

Desenvolupament de Nous Mono i Bimacrocicles Funcionalitzats amb Grups Luminescents o Electroquímicament Actius

Memòria de Tesi Doctoral
ABEL TAMAYO HARO

Directors: Lluís Escriche Martínez i Carlos Lodeiro Espiño

Facultat de Ciències
Departament de Química
Universitat Autònoma de Barcelona
2006

Aquesta Tesi Doctoral ha estat finançada pel Departament d'Universitats Recerca i Societat de la Informació a través de la beca FI2002-00320, per la Comisión Interministerial de Ciencia y Tecnología a través dels projectes BQU2000-0233 i CTQ2004-04134, i per la Fundação para a Ciência e Tecnologia i Fundo Europeu de Desenvolvimento Regional a través del projecte POCI/QUI/55519/2004.

LLUÍS ESCRICHE MARTÍNEZ

Professor titular del Departament de Química
de la Universitat Autònoma de Barcelona

i

CARLOS LODEIRO ESPÍÑO

Professor auxiliar convidat del Departamento de Química
de la Universidade Nova de Lisboa. Investigador auxiliar del REQUIMTE

CERTIFIQUEM:

Que en Abel Tamayo Haro, llicenciat en Ciències Químiques, ha realitzat sota la nostra direcció la tesi doctoral que porta per títol:

*“Desenvolupament de Nous Mono i Bimacrocicles Funcionalitzats amb Grups Luminescents
o Electroquímicament Actius”*

i que recull aquesta memòria per optar al grau de Doctor en Ciències Químiques.

I perquè així consti, signem el present certificat a Bellaterra el 25 de juliol de 2006.

Dr. Lluís Escriche Martínez

Dr. Carlos Lodeiro Espiño

Als Pares i a la Maria del Mar,

AGRAÏMENTS

La redacció d'una memòria de tesi doctoral és la darrera etapa d'un treball de diversos anys, un treball d'equip, no pas un d'individual.

En primer lloc voldria agrair als Doctors Jaume Casabó Gispert, Lluís Escriche Martínez i Carlos Lodeiro Espiño l'haver-me permès treballar al seu costat i aprendre d'ells tant a nivell científic com a nivell personal. Gràcies.

Voldria agrair el suport de les institucions: Universitat Autònoma de Barcelona, Universidade Nova de Lisboa, Universidade de Vigo, Universitat de Barcelona, University of Helsinki, University of Jyväskylä, Universidad Nacional del Litoral, i sobretot el de les persones: companys del Departament de Química de la UAB; Doctors Fernando Pina, Jorge Parola, João Carlos Lima, Maria João Melo i José Luis Capelo (UNL); Doctora Berta Covelo (UV); Doctors Joan Ribas i Jordi Ribas-Ariño (UB); Doctor Raikko Kivekäs (UH); Doctor Reijo Sillanpää (UJ); Doctor Carlos Brondino (UNL). Gràcies.

A banda dels caps, en el grup de recerca hi ha hagut altres companys que m'han ajudat dia rere dia: Eva Pascual, Mateu Plà, Manuel de Miguel, Silvia Jurado, Lydia Vaquer, Laia Francàs. Gràcies.

Finalment agrair a tothom de qui he llegit i a tothom que ens llegirà, doncs el coneixement no deixa d'ésser una xarxa que es va expandint, fem-la créixer!.

PRESENTACIÓ DE LA MEMÒRIA DE TESI

D'acord amb la normativa vigent, i prèvia autorització de la Comissió de Doctorat de la Universitat Autònoma de Barcelona (sessió de 19 de Juny de 2006), aquesta memòria de tesi es presenta sota la modalitat de “*compendi de publicacions*”.

A banda de les tres publicacions presentades a la Comissió de Doctorat (Articles 1, 2 i 3), aquesta memòria recull un darrer article publicat *on line* el 15 d'agost de 2006 (Article 4). Els quatre articles s'adjunten a l'Annex de la memòria sota el títol “*Publicacions de Tesi*”.

Article 1: “*Color Tuning of a Nickel Complex with a Novel N₂S₂ Pyridine-Containing Macrocyclic Ligand*” Tamayo, A.; Casabó, J.; Escriche, Ll.; Lodeiro, C.; Covelo, B.; Brondino, C. D.; Kivekäs, R.; Sillampää, R. *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 1140-1149.

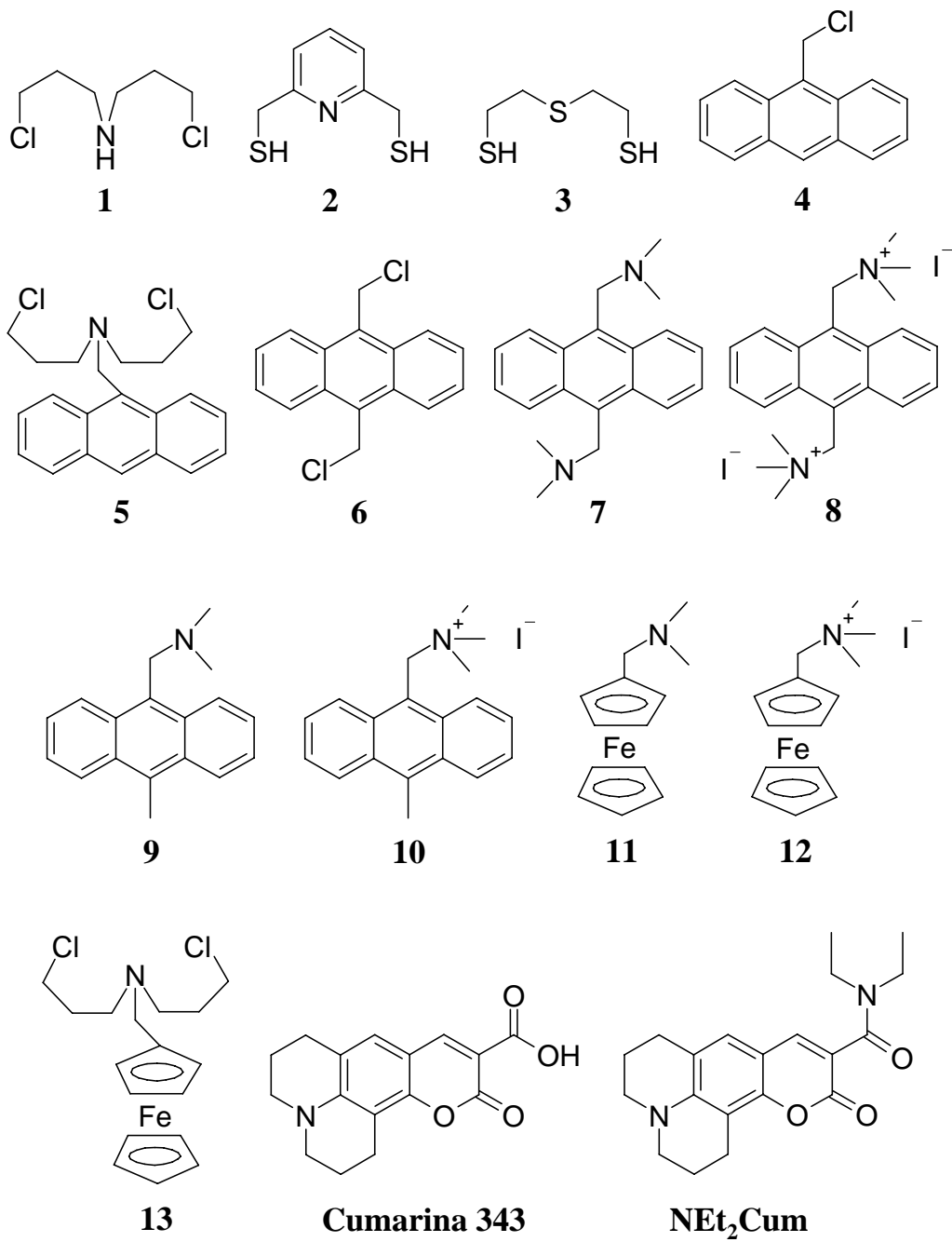
Article 2: “*New Fluorescence PET Systems Based on N₂S₂ Pyridine-Anthracene-Containing Macrocyclic Ligands. Spectrophotometric, Spectrofluorimetric, and Metal Ion Binding Studies*” Tamayo, A.; Lodeiro, C.; Escriche, Ll.; Casabó, J.; Covelo, B.; González, P. *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 8105-8115.

