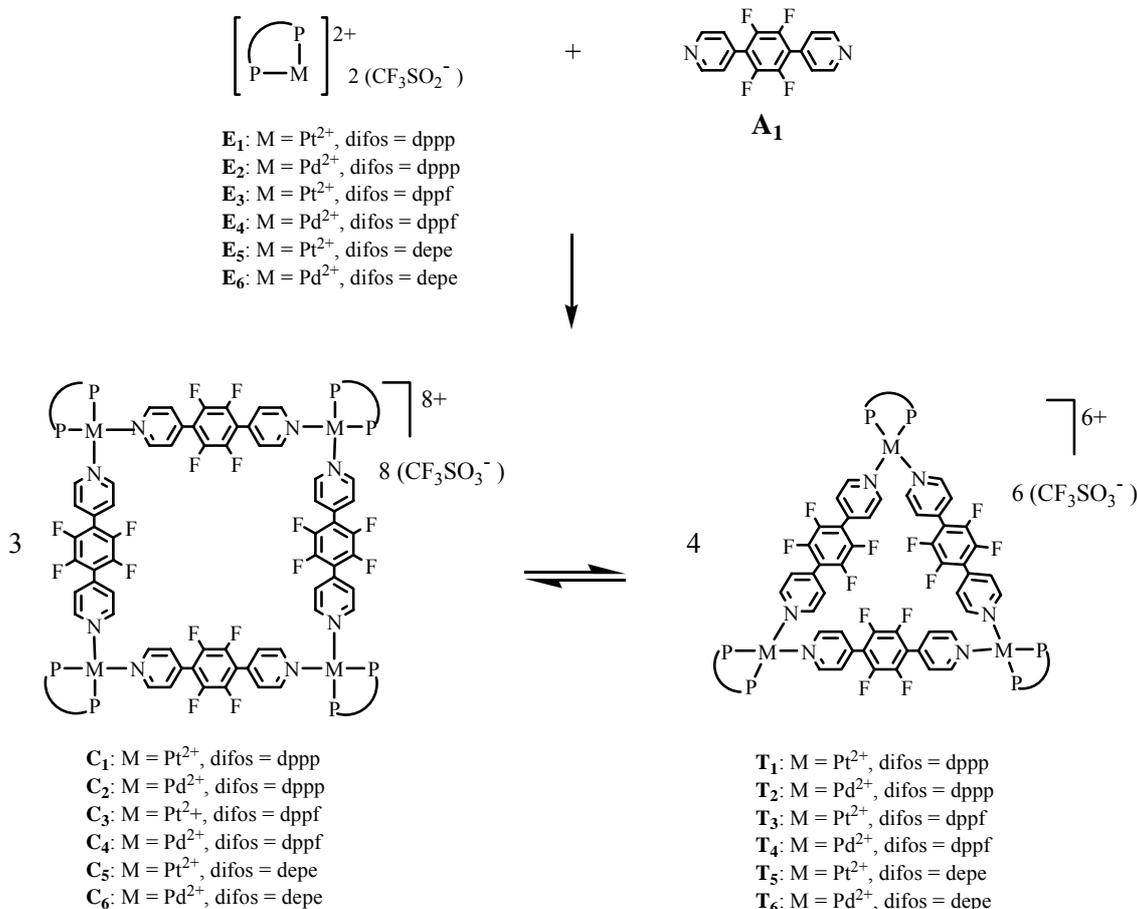
coordinación metal-ligando permiten profundizar en el mecanismo de los autoensamblajes.

La caracterización de las especies presentes en estos equilibrios se puede llevar a cabo mediante una combinación de RMN multinuclear (se deduce la naturaleza cíclica de los compuestos) a varias temperaturas y concentraciones, y espectrometría de masas. Además, los datos experimentales se pueden complementar con estudios de modelización molecular que permiten ampliar los conocimientos sobre los efectos estéricos y las características estructurales de cuadrados y triángulos, y ayudan a entender la dinámica observada en la escala de tiempos del RMN.

Para contribuir al conocimiento de los factores determinantes de la composición de estos equilibrios, se estudiaron de forma sistemática las reacciones de autoensamblaje entre los compuestos esquina del tipo  $[M(OTf)_2\text{difos}]$  ( $M = \text{Pt}$  o  $\text{Pd}$ , difos = dppp, dppf o depe), donde el ligando bidentado presenta diferentes ángulos *bite*, y la nueva arista fluorada 1,4-bis-(4-piridil)tetrafluorobenceno (**A<sub>1</sub>**). Se pretendía estudiar la posible influencia del ángulo *bite* de la difosfina sobre la formación de la especie predominante (triángulo o cuadrado) y si la naturaleza del metal Pd o Pt también jugaba un papel importante.

#### **4-2- PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE LOS MACROCICLOS DE Pt Y Pd CON LIGANDOS DIFOSFINA**

De forma general se hicieron reaccionar las diferentes esquinas con la arista **A<sub>1</sub>** en proporción (1:1) (**esquema 4-2**) en nitrometano (**E<sub>1</sub>**, **E<sub>2</sub>**, **E<sub>5</sub>** y **E<sub>6</sub>**) o en diclorometano (**E<sub>3</sub>** y **E<sub>4</sub>**) y a temperatura ambiente. En todos los casos se detectó la coexistencia en solución de dos especies en equilibrio que a partir de los datos bibliográficos y experimentales (RMN multinuclear y espectrometría de masas ESP(+)) se asignaron a un cuadrado y a un triángulo moleculares tal y como se ha comentado en el ensayo realizado con **E<sub>1</sub>** y **E<sub>2</sub>** (página 89). En ningún caso se detectaron señales de productos de partida o subproductos.



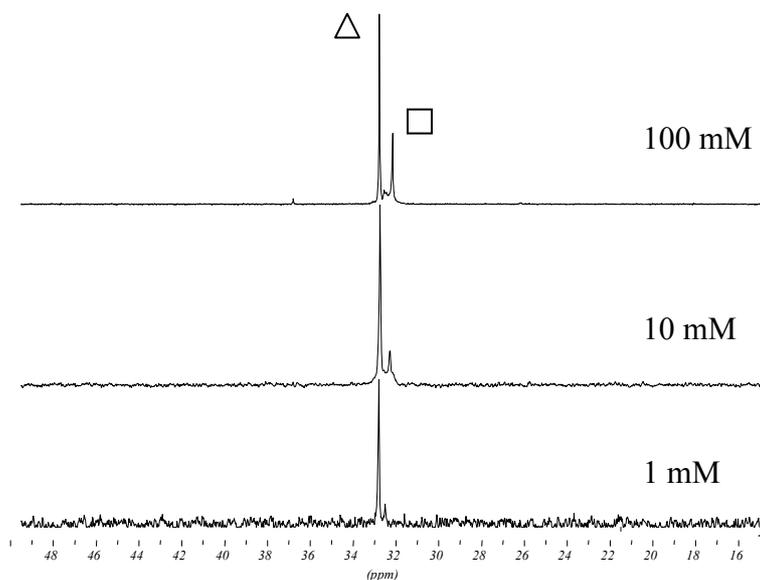
**Esquema 4-2:** Reacción de autoensamblaje entre la arista **A<sub>1</sub>** y las esquinas **E<sub>1</sub>-E<sub>6</sub>**.

