

## **Capítulo 8: Conclusiones**

1- Se han sintetizado, mediante reacciones de acoplamiento cruzado, dos compuestos orgánicos fluoroarílicos, 4-(4-bromotetrafluorofenil)piridina (**L**<sub>1</sub>) y 4-(4-bromo-2,5-difluorofenil)piridina (**L**<sub>2</sub>), que poseen un grupo piridina susceptible de coordinarse a centros metálicos en reacciones de autoensamblaje, y se ha determinado la estructura cristalina para el compuesto **L**<sub>1</sub>.

2- Se ha sintetizado el compuesto orgánico fluoroarílico lineal 1,4-bis(4-piridil)tetrafluorobenceno (**A**<sub>1</sub>) con dos piridinas terminales, capaz de actuar directamente como arista molecular en procesos de autoensamblaje.

3- Se ha sintetizado una oligoamida que contiene tres anillos aromáticos (dos piridinas y una pirimidina) a partir de la 2,6-diaminopiridina y 4,6-dicarbonilpirimidina con el objetivo de formar posteriormente un heptámero, cuya obtención no ha sido posible.

4- Se han sintetizado los compuestos organometálicos de Au(I) aniónicos lineales: (NBu<sub>4</sub>)[Au(C<sub>5</sub>F<sub>4</sub>N)<sub>2</sub>] (**A**<sub>2</sub>) y (NBu<sub>4</sub>)[Au(C<sub>6</sub>F<sub>4</sub>py)<sub>2</sub>] (**A**<sub>3</sub>) como posibles aristas metálicas en reacciones de autoensamblaje, ya que tienen dos nitrógenos situados aproximadamente a 180°, y se ha determinado la estructura cristalina de la arista **A**<sub>2</sub>. Su utilización como aristas no ha conducido a la obtención de los polígonos heterometálicos deseados, debido a la baja basicidad de los átomos de nitrógeno de las piridinas fluoradas (**A**<sub>2</sub>) o a la formación de oligómeros o polímeros (**A**<sub>3</sub>).

5- Se han sintetizado los compuestos organometálicos neutros de Au(I) [Au(C<sub>5</sub>F<sub>4</sub>N)(PPh<sub>3</sub>)] (**A**<sub>4</sub>) y [Au(C<sub>6</sub>F<sub>4</sub>py)(PPh<sub>3</sub>)] (**A**<sub>5</sub>). Las reacciones de **A**<sub>5</sub>, cuya estructura se ha determinado, con compuestos del tipo [M(OTf)<sub>2</sub>(difos)] han conducido a la formación de compuestos trinucleares del tipo [M(difos){(pyC<sub>6</sub>F<sub>4</sub>)Au(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>](OTf)<sub>2</sub>, (M = Pt, Pd; difos = dppp, dppf).

6- Se han preparado una serie de compuestos del tipo esquina:  $[M(OTf)_2(\text{difos})]$  ( $M = \text{Pt, Pd}$ ; difos = dppp, dppf y depe),  $[M(NO_3)_2(\text{en})]$  ( $M = \text{Pt, Pd}$ ),  $[M(4\text{-CNpy})_2(\text{dppp})](OTf)_2$  ( $M = \text{Pt, Pd}$ ) y  $[M(\text{dppp})(4\text{-BrC}_6\text{F}_4)_2]$  ( $M = \text{Pt, Pd}$ ), y se han utilizado en reacciones de autoensamblaje. La determinación de la estructura cristalina del compuesto  $[Pd(\text{dppf})(H_2O)_2](OTf)_2$  muestra que la difosfina adopta un ángulo *bite* de  $96,25(5)^\circ$ .

7- Las reacciones de la arista orgánica fluoroarílica 1,4-bis(4-piridil)tetrafluorobenceno ( $A_1$ ) con las diferentes esquinas del tipo  $[M(OTf)_2(\text{difos})]$  han dado lugar a un equilibrio en solución entre un cuadrado y un triángulo moleculares. Este equilibrio se puede desplazar hacia la formación mayoritaria de una u otra especie, según diferentes factores como la concentración del metal en solución o la temperatura. También se ha comprobado que la naturaleza del metal, el ángulo *bite* de la difosfina y la longitud y flexibilidad de la arista influyen decisivamente en la composición del equilibrio triángulo/cuadrado.