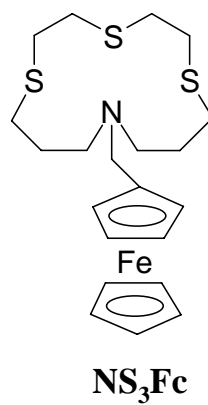
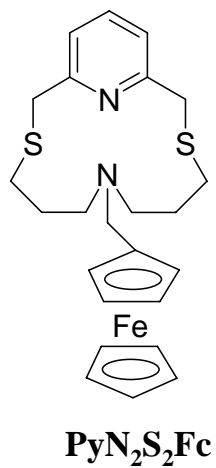
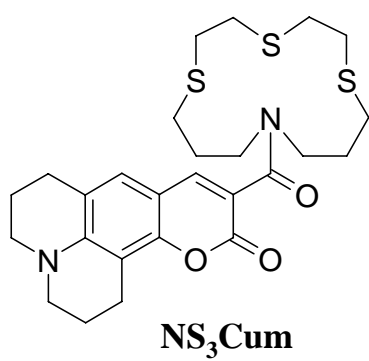
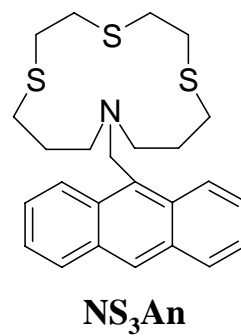
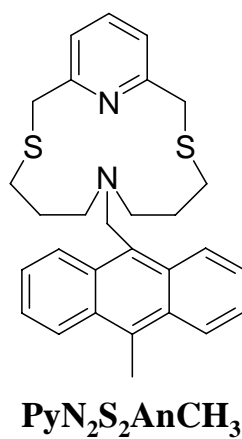
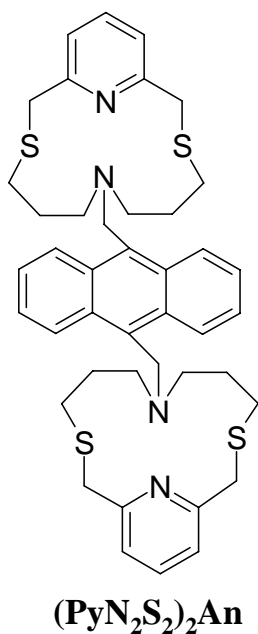
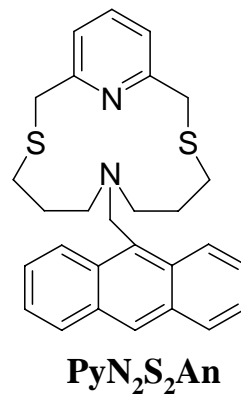
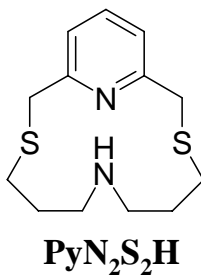
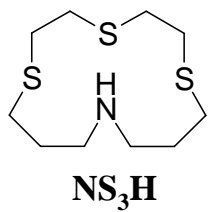
Article 3: “*Synthesis, Complexation and Spectrofluorometric Studies of a New NS₃ Anthracene-Containing Macrocyclic Ligand*” Tamayo, A.; Escriche, Ll.; Casabó, J.; Covelo, B.; Lodeiro, C. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, *15*, 2997-3004.

Article 4: “*Structural and Magnetic Properties of a Complete Halide Series of Ni(II) Complexes with a Pyridine-Containing 14-Membered Macrocycle*” Tamayo, A.; Escriche, Ll.; Lodeiro, C.; Ribas-Ariño, J.; Ribas, J.; Covelo, B.; Casabó, J. *Inorg. Chem.* (publicat *on line* el 15 d'agost de **2006**).

Els resultats de la tesi no inclosos en aquestes publicacions també es troben recollits a la present memòria, i fan referència fonamentalment als macrocicles funcionalitzats **NS₃Cum**, **NS₃Fc** i **PyN₂S₂Fc**. El treball experimental referent a aquests macrocicles es presenta en el Capítol VII sota el títol “*Experimental Pendent de Publicació*”.

LLEGENDA





ÍNDIX GENERAL

I. INTRODUCCIÓ	15
II. SÍNTESI DE MACROCICLES	29
III. SÍNTESI DE COMPLEXOS	49
IV. PROPIETATS I REACTIVITAT DELS COMPLEXOS DE Ni(II) AMB PyN ₂ S ₂ H ...	71
V. PROPIETATS DELS MACROCICLES FUNCIONALITZATS	85
VI. CONCLUSIONS	109
VII. EXPERIMENTAL PENDENT DE PUBLICACIÓ	119
ANNEX: PUBLICACIONS DE TESI	

CAPÍTOL I

INTRODUCCIÓ

1. Punt de partida	19
1.1 Compostos macrocíclics	19
1.2 Antecedents del grup de recerca	20
1.3 Quimiosensors	22
2. Cerca bibliogràfica	24
2.1 Macrocicles de 14 baules amb entorns coordinants N_2S_2	24
2.2 Macrocicles de 14 baules amb entorns coordinants NS_3	26
3. Objectius	27

1. PUNT DE PARTIDA

1.1 Compostos macrocíclics

Un macrocicle és una molècula constituïda per un anell de nou baules o més, on com a mínim tres d'elles són àtoms amb propietats donadores.¹ Les propietats coordinants d'un compost macrocíclic estan definides principalment, per la mida i la rigidesa de la cavitat macrocíclica així com per el nombre, naturalesa i disposició dels seus àtoms donadors.² La modulació apropiada d'aquests paràmetres pot donar lloc a l'obtenció de compostos macrocíclics amb excel·lents propietats coordinants, capaços de coordinar selectivament diferents cations metàl·lics. Tot i que la natura sempre ha sabut aprofitar les excepcionals propietats dels compostos macrocíclics (Figura I.1), no ha estat fins als darrers quaranta anys que la comunitat científica li ha començat a seguir les passes.³