En concreto, la reacción del compuesto  $[\text{Pd}(\text{dppf})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{OTf})_2$  (**E<sub>4</sub>**) con la arista **A<sub>1</sub>** en diclorometano dio lugar a una solución de color violeta, cuyo espectro de RMN de <sup>31</sup>P de control mostró señales a 33,2 (de intensidad mayor) y a 32,6 ppm. El desplazamiento de las señales hacia campos altos respecto a las del producto de partida, está de acuerdo con la sustitución de los ligandos acuo por ligandos tipo aza<sup>10</sup>. En el espectro de RMN de <sup>19</sup>F se observa la señal debida al contraión ( $\text{OSO}_2\text{CF}_3$ ) y otras dos señales correspondientes al anillo fluorado de la arista de las dos especies en solución; una a -144,2 (intensidad menor) y otra a -144,6 ppm, que se encuentran desplazadas aproximadamente 2 ppm hacia campos bajos respecto a la señal correspondiente a la arista libre **A<sub>1</sub>** (-146,4 ppm). El espectro de RMN de <sup>1</sup>H en nitrometano deuterado del sólido aislado al añadir éter a la solución de reacción, muestra la existencia de los dos

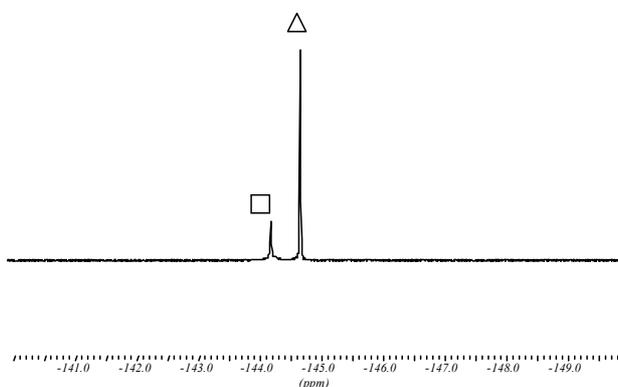
metalomacrociclos, ya que en la zona de la piridina se encuentran dos tipos de señales correspondientes a los  $H_\alpha$  (8,54 y 8,51 ppm) y  $H_\beta$  (7,24 y 7,21 ppm), así como las cuatro señales debidas a los ligandos ciclopentadienilo.

En los tres espectros de RMN se observa la misma relación entre las integraciones de las señales correspondientes a los dos componentes para una concentración dada. En este caso, el componente mayoritario se asignó a la especie triangular  $T_4$ , mientras el componente minoritario se asignó a la especie cuadrada  $C_4$ . Esta asignación se basa en el estudio realizado por RMN de  $^{31}P$  del efecto de la concentración sobre la composición del equilibrio. Según la ley de Le Chatelier, la intensidad relativa de la señal correspondiente al cuadrado  $C_4$  debe aumentar a concentraciones elevadas (**figura 4-4**) a la vez que la intensidad de la señal debida al triángulo  $T_4$  debe disminuir.

Cabe destacar que la posición relativa de los picos correspondientes a las dos especies en equilibrio en los espectros de RMN es la misma que la descrita en la bibliografía para otros procesos de este tipo<sup>4g</sup>. Así, en el espectro de RMN de  $^1H$ , las señales de los protones  $\alpha$  de la piridina del cuadrado  $C_4$  aparecen a campos más bajos que los correspondientes al triángulo  $T_4$ . La tendencia es opuesta a la observada en el espectro de RMN de  $^{31}P$  donde la señal correspondiente al  $C_4$  se encuentra a campos más altos. El espectro de RMN de  $^{19}F$  muestra la misma posición relativa de las señales del triángulo y cuadrado que la que se acaba de señalar para el espectro de RMN de  $^1H$  (**figura 4-5**).



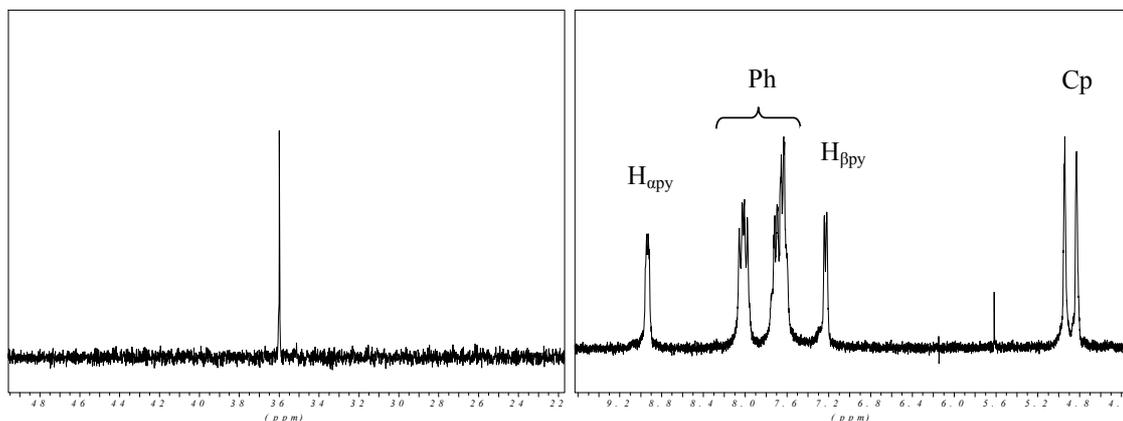
**Figura 4-4:** Espectro de RMN de  $^{31}\text{P}$  de  $\text{C}_4/\text{T}_4$  en diclorometano a diferentes concentraciones



**Figura 4-5:** Espectro de RMN de  $^{19}\text{F}$  de  $\text{C}_4/\text{T}_4$  en diclorometano,  $[\text{Pd}^{2+}] = 10 \text{ mM}$

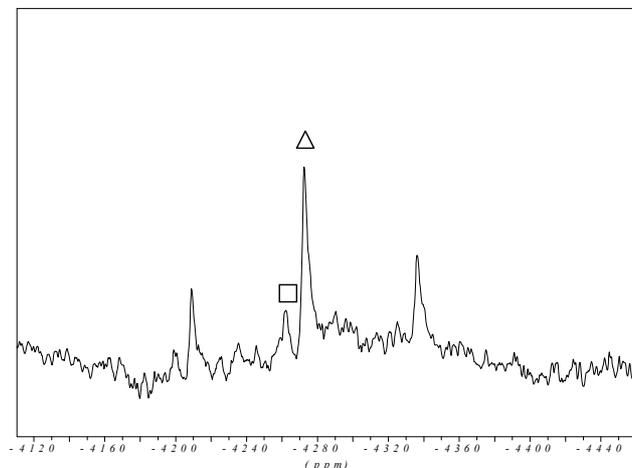
Es también importante mencionar que este sistema constituye un ejemplo interesante del papel decisivo del disolvente en lo que respecta a la composición en el equilibrio. Así, el espectro de RMN de  $^{31}\text{P}$  de la solución de reacción en acetona (10 mM) sólo mostró una señal a 36,0 ppm (**figura 4-6**). Lo mismo se observó en el

espectro de RMN de  $^1\text{H}$ , que muestra un solo conjunto de señales para los anillos piridina y los ligandos Cp (**figura 4-6**). Estas señales se asignaron a la especie triangular, ya que es la predominante en diclorometano tal y como se ha explicado antes. Además, al dejar la solución de reacción en acetona durante 24h, no se observó ningún cambio en el espectro registrado. Sin embargo, los espectros de RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{31}\text{P}$  en  $\text{CD}_3\text{NO}_2$  del sólido que acaba precipitando al dejar la solución de reacción en acetona aún más tiempo, mostraron de nuevo la presencia de ambas especies. Desafortunadamente, no fue posible la obtención de monocristales adecuados para poder demostrar sin ambigüedades esta asignación.



**Figura 4-6:** Espectros de RMN de  $^1\text{H}$  (derecha) y de  $^{31}\text{P}$  (izquierda) de la reacción de autoensamblaje entre  $\text{E}_4$  y  $\text{A}_1$  en acetona deuterada

Los espectros de RMN de las soluciones de los compuestos análogos de Pt ( $\text{C}_3/\text{T}_3$ ) mostraron una composición parecida, aunque en este caso, la especie triangular se encuentra aún más favorecida ya que la relación cuadrado/triángulo es superior a 1:10 en el rango de las concentraciones estudiadas. A continuación se muestra el espectro de RMN de  $^{195}\text{Pt}$  de la mezcla del equilibrio cuadrado/triángulo molecular ( $\text{C}_3/\text{T}_3$ ) a una concentración de 4 mM (**figura 4-7**). Es interesante destacar que, la posición relativa de las señales pertenecientes a las dos especies en solución sigue la misma tendencia que la encontrada en RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{19}\text{F}$ .