8- Los estudios teóricos realizados para determinar la estabilidad relativa de las supramoléculas cuadradas y triangulares de Pt y Pd en función del ángulo *bite* de la difosfina mediante cálculos de mecánica clásica empleando el campo de fuerzas universal (UFF), no han mostrado una relación directa entre ambos factores. En todos los casos estudiados (dppp, dppf y depe) se ha observado una mayor estabilidad de la estructura cuadrada respecto a la triangular, hecho que contrasta con los resultados experimentales en los que se encuentra que para la dppf la especie triangular es la más favorable.

9- Los estudios GIAO-DFT realizados con el complejo modelo  $[Pt(C_5H_5N)_2(PMe_3)_2]$  permiten explicar que, de forma general, las señales de RMN de  $^1H$  de los grupos piridina de los cuadrados moleculares aparecen a campos más bajos que las correspondientes a los triángulos moleculares, mientras que se observa la tendencia opuesta en el caso de las señales de RMN de  $^{31}P$ .

10- Los macrociclos sintetizados a partir de compuestos de Pd y Pt con ligandos fosfina no han mostrado interacción con moléculas orgánicas neutras ricas en electrones en disolventes orgánicos.

11- La reacción de autoensamblaje en solución entre la arista orgánica  $\mathbf{A}_1$  y la esquina  $[\text{Pd}(\text{NO}_3)_2(\text{en})]$  ha dado lugar a la formación del cuadrado molecular correspondiente como especie única. En el caso el derivado análogo de Pt, ha sido necesario llevar a cabo la reacción en estado sólido.

12- La solubilidad de los cuadrados  $[\text{M}(\text{en})(\mathbf{A}_1)]_4(\text{NO}_3)_8$ , ( $\text{M} = \text{Pt}, \text{Pd}$ ) en agua, ha permitido realizar estudios de reconocimiento molecular de moléculas orgánicas ricas en electrones en solución acuosa. Mediante la espectroscopia de RMN de  $^1\text{H}$  se ha estudiado la variación de los desplazamientos químicos del huésped al interactuar con el anfitrión, y a partir de los datos obtenidos se ha podido determinar la estequiometría de asociación y la constante de equilibrio para algunos ejemplos.

13- Dadas las características estructurales y la solubilidad de los macrociclos  $[\text{M}(\text{en})(\mathbf{A}_1)]_4(\text{NO}_3)_8$  en agua, se han examinado sus posibles interacciones con el DNA. Los datos obtenidos sugieren que mientras el macrociclo de Pt ( $\mathbf{C}_7$ ) actúa como metalintercalador, la interacción debida al metalociclo de Pd ( $\mathbf{C}_8$ ) no es puramente intercaladora. Los estudios de la actividad antiproliferativa del cuadrado de Pt frente a células tumorales de Leucemia HL-60, han mostrado resultados positivos en comparación a los encontrados con el patrón cisplatino.

14- Se han sintetizado los compuestos organometálicos de oro de fórmula general  $[\text{Au}(\text{R})(\text{CN}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{C}_{10}\text{H}_{21})]$  ( $\text{R} = -\text{C}_6\text{F}_5, -\text{C}_6\text{F}_4\text{py}, -\text{C}_5\text{F}_4\text{N}$ ) que contienen una cadena alifática larga unida al grupo isonitrilo, y se ha investigado su posible comportamiento como cristales líquidos. El resultado ha sido positivo en todos los casos y se ha observado que la presencia de grupos perfluoroarilos da lugar a una disminución en las temperaturas de transición, rangos mesogénicos cortos y a una mayor preferencia por la fase SmA respecto al compuesto análogo con  $\text{R} = \text{Cl}$ .