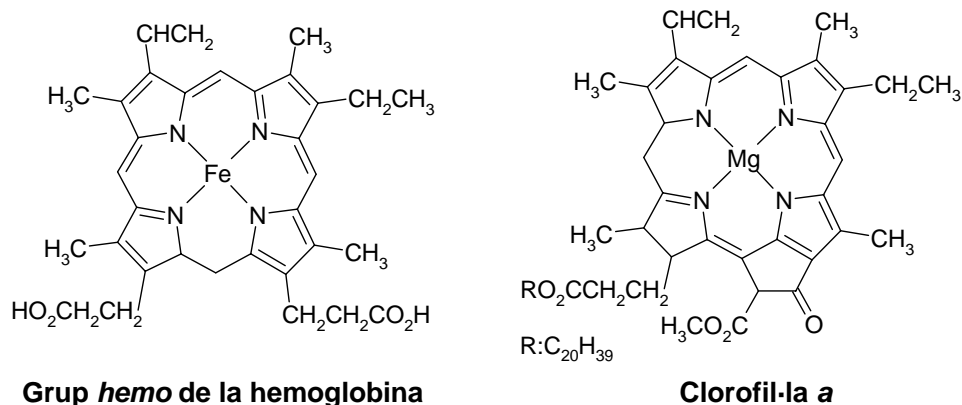


Figura I.1. Exemples de compostos macrocíclics d'origen biològic.

Els primers macrocicles emprats per a complexar cations metàl·lics van ésser els oxamacrocicles anomenats “èters corona”, el caràcter dur dels quals els confereix gran afinitat per cations durs com els ions alcalins o alcalinoterris. La substitució total o parcial dels àtoms d'oxigen per altres heteroàtoms, dóna lloc a l'obtenció de sistemes coordinants més tous segons la teoria de Pearson,⁴ capaços de complexar cations metàl·lics de transició.⁵

¹ Milgrom, L. R. *The Colours of Life: An Introduction to the Chemistry of Porphyrins and Related Compounds*; Oxford University Press: New York, **1997**.

² Lindoy, L. F. *The Chemistry of Macrocyclic Ligand Complexes*; Cambridge University Press: Cambridge, **1989**.

³ L'any 1967 Charles Pedersen va descobrir que l'afinitat dels èters corona per determinats cations metàl·lics alcalins i alcalinoterris, es pot modificar variant la mida de la cavitat macrocíclica. Pedersen, C. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, 89, 7017-7036.

⁴ Pearson, R. G. *Hard and Soft Acids and Bases*; Van Nostrand-Reinhold: New York, **1973**.

⁵ Izatt, R. M.; Christensen, J. J. *Progress in Macrocyclic Chemistry*; John Wiley & Sons: New York, **1979**.

1.2 Antecedents del grup de recerca

El grup de recerca en el que s'ubica aquesta tesi, ha dedicat bona part dels esforços dels darrers anys a l'estudi de macrocicles amb conjunts mixtes d'àtoms donadors. Fruit d'aquests estudis s'ha descrit la síntesi d'un elevat nombre de nous compostos macrocíclics, les propietats complexants dels quals han estat assajades principalment, enfront de cations metàl·lics de transició.⁶⁻²⁷

⁶ Escriche, L.; Sanz, M.; Casabó, J.; Teixidor, F.; Molins, E.; Miravittles, C. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1989**, 9, 1739-1743.

⁷ Casabó, J.; Escriche, L.; Alegret, S.; Jaime, C.; Pérez-Jiménez, C.; Rius, J.; Molins, E.; Miravittles, C.; Teixidor, F.; Mestres, L. *Inorg. Chem.* **1991**, 30, 1893-1898.

⁸ Casabó, J.; Mestres, L.; Escriche, L.; Teixidor, F.; Pérez-Jiménez, C. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1991**, 8, 1969-1971.

⁹ Lockhart, J. C.; Mousley, D. P.; Hill, M. N. S.; Tomkinson, N. P.; Teixidor, F.; Almajano, M. P.; Escriche, L.; Casabó, J.; Sillanpää, R.; Kivekas, R. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1992**, 19, 2889-2897.

¹⁰ Lockhart, J. C.; Mousley, D. P.; Forsyth, G. A.; Teixidor, F.; Almajano, M. P.; Escriche, L.; Casabó, J.; Sillanpää, R.; Kivekas, R. *J. Chem. Soc., Perkin Trans.* **1994**, 6, 1309-1316.

¹¹ Kivekas, R.; Sillanpää, R.; Escriche, L.; Almajano, M. P.; Teixidor, F.; Casabó, J. *Acta Crystallogr.* **1994**, C50, 2047-2049.

¹² Escriche, L.; Lucena, N.; Casabó, J.; Teixidor, F.; Kivekas, R.; Sillanpää, R. *Polyhedron* **1995**, 14, 649-654.

¹³ Casabó, J.; Escriche, L.; Pérez-Jiménez, C.; Muñoz, J. A.; Teixidor, F.; Bausells, J.; Errachid, A. *Anal. Chim. Acta* **1996**, 320, 63-68.

¹⁴ Escriche, L.; Almajano, M.-P.; Casabó, J.; Teixidor, F.; Lockhart, J. C.; Forsyth, G. A.; Kivekas, R.; Sundberg, M. *Polyhedron* **1996**, 15, 4203-4209.

¹⁵ Kivekas, R.; Muñoz, J. A.; Escriche, L.; Casabó, J.; Sillanpää, R. *Acta Crystallogr.* **1997**, C53, 126-128.

¹⁶ Muñoz, J. A.; Escriche, L.; Casabó, J.; Kivekas, R.; Sillanpää, R. *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 947-949.

¹⁷ Muñoz, J. A.; Escriche, L.; Casabó, J.; Pérez-Jiménez, C.; Kivekas, R.; Sillanpää, R. *Inorg. Chim. Acta* **1997**, 257, 99-104.

¹⁸ Rosell, J. *Treball de Recerca: Síntesi i estudi complexant de nous lligands macrocíclics piridínics que incorporen simultàniament centres coordinants de caràcter dur i tou*; Universitat Autònoma de Barcelona, **1998**.

¹⁹ Rovira, A. *Tesi Doctoral: Síntesi i estudi complexant de nous tetratiomacrocicles funcionalitzats i els seus derivats macrobíclics*; Universitat Autònoma de Barcelona, **1998**.

²⁰ Arca, M.; Blake, A. J.; Casabó, J.; Demartin, F.; Devillanova, F. A.; Garau, A.; Isaia, F.; Lippolis, V.; Kivekas, R.; Muns, V.; Schröder, M.; Verani, G. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2001**, 8, 1180-1188.

²¹ Muns, V. *Tesi Doctoral: Síntesi, caracterització i estudi complexant de tiamacrocicles 1-10-fenantrolínics, 2,2'-bipiridínics i 9,10-antracènic*; Universitat Autònoma de Barcelona, **2001**.

²² Escriche, L.; Muñoz, J. A.; Kivekas, R.; Sillanpää, R.; Casabó, J. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 12, 3258-3263.