**Figura 4-7:** Espectro de RMN de  $^{195}\text{Pt}$  de  $\text{C}_3/\text{T}_3$  en nitrometano deuterado

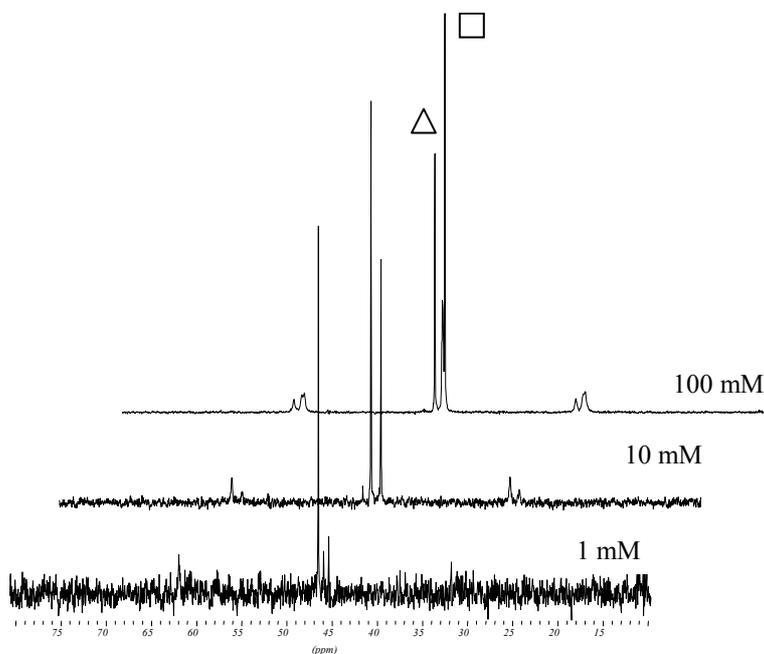
Los resultados obtenidos para la reacción de  $\text{E}_1$  o  $\text{E}_2$  (dppp) con  $\text{A}_1$  se diferencian de forma importante de los que se acaban de describir para los derivados de la dppf. El análisis de los espectros de RMN a diferentes concentraciones de las soluciones de los compuestos que contienen el ligando dppp,  $\text{C}_1/\text{T}_1$  y  $\text{C}_2/\text{T}_2$ , indicó que la especie cuadrada era claramente predominante sobre la especie triangular. En este caso, el estudio comparativo de la relación cuadrado/triángulo en diferentes disolventes no se pudo llevar a cabo debido a la escasa solubilidad de estos metalociclos en la mayoría de los disolventes orgánicos.

Llegado este punto, pareció lógico pensar que la diferencia de comportamiento entre los compuestos derivados de la dppp y de la dppf, se debía al mayor valor del ángulo *bite* de la dppf debido a su flexibilidad. De este modo, la dppf (valor medio de ángulo *bite* del orden de  $98,74^\circ$ )<sup>11</sup> facilitaría la formación de un ángulo N-Pt-N adecuado para ensamblajes triangulares, lo que se presumía difícil en el caso de la dppp con un valor medio de ángulo *bite* de  $91,56^\circ$ <sup>11</sup>.

Sin embargo, es importante tener en cuenta, que existen ejemplos en la bibliografía que irían en contra de esta hipótesis: el autoensamblaje de los derivados de dppf  $\text{E}_3$  o  $\text{E}_4$  con los ligandos 2,7-diazapireno y 4,4'-azopiridina da lugar a supramoléculas cuadradas<sup>12</sup>, mientras la reacción entre *cis*-Pt(dppp) y diversos ligandos

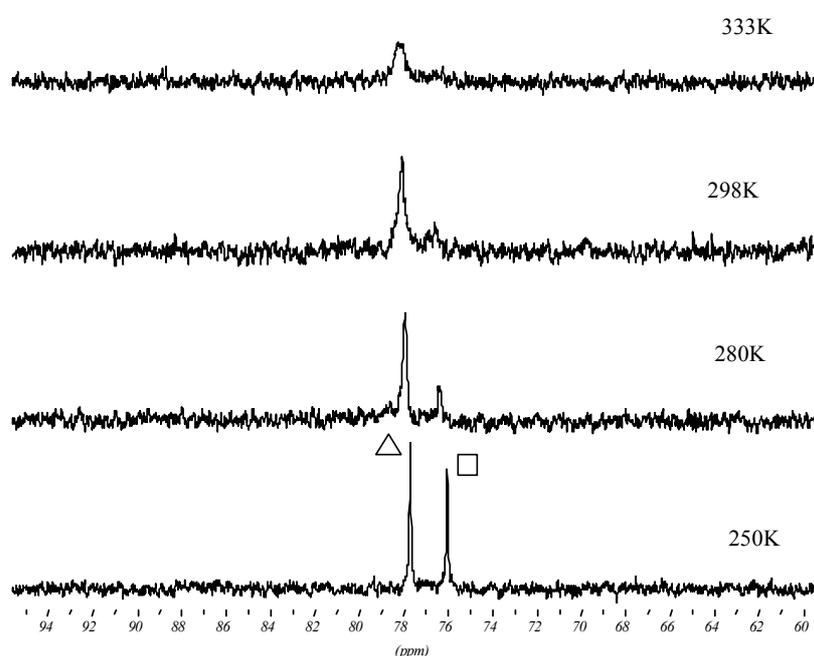
bidentados lineales da lugar tanto a macromoléculas cuadradas exclusivamente<sup>10,13-16</sup>, como a un equilibrio entre especies cuadradas y triangulares<sup>4g,6-9</sup>.

Con el objetivo de averiguar si el ángulo *bite* de la difosfina tenía una influencia clara en la formación del cuadrado y/o el triángulo moleculares, se prepararon los derivados de la 1,2-bis(dietilfosfino)etano (depe): **E**<sub>5</sub> y **E**<sub>6</sub> (capítulo 3). El hecho de que esta fosfina, con un entorno menos voluminoso, poseyera un ángulo *bite* menor (del orden de 86°) que las fosfinas dppp y dppf, debería favorecer, desde el punto de vista termodinámico, la formación del cuadrado molecular en las reacciones de autoensamblaje que se pretendían abordar. No obstante, el espectro de RMN de <sup>31</sup>P de la solución de reacción, obtenido tras mezclar cantidades equimolares de [Pt(OTf)<sub>2</sub>(depe)] (**E**<sub>5</sub>) y **A**<sub>1</sub> en nitrometano, mostró dos singuletes (44,1 y 45,2 ppm), que indicaron la existencia de dos especies en proporciones que varían drásticamente al cambiar la concentración. Así, a concentraciones bajas, se encuentra que la especie triangular **T**<sub>5</sub> es la predominante ( $\delta(^{31}\text{P}) = 45,2$  ppm), mientras que a concentraciones elevadas se obtiene el cuadrado molecular como la especie más abundante ( $\delta(^{31}\text{P}) = 44,1$  ppm) (**figura 4-8**). La misma tendencia se observó en los espectros de RMN de <sup>1</sup>H, <sup>19</sup>F y <sup>195</sup>Pt.