²³ Jurado, S. *Treball de Recerca: Síntesi, caracterització i estudi complexant de tiamacrocicles que contenen la unitat 2,2'-bipiridina*; Universitat Autònoma de Barcelona, **2002**.

²⁴ Plà, M. *Tesi Doctoral: Síntesi i caracterització de macrocicles amb funcionalitzacions alifàtiques i electroquímicament actives*; Universitat Autònoma de Barcelona, **2004**.

²⁵ de Miguel, M. *Tesi Doctoral: Nous macrocicles amb nitrogen, sofre i fòsfor com a àtoms donadors. Preparació i estudi de les propietats complexants*; Universitat Autònoma de Barcelona, **2005**.

²⁶ Escriche, L.; Casabó, J.; Muns, V.; Kivekas, R.; Sillanpää, R. *Polyhedron* **2006**, 25, 801-808.

²⁷ Marques de Oliveira, I. A.; Plà-Roca, M.; Escriche, L.; Casabó, J.; Zine, N.; Bausells, J.; Samitier, J.; Errachid, A. *Mat. Sci. Eng. C* **2006**, 26, 394-398.

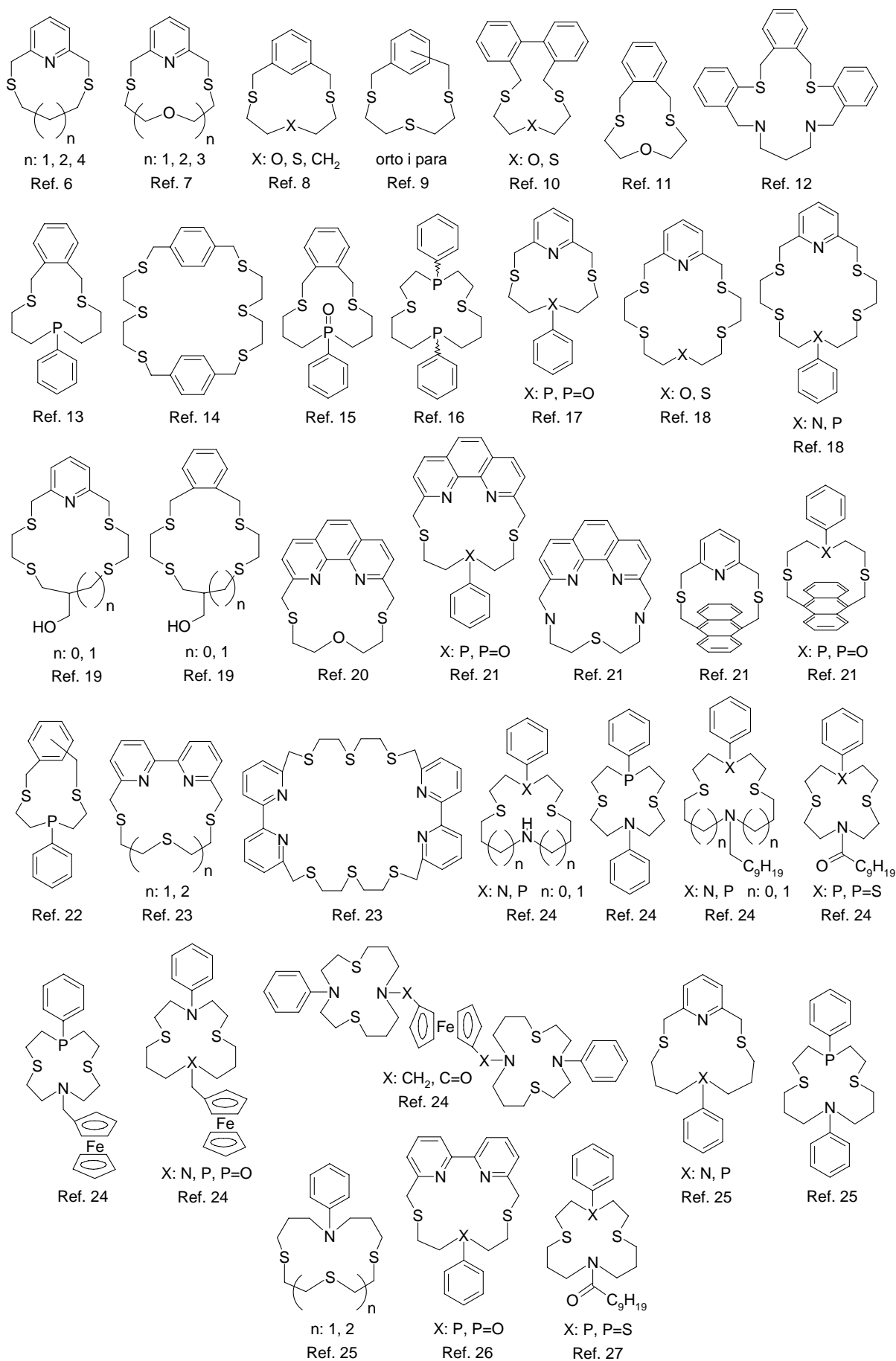


Figura I.2. Nous macrocicles sintetitzats en el grup. Ordenació segons data de publicació.

Tal i com mostra la Figura I.2, els macrocicles sintetitzats en el grup de recerca tenen en comú el fet de tenir com a mínim, dos grups tioèter en les seves estructures. Addicionalment, molts d'ells tenen una amina alifàtica de la que pegen funcionalitzacions exocícliques, les quals confereixen noves característiques als macrocicles (major solubilitat en medis apolars, propietats electroquímiques, ...).²⁴

1.3 Quimiosensors

La interacció entre un lligand i un analit modifica, en major o menor mesura, l'estructura electrònica del lligand. Si el lligand té alguna propietat física mesurable, la modificació dels seus nivells energètics pot generar canvis apreciables sobre aquesta propietat física. Quan aquests canvis són emprats per a detectar la presència i/o la concentració de determinades espècies en solució, el lligand en qüestió s'anomena "quimiosensor". Segons el tipus de propietat que s'utilitza per a detectar l'analit, els quimiosensors es classifiquen en quimiosensors colorimètrics,²⁸ luminescents,²⁹ electroquímics,³⁰ etc.

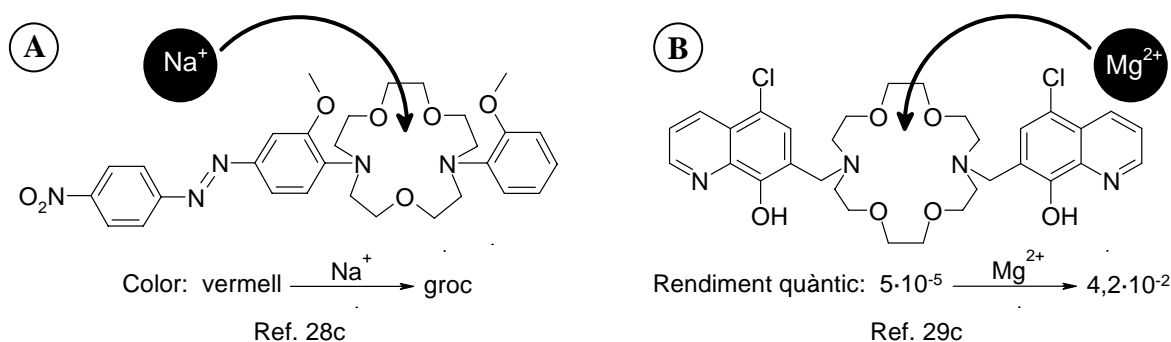


Figura I.3. Exemple de quimiosensor colorimètric (A), luminescent (B).

Si un lligand que es vol emprar com a quimiosensor no té cap propietat física amb interès analític, una estratègia habitual consisteix a unir-li una unitat que li confereixi la propietat desitjada. Amb aquesta intenció sovint es funcionalitzen macrocicles (i altres tipus de lligands), amb unitats luminescents o electroquímicament actives (Figura I.4 A i B, respectivament).

²⁸ a) Esteban-Gómez, D.; Fabbrizzi, L.; Licchelli, M.; Sacchi, D. *J. Mater. Chem.* **2005**, *15*, 2670-2675. b) Jun, E. J.; Swamy, K. M. K.; Bang, H.; Kim, S.-J.; Yoon, J. *Tetrahedron Lett.* **2006**, *47*, 3103-3106. c) Gunnlaugsson, T.; Leonard, J. P. *J. Chem. Soc., Perkin Trans.* **2002**, *12*, 1980-1985.

²⁹ a) Bell T. W.; Hext N. M. *Chem. Soc. Rev.* **2004**, *33*, 589-598. b) Valeur, B.; Leray, I. *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *205*, 3-40. c) Prodi, L.; Bolletta, F.; Montalti, M.; Zaccaroni, N.; Savage, P. B.; Bradshaw, J. S.; Izatt, R. M. *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 5451-5454.

³⁰ Beer, P. D.; Gale, P. A.; Chen, G. Z. *Coord. Chem. Rev.* **1999**, *185*, 3-36.

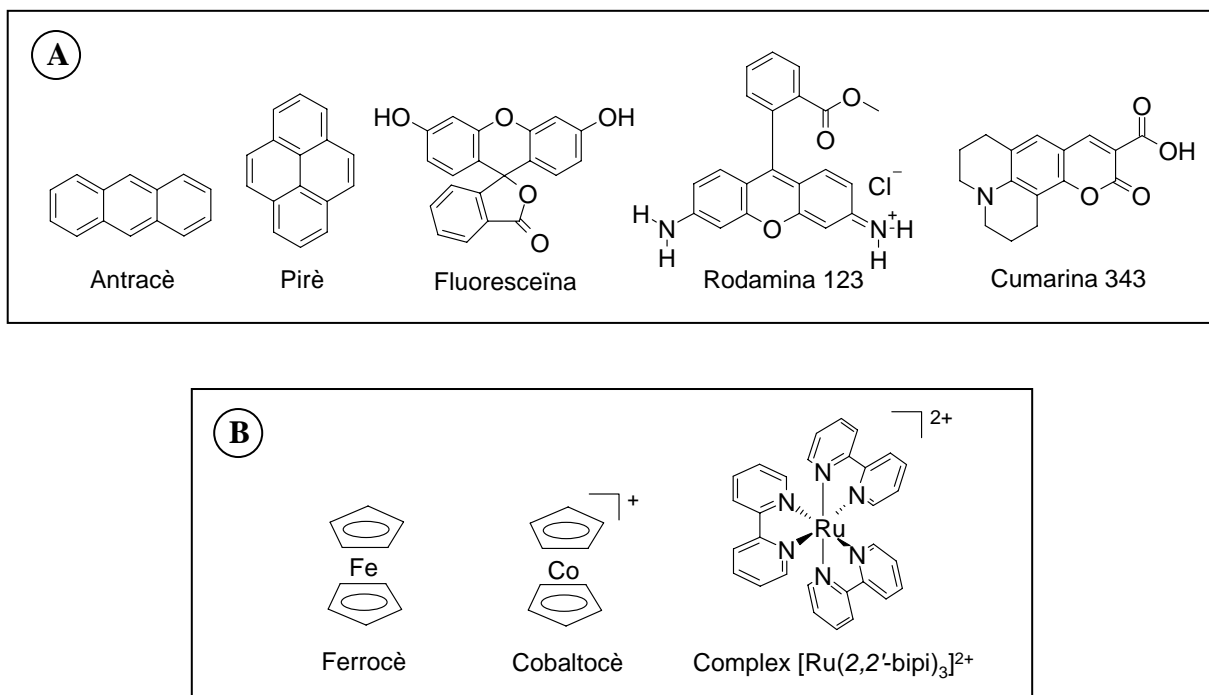
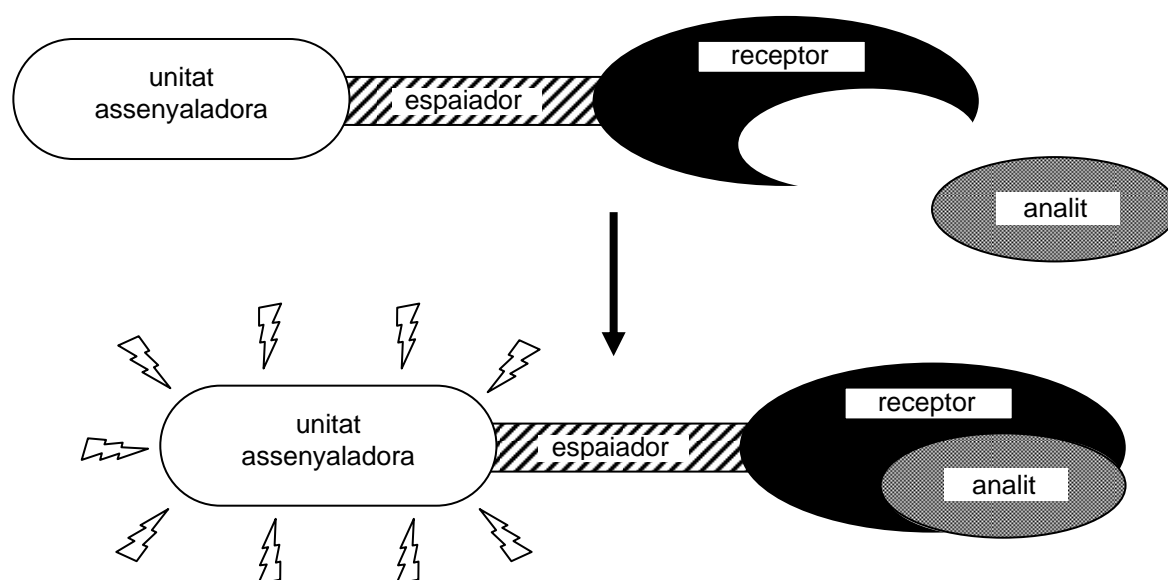


Figura I.4. Exemples d'unitats luminescents (A), o electroquímicament actives (B).

Els productes d'aquestes funcionalitzacions són molècules constituïdes per tres elements bàsics: una unitat coordinant (receptor), una unitat que confereix la propietat desitjada (unitat assenyaladora), i un nexa d'unió entre ambdues unitats (espaiador), (Esquema I.1).³¹



Esquema I.1

³¹ Czarnik, A. W. *Advances in Supramolecular Chemistry, vol. 1*; JAI Press: Connecticut, 1993.