**Figura 4-8:** Espectros de RMN de <sup>31</sup>P de **C**<sub>5</sub>/**T**<sub>5</sub> a diferentes concentraciones en nitrometano

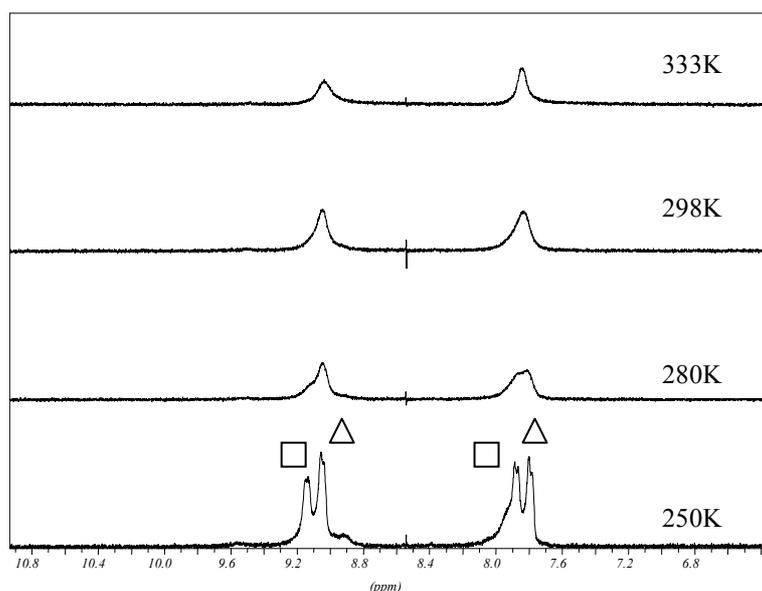
Para el derivado análogo de Pd ( $E_6 + A_1$ ), los espectros de RMN a temperatura ambiente de la solución de reacción en nitrometano mostraron sólo señales anchas, que corresponden a un proceso dinámico que no permite diferenciar las dos especies a temperatura ambiente en la escala de tiempos del RMN. Por tanto, se procedió al estudio del equilibrio mediante RMN a temperatura variable en el rango comprendido entre 250 y 333 K y manteniendo una concentración de 3 mM respecto al Pd (**figura 4-9**).



**Figura 4-9:** Espectros de RMN de  $^{31}\text{P}$  a temperatura variable para  $C_6/T_6$  en nitrometano deuterado ( $[\text{Pd}^{2+}] = 3 \text{ mM}$ )

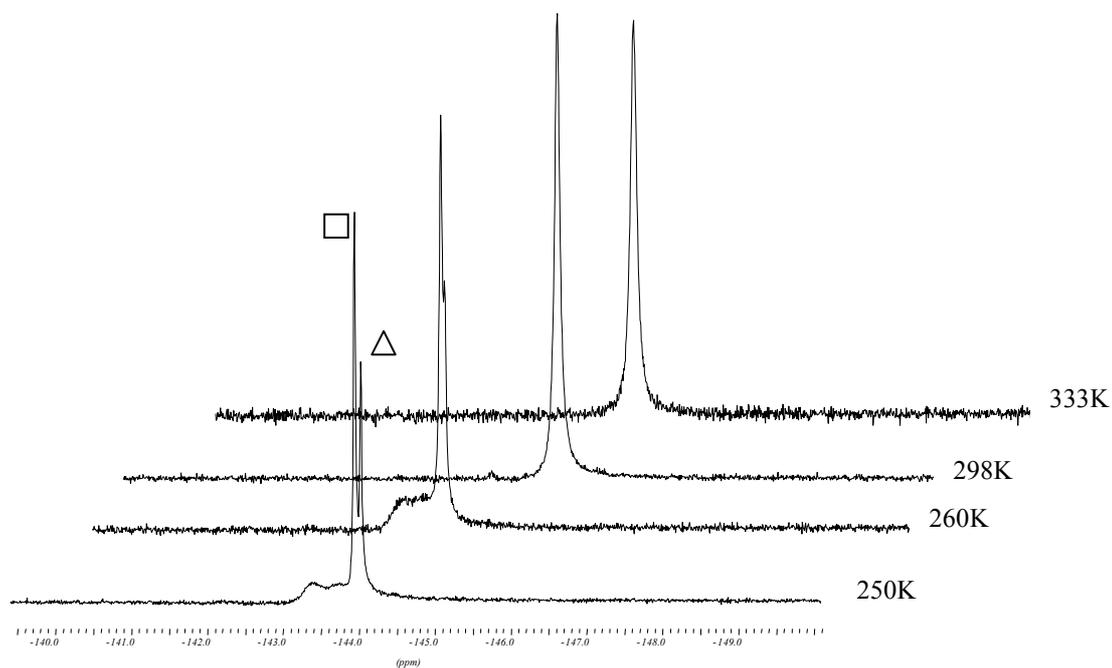
A 333 K el espectro de RMN de  $^{31}\text{P}$  de la reacción en nitrometano deuterado sólo muestra una señal muy ancha a 78 ppm. Sin embargo, entre 250 y 298 K el espectro presenta dos singuletes cuya relación señal/ruido mejora considerablemente a 250K (77,9 y 76,4 ppm). La proporción entre las integrales de las dos señales no se ve muy afectada por la variación de la temperatura, siendo en todos casos la señal del triángulo ( $T_6$ ) la predominante.

Tal y como se esperaba, los espectros de RMN de  $^1\text{H}$  entre 250K y 333K, muestran una situación similar. A 298K, en la zona aromática del espectro, sólo se ven dos señales anchas que al bajar la temperatura dan lugar a la aparición de dos tipos de señales para el grupo piridina, que se asignan al cuadrado y al triángulo moleculares (**figura 4-10**). Un efecto similar se aprecia en los espectros de RMN de  $^{19}\text{F}$  a temperatura variable (**figura 4-11**).



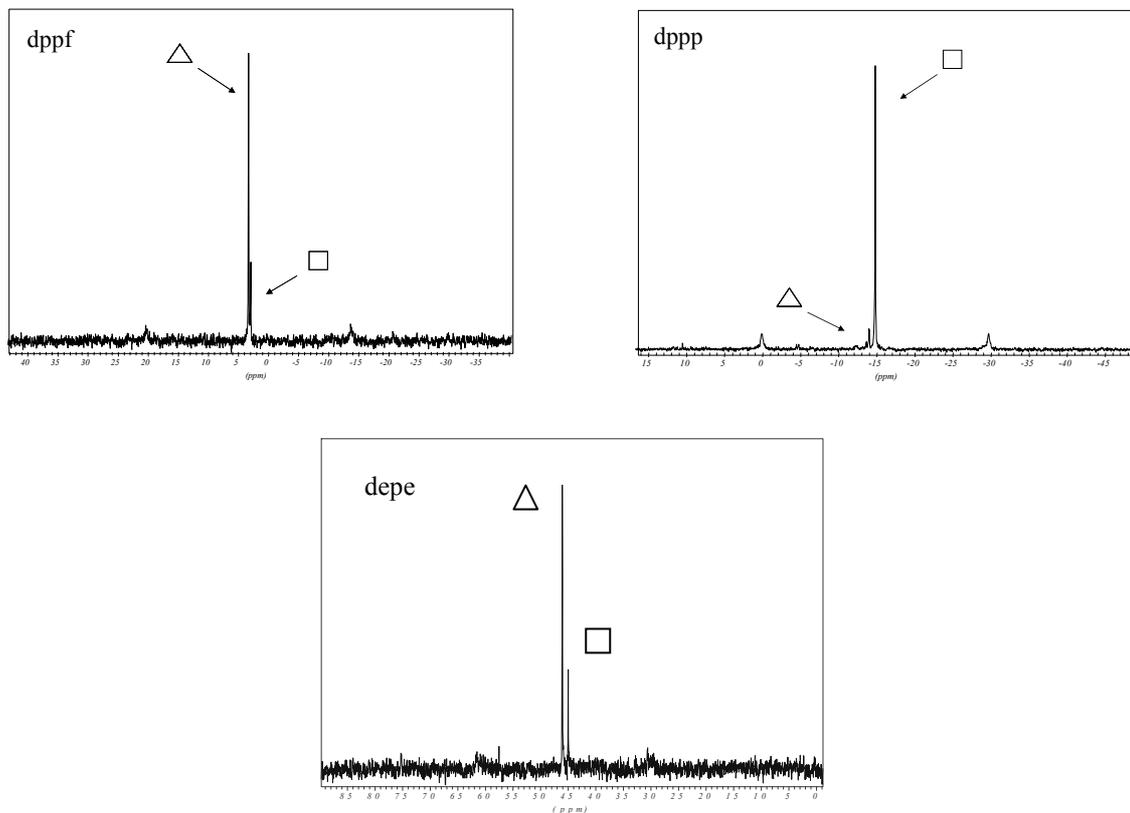
**Figura 4-10:** Espectros de RMN de  $^1\text{H}$  (zona aromática) de  $\text{C}_6/\text{T}_6$  a temperatura variable en nitrometano deuterado ( $[\text{Pd}^{2+}] = 3 \text{ mM}$ )

De manera análoga que en los compuestos de Pt ( $\text{C}_5/\text{T}_5$ ), al variar la concentración se observa una inversión en la relación cuadrado/triángulo y se obtiene el cuadrado molecular ( $\text{C}_6$ ) como mayoritario a concentraciones altas. La **figura 4-11** corresponde a los espectros de RMN de  $^{19}\text{F}$  registrados entre 250 y 333K de la mezcla  $\text{C}_6/\text{T}_6$  a una concentración de 10 mM en metal, donde efectivamente a concentraciones altas se ve el cuadrado como especie mayoritaria.



**Figura 4-11:** Espectros de RMN de  $^{19}\text{F}$  de  $\text{C}_6/\text{T}_6$  a temperatura variable en nitrometano deuterado ( $[\text{Pd}^{2+}] = 10\text{mM}$ )

A modo de resumen, en la **figura 4-12** y la **tabla 4-1** se muestran los valores de la relación cuadrado/triángulo para los derivados de platino con las tres difosfinas utilizadas. Estos se obtuvieron a partir de la integración de las señales en los espectros de RMN de  $^{31}\text{P}$  y a una concentración de Pt de 3 mM.



**Figura 4-12:** Espectros de RMN de  $^{31}\text{P}$  correspondientes a los equilibrios con Pt ( $[\text{Pt}] = 3 \text{ mM}$ ) y difosfinas

difos	cuadrado	triángulo
dppp	85%	15%
dppf	20%	80%
depe	25%	75%

**Tabla 4-1:** Relación cuadrado/triángulo para  $\text{C}_1/\text{T}_1$ ,  $\text{C}_3/\text{T}_3$  y  $\text{C}_5/\text{T}_5$ .

A partir de todos los datos obtenidos experimentalmente, no se observa de forma clara una influencia del valor del ángulo *bite* sobre la formación de una especie u otra, ya que algunos de los resultados son contradictorios. Por ejemplo, se esperaba la formación del cuadrado molecular como componente mayoritario para los derivados de

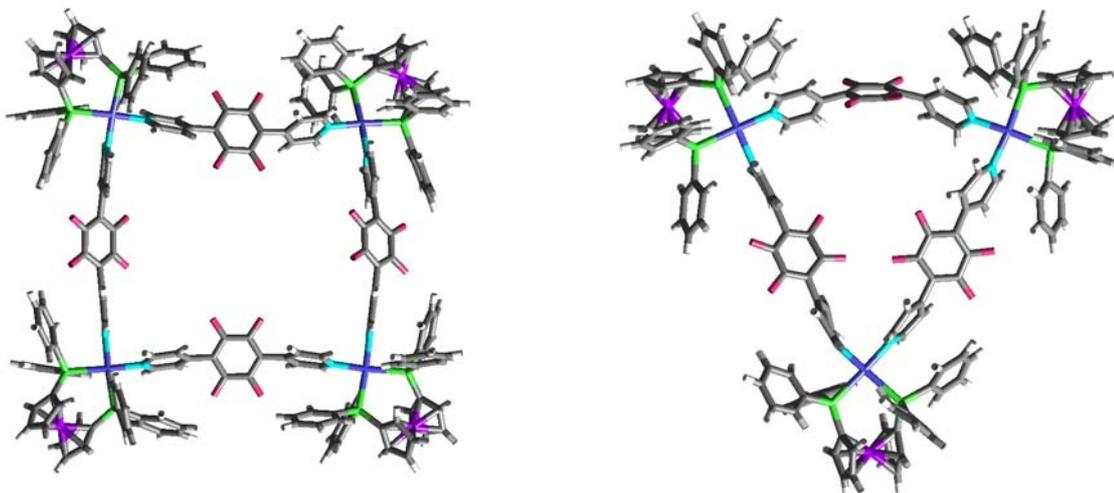
depe y se obtuvo que la especie mayoritaria dependía de la concentración utilizada mientras que para la dppf, cuyas características apuntaban hacia la formación del triángulo como especie mayoritaria, se obtuvo también una cantidad significativa de la especie cuadrada. Con el objetivo de poder explicar mediante cálculos teóricos los hechos experimentales, se realizó en colaboración con el Dr. Eliseo Ruiz del grupo de Estructura Electrónica de nuestro departamento, un estudio teórico que se expone a continuación.

### 4-3- ESTUDIO TEÓRICO

#### 4-3-1- Determinación de la estabilidad relativa de los macrociclos

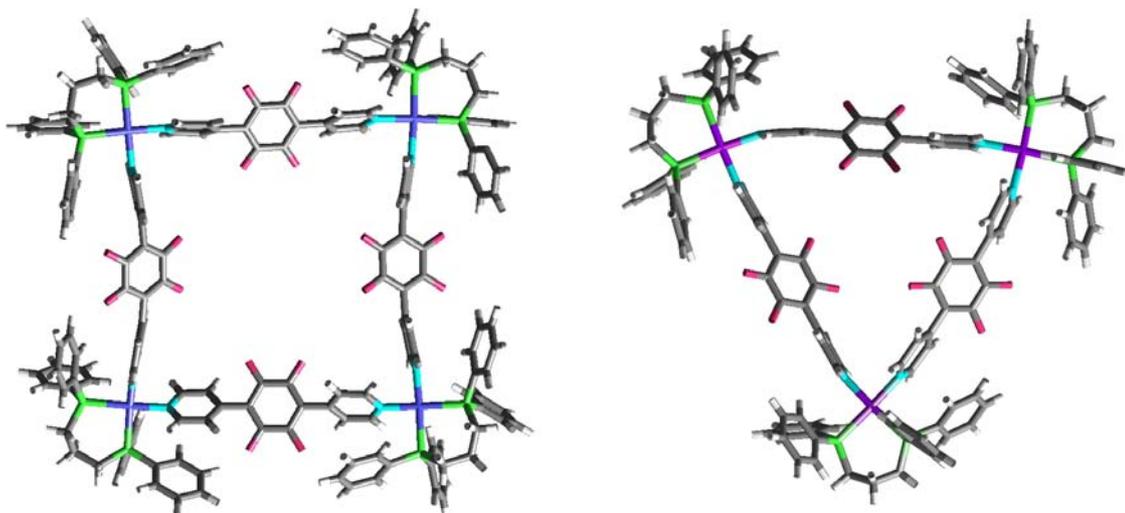
Para determinar la estabilidad relativa de los dos compuestos de platino con dppf ( $C_3/T_3$ ), se llevó a cabo un estudio teórico mediante cálculos de mecánica clásica empleando el campo de fuerzas universal (UFF), para lo que se utilizó el programa Cerius2 (mirar metodología de cálculos teóricos, capítulo 7). Las conformaciones obtenidas de menor energía están representadas en la **figura 4-13**. El ángulo *bite* del ligando difosfina es similar en los dos macrociclos y adopta un valor entorno a 95-96°, mientras que el ángulo N-Pt-N es aproximadamente 2° mayor para el cuadrado. El análisis de la estabilidad relativa de los compuestos  $C_3$  y  $T_3$  indicó que el cuadrado posee menor energía, alrededor de 5 Kcal/mol por lado, en comparación con el triángulo molecular. Este hecho se puede explicar al observar la **figura 4-13**, donde se ve claramente que en el caso del triángulo es necesaria una cantidad extra de energía para flexionar el ligando 1,4-bis(4-piridil)tetrafluorobenceno. Además, los complejos triangulares muestran un mayor impedimento estérico entre los ligandos que actúan como arista. La falta de concordancia entre el resultado de los cálculos teóricos y el resultado experimental, podría explicarse si se considera que aunque la especie cuadrada  $C_3$  es la más favorecida termodinámicamente muy probablemente el triángulo  $T_3$  es el producto de control cinético. Por otra parte, cabe destacar, que durante la búsqueda conformacional se detectó un complejo estable cuya geometría es de tipo

mariposa (simetría  $S_4$ ), sin embargo, no existe ninguna evidencia experimental de su presencia en solución en ninguno de los sistemas estudiados hasta el momento.