La unitat receptora és l'encarregada de reconèixer i coordinar l'analit. La unitat assenyaladora per la seva part, ha de ser capaç de percebre la presència de l'analit, el qual ha d'induir algun canvi sobre les propietats físiques d'aquesta. La magnitud d'aquests canvis depèn fortament de quin sigui l'espaiador, ja que entre d'altres factors, aquest defineix la distància entre les unitats receptora i assenyaladora.

2. CERCA BIBLIOGRÀFICA

Seguint amb la línia d'investigació de grup de recerca, ens plantejarem la síntesi de nous compostos macrocíclics amb entorns coordinants del tipus NS_2X (X: N, S), els quals tinguessin una amina secundària susceptible d'ésser funcionalitzada. Decidírem a més, que els nous macrocicles estiguessin formats per anells de 14 baules, ja que s'ha observat que la cavitat interior dels macrocicles de 14 baules és prou gran com per a complexar tant endo com exocíclicament, diferents cations metàl·lics de transició.^{24,25}

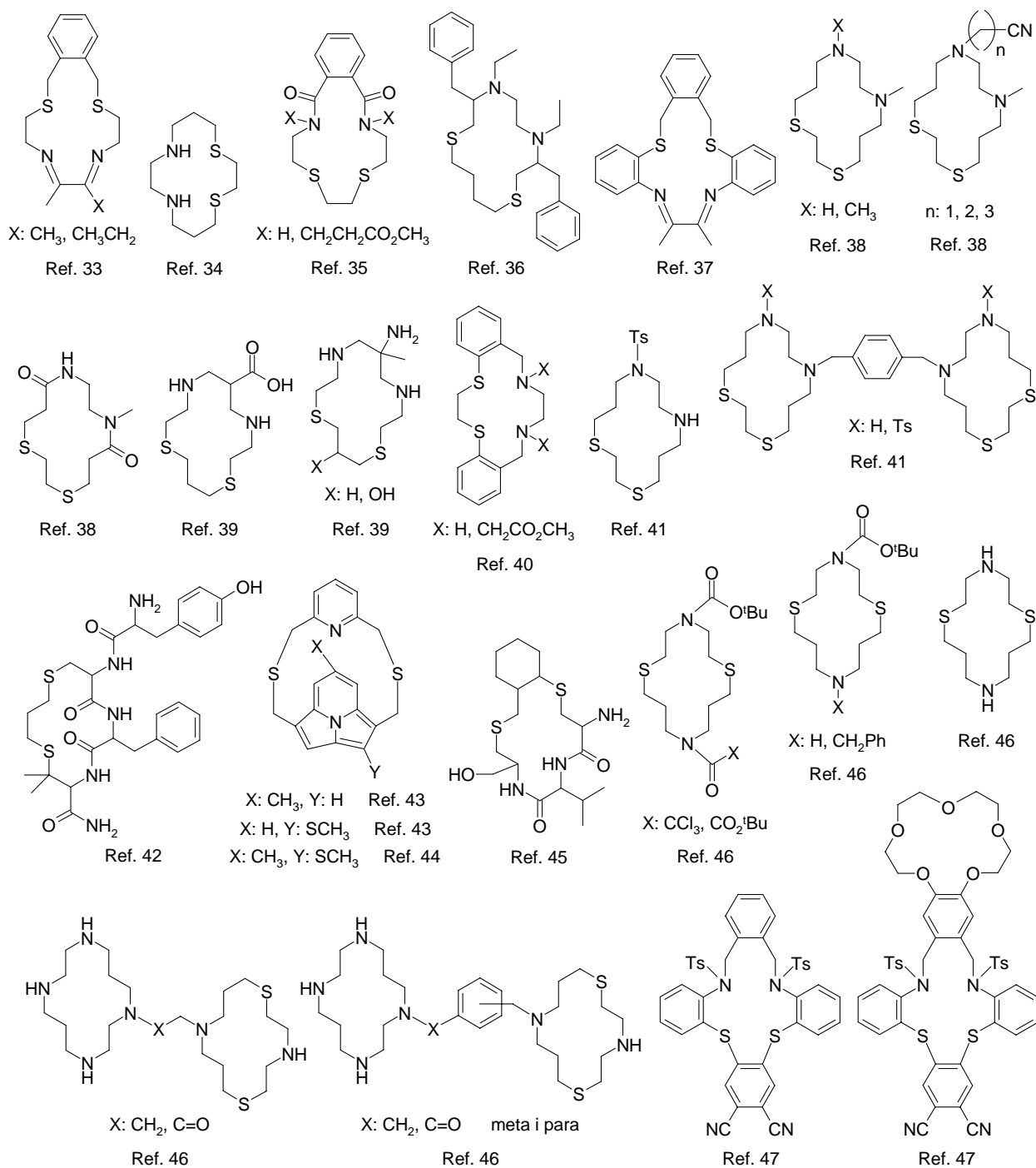
Abans de definir l'estructura dels macrocicles objectius del treball, es va realitzar una sèrie de cerques bibliogràfiques per tal de conèixer quins macrocicles de 14 baules amb entorns coordinants N_2S_2 o NS_3 havien estat els sintetitzats fins al moment, així com quins havien estat els seus àmbits d'aplicació.

2.1 Macrocicles de 14 baules amb entorns coordinants N_2S_2

La Figura I.5 mostra el resultat de la cerca bibliogràfica de macrocicles de 14 baules amb entorns coordinants N_2S_2 . Fins al moment de fer la cerca (juny de 2001), havien estat descrits una quarantena de macrocicles d'aquestes característiques.³² La major part d'aquests macrocicles estan vinculats a treballs de síntesi orgànica,^{33,37,39,43,44,46,47} si bé alguns han estat obtinguts mercès a l'ús d'agents emmotlladors d'origen inorgànic.^{33,37,39} La majoria dels estudis de complexació han estat realitzats enfront dels cations metàl·lics de transició $Cu(II)$ ^{34,38,40} i $Ni(II)$.^{36,40}

S'ha estudiat l'aplicabilitat d'aquests macrocicles, o la d'algun dels seus complexos, amb finalitats tant diverses com fungicides,³⁵ compostos antivírics,⁴¹ receptors d'opioides,⁴² i inhibidors enzimàtics.⁴⁵

³² Des d'aleshores han estat publicats nous treballs basats en macrocicles de 14 baules amb entorns coordinants N_2S_2 . a) Walker, M. A.; Johnson, T. *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42*, 5801-5804. b) Bernhardt, P. V.; Bozoglian, F.; Macpherson, B. P.; Martínez, M.; Merbach, A. E.; González, G.; Sienna, B. *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 7187-7195. c) Bilgin, A.; Ertem, B.; Gok, Y.; Dilber, G.; Kilicarslan, M. *J. Coord. Chem.* **2004**, *57*, 883-891. d) White, V. A.; Long, N. J.; Robertson, N. *Org. Biomol. Chem.* **2005**, *3*, 4268-4273.


 Figura I.5. Macrocicles de 14 baules amb entorns coordinants N₂S₂ publicats fins a juny de 2001.