**Figura 4-13:** Conformaciones optimizadas empleando cálculos con el campo de fuerzas universal (UFF) (programa Cerius2) para los compuestos **C<sub>3</sub>** y **T<sub>3</sub>** (dppf)

Con el objetivo de evaluar la influencia del ángulo *bite* de la difosfina sobre la estabilidad relativa de los macrociclos cuadrados y triangulares, el estudio conformacional se extendió a los compuestos derivados de la dppp (**C<sub>1</sub>/T<sub>1</sub>**, **figura 4-14**).



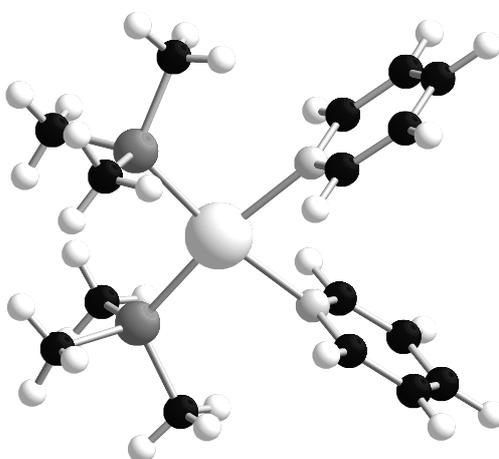
**Figura 4-14:** Conformaciones optimizadas empleando cálculos con el campo de fuerzas universal (UFF) (programa Cerius2) para los compuestos **C<sub>1</sub>** y **T<sub>1</sub>** (dppp)

Los valores del ángulo *bite* de la difosfina para la estructura optimizada muestran la misma tendencia encontrada experimentalmente y son inferiores en aproximadamente 3° a los valores correspondientes a los compuestos con el ligando dppf ( $C_3/T_3$ ). La comparación del ángulo N-Pt-N muestra que en el caso de la especie triangular este ángulo es mayor para los derivados de dppp ( $T_1$ ), mientras que no hay una apreciable diferencia entre los ángulos de los compuestos cuadrados para ambas difosfinas. El aumento del valor del ángulo N-Pt-N da lugar a una mayor deformación del ligando  $A_1$ , lo que implica una mayor estabilidad relativa para el compuesto cuadrado  $C_1$  (alrededor de 11 Kcal/mol por lado en comparación con los compuestos triangulares). Este valor representa el doble que el calculado para los compuestos derivados de la dppf. Este hecho está de acuerdo con los datos experimentales obtenidos a partir de RMN, ya que el cuadrado molecular derivado de la dppp es la especie predominante en solución. Un tercer análisis realizado con los complejos derivados de la depe no mostró una clara tendencia en la estabilidad relativa en función del valor del ángulo *bite* de la difosfina. Aunque estos complejos presentan un ángulo *bite* más pequeño, la diferencia de energía es sólo de 3 Kcal/mol por lado a favor de la especie cuadrada. Esta diferencia es tan pequeña que se encuentra dentro de los márgenes de error del método lo cual estaría de acuerdo con la inversión observada en la proporción cuadrado/triángulo al variar la concentración ( $C_5/T_5$ ).

A partir de estos resultados y otros publicados en la bibliografía, se puede concluir que es muy difícil realizar previsiones sobre la composición del equilibrio entre el cuadrado y el triángulo moleculares. La intervención de otros factores tales como, la flexibilidad de las unidades constitutivas, el valor del ángulo entre las posiciones de coordinación adyacentes o, la labilidad del enlace metal-piridina, entre otros, tienen que considerarse responsables del resultado de un proceso de autoensamblaje. Son necesarios más estudios experimentales y teóricos para intentar entender realmente cuales son los factores determinantes para la formación de la entidad predominante en una reacción de autoensamblaje.

#### 4-3-2- Determinación de los desplazamientos químicos mediante los cálculos GIAO-DFT

Para confirmar si la posición relativa observada entre los desplazamientos químicos correspondientes a cuadrados y triángulos moleculares era una tendencia general, se abordó un estudio teórico mediante el método GIAO-DFT (mirar la metodología de cálculos teóricos, capítulo 7)<sup>17,18</sup>. Para poder contrastar los datos experimentales con los obtenidos mediante los cálculos, se eligió el único ejemplo de la bibliografía (Stang y col.)<sup>5</sup> donde se han resuelto por difracción de Rayos X las estructuras correspondientes a un cuadrado y un triángulo molecular. Estos macrociclos se obtuvieron utilizando la trimetilfosfina como ligando del platino, y el ligando *trans*-bis(4-piridil)etileno como arista. Debido al gran tamaño de estas supramoléculas, se utilizó un modelo simplificado (**figura 4-15**) que corresponde al entorno de un átomo de platino.

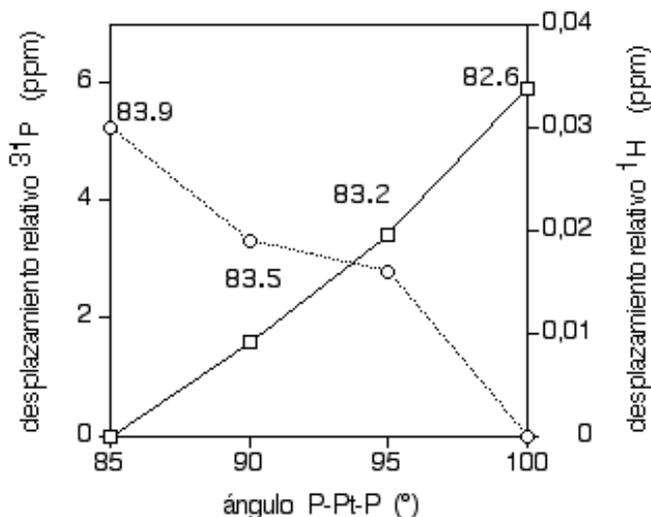


**Figura 4-15:** Modelo molecular utilizado ( $[\text{Pt}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2(\text{PMe}_3)_2]$ ) en los cálculos GIAO-DFT

El análisis de la estructura de los compuestos cuadrados y triangulares muestra ligeras diferencias, ya que, si bien el ángulo P-Pt-P tiene un valor similar en las dos estructuras (alrededor de  $95^\circ$ ), el ángulo N-Pt-N es ligeramente diferente ( $82^\circ$  para el

triángulo y 87° para el cuadrado). Los resultados obtenidos tras el análisis mediante el método GIAO-DFT, indican una variación de 0,24 ppm hacia campos bajos de los desplazamientos químicos de los protones  $\alpha$  de la piridina en los macrociclos cuadrados, lo que concuerda con la variación observada (0,09 ppm) en los datos experimentales presentados en el trabajo de Stang y los compuestos correspondientes de platino en este trabajo (0,09-0,17 ppm). La tendencia contraria, observada para los desplazamientos químicos en RMN de  $^{31}\text{P}$ , fue también estudiada mediante los mismos cálculos, de donde se obtiene una variación de 1,6 ppm hacia campos altos de los desplazamientos químicos para el cuadrado molecular. En los compuestos preparados en este trabajo, la variación de desplazamiento químico en RMN de  $^{31}\text{P}$  entre el cuadrado y el triángulo molecular se encuentra entre 0,8 y 1,1 ppm. Estos resultados están de acuerdo también con otros datos experimentales descritos en la bibliografía<sup>4g,7,9</sup> para compuestos análogos. El estudio teórico de los complejos de paladio dio lugar a la obtención de resultados similares, es decir, una variación de 0,26 ppm hacia campos bajos para los protones  $\alpha$  de las piridinas y de 1,4 ppm hacia campos altos en el caso de la señal de RMN de  $^{31}\text{P}$  al pasar de triángulo a cuadrado.

Con el fin de analizar la influencia de la geometría sobre los desplazamientos químicos, se utilizó el modelo de la **figura 4-15**. Después de fijar el valor del ángulo P-Pt-P, se procedió a la optimización de la estructura y se calcularon los desplazamientos químicos correspondientes a los núcleos de la estructura optimizada. Asimismo, se estudió la variación del desplazamiento químico con el ángulo P-Pt-P y los resultados se muestran en la gráfica de la **figura 4-16**. Para valores pequeños del ángulo P-Pt-P, se obtiene un valor mayor del ángulo N-Pt-N optimizado, lo cual correspondería a una situación próxima al hipotético compuesto cuadrado. El cálculo de los desplazamientos químicos muestra una variación hacia campos altos para los valores de RMN de  $^{31}\text{P}$  cuando disminuye el valor del ángulo P-Pt-P, mientras que se observa la tendencia opuesta para los desplazamientos químicos calculados en RMN de  $^1\text{H}$ . Cabe resaltar que los valores que adopta el ángulo optimizado N-Pt-N al variar el ángulo P-Pt-P se encuentran en un intervalo muy reducido (82,6-83,9°).



**Figura 4-16:** Desplazamientos relativos en RMN de  $^{31}\text{P}$  para la fosfina ( $\square$ ) y en RMN de  $^1\text{H}$  de los protones  $\alpha$  de la piridina ( $\circ$ ) calculados con el método GIAO-DFT para el complejo modelo (**figura 4-15**). El valor optimizado del ángulo N-Pt-N (en grados) está indicado en la figura para cada ángulo P-Pt-P considerado.

Un análisis detallado de las contribuciones diamagnéticas y paramagnéticas en los desplazamientos químicos revela que las variaciones indicadas en la **figura 4-16** se deben principalmente a la contribución paramagnética. La componente paramagnética es inversamente proporcional a la separación entre los orbitales ocupados y virtuales<sup>19</sup>. Para este sistema, el acoplamiento a través del operador magnético es posible para los orbitales  $\pi$ -enlazantes de las fosfinas y el orbital virtual que corresponde a la combinación de los orbitales  $dx^2-y^2$  (Pt) y los orbitales  $\sigma$  de las fosfinas (en la referencia 19 se encuentra un ejemplo detallado sobre el efecto del operador magnético). El valor de la separación entre dichos orbitales disminuye de forma inversa al valor del ángulo P-Pt-P, principalmente debido al orbital virtual. El análisis de las poblaciones NBO<sup>20</sup> indicó también una disminución de la densidad electrónica de los átomos de fósforo para los ángulos P-Pt-P mayores, lo que da lugar a un mayor desapantallamiento, y como consecuencia, a un valor mayor de desplazamiento químico, tal y como se espera a partir de los datos de la **figura 4-16**.

De este modo el estudio realizado permite afirmar que las tendencias observadas en las posiciones relativas de los desplazamientos químicos, entre los macrociclos

cuadrados y triángulos son de tipo general y se deben a la diferente geometría alrededor de los átomos metálicos.

#### 4-4- ESTUDIO ELECTROQUÍMICO DE LOS MACROCICLOS C<sub>3</sub>/T<sub>3</sub> Y C<sub>4</sub>/T<sub>4</sub> MEDIANTE VOLTAMETRÍA CÍCLICA

Dada la conocida capacidad del ferroceno de participar en procesos de oxidación/reducción, se estudió mediante voltametría cíclica el comportamiento redox de los macrociclos derivados de la dppf (C<sub>3</sub>/T<sub>3</sub> y C<sub>4</sub>/T<sub>4</sub>), y también de sus precursores E<sub>3</sub> y E<sub>4</sub>. Los experimentos se llevaron a cabo a temperatura ambiente con disoluciones desoxigenadas de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (calidad HPLC) que contenían NBu<sub>4</sub>PF<sub>6</sub> (0,1M) como electrolito soporte y una concentración 5x10<sup>-4</sup>M del metal (Pd o Pt). La velocidad de barrido fue de 100 mV/s y las medidas se hicieron utilizando el ferroceno, [Fe(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>]<sup>0/+</sup>, como referencia externa (E<sub>1/2</sub> = 0,15 V, con una separación de picos de 122 mV en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>).

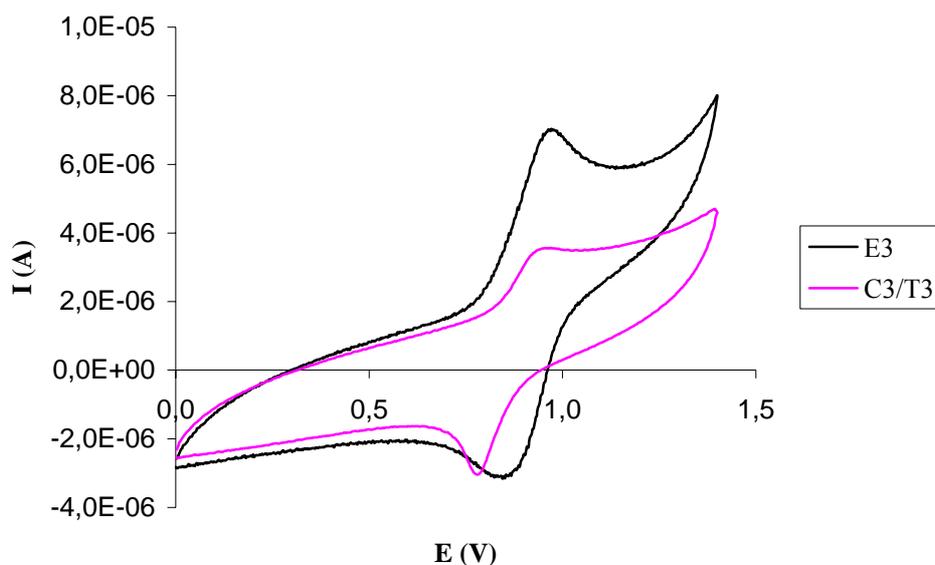
Para todos los compuestos, se observó en el voltamograma cíclico una única onda de oxidación reversible, que muy probablemente corresponde al proceso Fe<sup>2+/3+</sup>, si se tiene en cuenta que los fragmentos ferrocenilo se comportan independientemente y que por lo tanto, los iones Fe(II) se oxidan simultáneamente. Si existiera comunicación electrónica entre las unidades ferrocenilo, cuando se produce la oxidación de uno de los Fe(II) el potencial del otro se vería fuertemente afectado, resultando ser mucho más resistente a la oxidación. Este hecho se debe a que, mientras el ferroceno se comporta como dador de electrones, el ferricinio tiene un fuerte carácter electroatrayente, lo que se traduciría en una diferencia de potenciales de semionda entre las unidades metálicas.

En la **tabla 4-2** se muestran los valores de E<sub>1/2</sub> obtenidos para los compuestos estudiados.

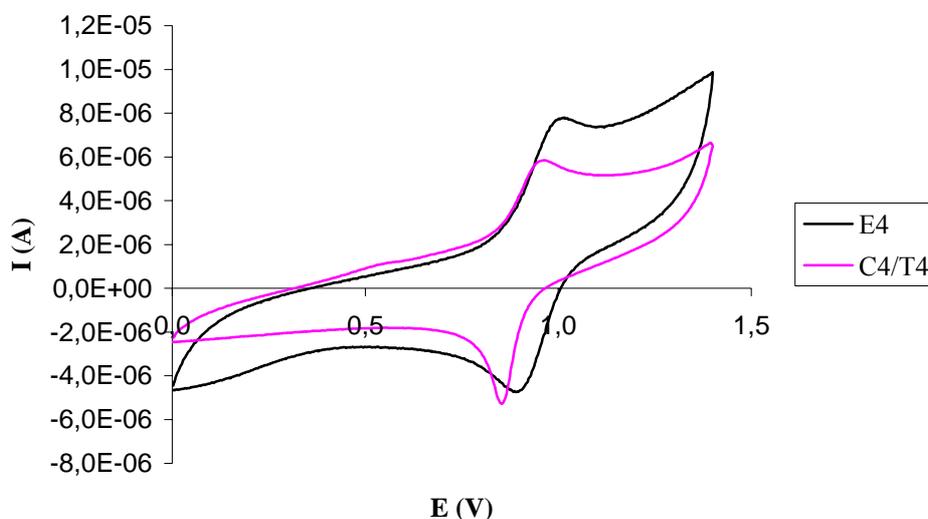
Compuesto	$E_{ox}$ , V
[Pt(dppf)(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ](OTf) <sub>2</sub>	0,75
[Pd(dppf)(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ](OTf) <sub>2</sub>	0,80
<b>C<sub>3</sub>/T<sub>3</sub></b>	<b>0,71</b>
<b>C<sub>4</sub>/T<sub>4</sub></b>	<b>0,77</b>

**Tabla 4-2:** Valores de los potenciales de oxidación para los macrociclos **C<sub>3</sub>/T<sub>3</sub>** y **C<sub>4</sub>/T<sub>4</sub>**.