³³ Thompson, M. C.; Busch, D. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 3651-3656.

³⁴ Siegfried, L.; Kaden, T. A. *Helv. Chim. Acta* **1984**, *67*, 29-38.

³⁵ Matolcsy, G.; Kovacs, M.; Tieske, M.; Toth, B. *Neth. J. Plant Pathol.* **1977**, *83*, 39-47.

³⁶ Lemaire, M.; Vriesema, B. K.; Kellogg, R. M. *Tetrahedron Lett.* **1985**, *26*, 3499-3502.

³⁷ Mukherjee, G.; Poddar, S. N.; Dey, K. *Transit. Metal Chem.* **1987**, *12*, 323-327.

³⁸ Bentfeld, R.; Ehlers, N.; Mattes, R. *Chem. Ber.* **1995**, *128*, 1199-1205.

³⁹ Wei, G.; Allen, C. C.; Hambley, T. W.; Lawrance, G. A.; Maeder, M. *Aust. J. Chem.* **1995**, *48*, 825-833.

2.2 Macrocicles de 14 baules amb entorns coordinants NS₃

El nombre de macrocicles de 14 baules amb entorns coordinants NS₃ és molt inferior al de macrocicles amb entorns N₂S₂, de fet fins al moment de fer la cerca (Juny de 2001), només set compostos amb aquestes característiques havien estat descrits a la bibliografia (Figura I.6).⁴⁸ En aquest cas però, amb la majoria de macrocicles s'han realitzat assajos de complexació, havent estat emprats a tal efecte els cations Cu(II),⁴⁹ Pd(II),⁵⁰ Rh(III)⁵¹ i Ag(I).⁵³

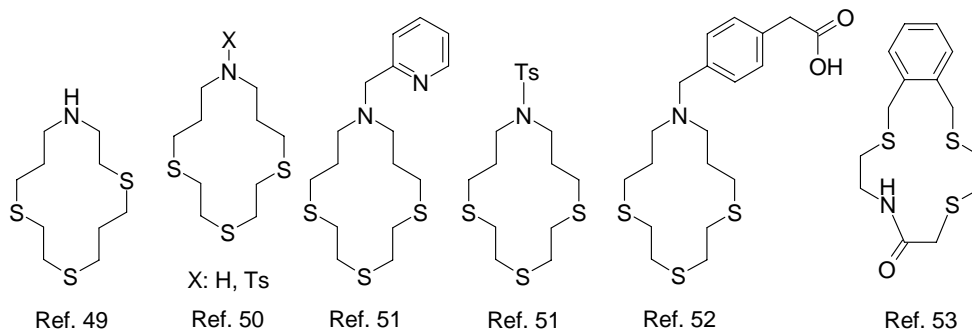


Figura I.6. Macrocicles de 14 baules amb entorns coordinants NS₃ publicats fins a juny de 2001.

⁴⁰ Hoermann, E.; Riesen, P. C.; Neuburger, M.; Zehnder, M.; Kaden, T. A. *Helv. Chim. Acta* **1996**, *79*, 235-243.

⁴¹ Bridger, G. J.; Skerlj, R. T.; Padmanabhan, S.; Martellucci, S. A.; Henson, G. W.; Struyf, S.; Witvrouw, M.; Schols, D.; De Clercq, E. *J. Med. Chem.* **1999**, *42*, 3971-3981.

⁴² Mosberg, H. I.; Omnaas, J. R.; Medzihradsky, F.; Smith, C. B. *Life Sci.* **1988**, *43*, 1013-1020.

⁴³ Matsuda, Y.; Gotou, H.; Katou, K.; Matsumoto, H.; Yamashita, M.; Takahashi, K.; Ide, S. *Heterocycles* **1990**, *31*, 983-986.

⁴⁴ Matsuda, Y.; Katou, K.; Matsumoto, H.; Nishiyori, T.; Uemura, T.; Urakami, M. *Heterocycles* **1996**, *43*, 1633-1640.

⁴⁵ Rich, D. H.; Bohacek, R. S.; Dales, N. A.; Glunz, P.; Ripka, A. S. *Act. Chim. Ther.* **1996**, *22*, 103-111.

⁴⁶ Chartres, J. D.; Groth, A. M.; Lindoy, L. F.; Lowe, M. P.; Meehan, G. V. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I* **2000**, *20*, 3444-3450.

⁴⁷ Kandaz, M.; Yilmaz, I.; Bekaroglu, O. *Polyhedron* **2000**, *19*, 115-121.

⁴⁸ Des d'aleshores han estat publicats nous treballs basats en macrocicles de 14 baules amb entorns coordinants NS₃. a) Galijasevic, S.; Krylova, K.; Koenigbauer, M. J.; Jaeger, G. S.; Bushendorf, J. D.; Heeg, M. J.; Ochrymowycz, L. A.; Taschner, M. J.; Rorabacher, D. B. *Dalton Trans.* **2003**, *8*, 1577-1586. b) Sibert, J. W.; Forshee, P. B.; Lynch, V. *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 8602-8609.

⁴⁹ Westerby, B. C.; Juntunen, K. L.; Leggett, G. H.; Pett, Virginia B.; Koenigbauer, M. J.; Purgett, M. D.; Taschner, M. J.; Ochrymowycz, L. A.; Rorabacher, D. B. *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 2109-2120.

⁵⁰ Chak, B.; McAuley, A.; Whitcombe, T. W. *Inorg. Chim. Acta* **1996**, *246*, 349-360.

⁵¹ Li, N.; Eberlein, C. M.; Volkert, W. A.; Ochrymowycz, L.; Barnes, C.; Ketring, A. R. *Radiochim. Acta* **1996**, *75*, 83-95.

⁵² Li, N.; Struttman, M.; Higginbotham, C.; Grall, A. J.; Skerlj, J. F.; Vollano, J. F.; Bridger, S. A.; Ochrymowycz, L. A.; Ketring, A. R.; Abrams, M. J.; Volkert, W. A. *J. Nucl. Med.* **1997**, *24*, 85-92.

⁵³ Davies, H. O.; Dilworth, J. R.; Griffiths, D. V.; Miller, J. R.; Zheng, Y. *Polyhedron* **1998**, *18*, 459-467.

3.OBJECTIUS

En base a l'àrea de coneixement del grup de recerca i als resultats de les cerques bibliogràfiques, ens proposarem els següents objectius:

- Sintetitzar compostos macrocíclics de 14 baules amb entorns coordinants N_2S_2 o NS_3 , que tinguessin una amina secundària que en permetés la funcionalització exocíclica (Figura I.7).

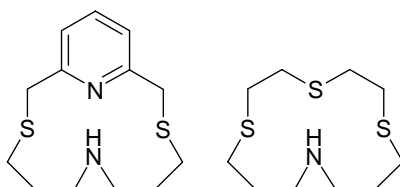
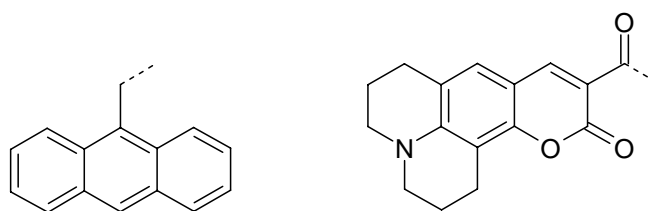


Figura I.7. Macrocicles funcionalitzables objectius del treball.