En las **figuras 4-17** y **4-18**, se muestran las curvas electroquímicas registradas para (**E<sub>3</sub>**, **C<sub>3</sub>/T<sub>3</sub>**) y (**E<sub>4</sub>**, **C<sub>4</sub>/T<sub>4</sub>**) respectivamente.



**Figura 4-17:** Curvas electroquímicas registradas para los compuestos **E<sub>3</sub>** y **C<sub>3</sub>/T<sub>3</sub>** a una velocidad de barrido de 100 mV/s.



**Figura 4-18:** Curvas electroquímicas registradas para los compuestos  $E_4$  y  $C_4/T_4$  a una velocidad de barrido de 100 mV/s.

Ya que a una concentración de 0,5 mM (respecto al metal), la especie triangular es claramente la mayoritaria en los dos equilibrios estudiados  $C_3/T_3$  y  $C_4/T_4$ , se puede atribuir la única onda de oxidación obtenida a los 3 átomos de hierro de dicha especie. En el caso de que existiera la otra especie en equilibrio, su proceso de oxidación/reducción daría lugar a una onda muy pequeña y por tanto, imperceptible.

La señal correspondiente al triángulo molecular  $T_3$  se encuentra ligeramente desplazada hacia potenciales de oxidación menores respecto a la curva correspondiente a su precursor  $E_3$ , lo que se puede explicar por el efecto que produce el cambio de los átomos unidos directamente al metal (dos átomos de nitrógeno por dos de oxígeno). Esta substitución da lugar a un enriquecimiento electrónico del complejo metálico y como consecuencia, a una menor dificultad del proceso de oxidación. El mismo efecto se observa para el triángulo molecular  $T_4$  y para otros compuestos análogos descritos en la bibliografía<sup>21</sup>.

#### 4-5- ESTUDIO DE RECONOCIMIENTO MOLECULAR

Los macrociclos preparados poseen cavidades pobres en electrones, debido tanto a sus elevadas cargas positivas y como a la presencia de anillos fluorados en su esqueleto. Por ello, estos macrociclos, en principio, podían actuar como anfitriones de huéspedes ricos en electrones en procesos de reconocimiento molecular. En primer lugar se eligió el ligando 1,3,5-trimetoxibenceno como huésped rico en electrones. Experimentalmente, se añadieron volúmenes conocidos de la solución de dicho huésped en nitrometano deuterado a las soluciones de los complejos fluorados ( $C_1/T_1$ ,  $C_2/T_2$ ,  $C_5/T_5$  y  $C_6/T_6$ ) en el mismo disolvente. En los espectros de RMN de  $^1H$ , no se observaron cambios ni en las señales del huésped ni en las señales del anfitrión, ni tampoco en la relación cuadrado/triángulo. Los mismos resultados se obtuvieron al repetir los ensayos en diclorometano para los macrociclos  $C_3/T_3$  y  $C_4/T_4$ . Estos experimentos no se pudieron realizar en otros disolventes más utilizados en este tipo de procesos tales como el  $CH_3OH$  o el  $H_2O$ , debido a la insolubilidad de los macrociclos en ellos. Como consecuencia, se pensó en abordar la síntesis de nuevos macrociclos solubles en agua cuyo estudio se detalla en el capítulo siguiente.

#### 4-6-BIBLIOGRAFÍA

- 1- K. Kasai, M. Aoyagi, M. Fujita, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, 122, 2140.
- 2- M. Fujita, S. Nagao, M. Iida, K. Ogata, K. Ogura, *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, 115, 1574.
- 3- M. Fujita, K. Ogura, *Coord. Chem. Rev.*, **1996**, 148, 249.
- 4- (a) M. Fujita, O. Sasaki, T. Mitsuhashi Fujita, J. Yazaki, K. Yamaguchi, K. Ogura, *Chem. Commun.*, **1996**, 1535. (b) M. Fujita, K. Ogura, *Coord. Chem. Rev.*, **1996**, 148, 249. (c) M. Fujita, K. Ogura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1996**, 69, 1471. (d) S. B. Lee, S. Hwang, D. S. Cheng, H. Yun, J. -I Hong, *Tetrahedron Lett.*, **1998**, 39, 873. (e) F. M. Romero, R. Ziessel, A. Dupont-Gervais, A. van Dorsselaer, *Chem. Commun.*, **1996**, 551. (f) R. -D Schnebeck, E. Freisinger, B. Lippert, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2000**, 1193. (g) A. Sautter, G. Schmid, G. Jung, F. Würthner, *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, 123, 5424. (h) K. -M. Park, S. -Y. Kim, J. Heo, D. Whang, S. Sakamoto, K. Yamaguchi, K. Kim, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, 124, 2140.
- 5- M. Schweiger, S. R. Seidel, A. M. Arif, P. J. Stang, *Inorg. Chem.*, **2002**, 41, 2556.
- 6- M. Ferrer, M. Mounir, O. Rossell, E. Ruiz, M. A. Maestro, *Inorg. Chem.*, **2003**, 42, 5890.
- 7- M. Ferrer, L. Rodríguez, O. Rossell, *J. Organomet. Chem.*, **2003**, 681, 158.
- 8- C. A. Schalley, A. Lützen, M. Albrecht, *Chem. Eur. J.*, **2004**, 10, 1071.
- 9- P. J. Stang, D. H. Cao, S. Saito, A. M. Arif, *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, 117, 6273.
- 10- P. Dierkes, P. W. N. M Van Leeuwen, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1999**, 1519.
- 11- (a) P. J. Stang, B. Olenyuk, J. Fan, A. M. Arif, *Organometallics*, **1996**, 15, 904. (b) S. -S Sun, J. A. Anspach, A. J. Lees, *Inorg. Chem.*, **2002**, 41, 1862.
- 12- F. Würthner, A. Sautter, D. Schmid, P. J. A. Weber, *Chem. Eur. J.*, **2001**, 7, 894.
- 13- C. A. Schalley, T. Muller, P. Linnartz, M. Witt, M. Schäfer, A. Lützen, *Chem. Eur. J.*, **2002**, 8, 3538.
- 14- P. J. Stang, *Chem. Eur. J.*, **1998**, 19, 4.
- 15- A. Mayr, J. Guo, *Inorg. Chem.*, **1999**, 38, 921.
- 16- P. J. Stang, J. A. Whiteford, *Organometallics*, **1994**, 13, 3776.

- 17- F. Jensen, *Introduction to Computational Chemistry*; J. Wiley & Sons, Chichester, **1999**.
- 18- W. Koch, M. C Holthausen,. *A Chemist's Guide to Density Functional Theory*; Wiley-VCH Verlag, Weinheim, **2000**.
- 19- Y. Ruiz-Morales, T Ziegler,. *J. Phys. Chem. A*, **1998**, 102, 3970.
- 20- A. E Reed, L. A Curtiss, F Weinhold,. *Chem. Rev.*, **1988**, 88, 899.
- 21- S.-S. Sun, J. A. Anspach, A. J. Lees, P. Y. Zavalij, *Organometallics*, **2002**, 21, 685.