- Funcionalitzar els macrocicles amb unitats luminescents (Figura I.8), i caracteritzar els productes resultants per espectroscòpia electrònica d'absorció i d'emissió.



Derivats del 9-metilantracè

Derivats de la cumarina 343

Figura I.8. Unitats luminescents objectius de la funcionalització dels macrocicles.

- Funcionalitzar els macrocicles amb unitats electroquímicament actives (Figura I.9), i caracteritzar els productes resultants per voltamperometria cíclica.

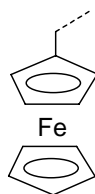


Figura I.9. Unitat electroquímicament activa objectiu de la funcionalització dels macrocicles.

- Assajar les propietats complexants dels macrocicles sintetitzats enfront de diferents cations metàl·lics de transició i estimar la viabilitat del seu ús com a quimiosensor.

CAPÍTOL II

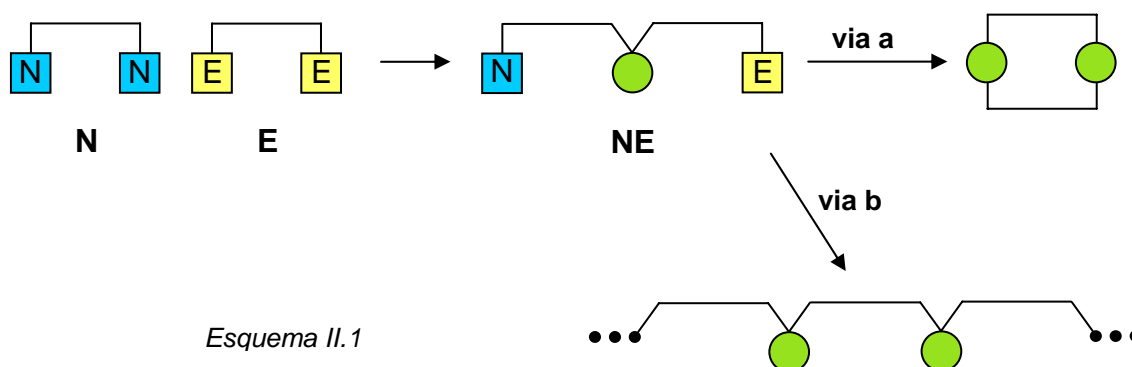
SÍNTESI DE MACROCICLES

En aquest capítol es discuteixen entre d'altres, les síntesis orgàniques publicades en els Articles 1, 2 i 3 de l'Annex.

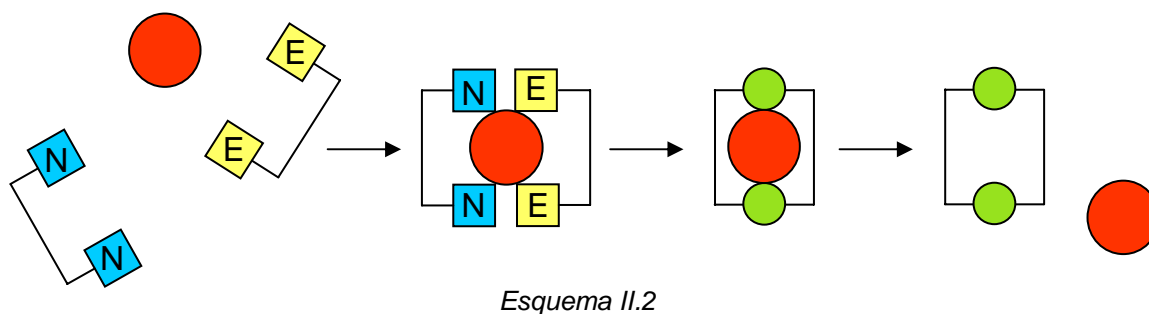
1. Síntesi general de macrocicles	33
1.1 Síntesi general de tiamacrocicles	34
2. Síntesi de macrocicles funcionalitzables	34
2.1 Síntesi de precursors macrocíclics	34
2.2 Síntesi del macrocicle PyN₂S₂H	35
2.3 Síntesi del macrocicle NS₃H	36
3. Síntesi de macrocicles antracènics	37
3.1 Síntesi de precursors antracènics	37
3.2 Síntesi del macrocicle PyN₂S₂An	39
3.3 Síntesi del bimaicrocicle (PyN₂S₂)₂An	41
3.4 Síntesi del macrocicle PyN₂S₂AnCH₃	42
3.5 Síntesi del macrocicle NS₃An	42
4. Síntesi de compostos cumarínics	43
4.1 Síntesi del compost cumarínic NEt₂Cum	43
4.2 Síntesi del macrocicle cumarínic NS₃Cum	44
5. Síntesi de macrocicles ferrocènics	45
5.1 Síntesi de precursors ferrocènics	45
5.2 Síntesi del macrocicle PyN₂S₂Fc	46
5.3 Síntesi del macrocicle NS₃Fc	47

1. SÍNTESI GENERAL DE MACROCICLES

El procediment més habitual per a sintetitzar un macrocicle consisteix a fer reaccionar un compost doblement funcionalitzat amb grups nucleofílics (**N** en l'Esquema II.1), amb un compost doblement funcionalitzat amb grups electrofílics (**E**). Per reacció d'un dels grups nucleofílics de **N** amb un dels grups electrofílics de **E** s'obté l'intermedi **NE**, el qual pot reaccionar intramolecularment per a generar un compost macrocíclic (**via a** en l'Esquema II.1), o intermolecularment per a generar compostos polimèrics (**via b**).



Per tal d'afavorir els processos de ciclació respecte als de polimerització, s'utilitzen dos tipus d'estratègies: l'alta dilució i l'efecte plantilla. Les tècniques d'alta dilució es basen en l'addició lenta i simultània dels dos precursors, en igual concentració, sobre un gran volum de dissolvent. D'aquesta manera s'aconsegueix que la concentració dels reactius en el medi de reacció sigui molt baixa, fet que desafavoreix els processos de polimerització.¹ L'efecte plantilla es basa en l'ús d'un agent emmotllador que preorienta als reactius abans que aquests reaccionin, fet que augmenta la probabilitat que es produeixin processos de ciclació (Esquema II.2).



¹ Fastrez, J. J. *Phys. Chem.* **1989**, 93, 2635-2642.

1.1 Síntesi general de tiamacrocicles

Richard Kellogg i col·laboradors van descriure un mètode general per a la síntesi de tiamacrocicles, basat en l'efecte plantilla e inspirat en l'alta dilució.² Aquest mètode es basa en addicionar lentament i de manera simultània un α,ω -ditiol i un α,ω -dihalur sobre una suspensió de Cs_2CO_3 en DMF. El Cs_2CO_3 a banda d'ésser la base que desprotona els grups tiol, aporta els cations necessaris per a que es produeixi l'efecte plantilla. L'esmentat treball demostra que els cations cesi són els emmotlladors més efectius per a aquest tipus de reaccions, doncs el seu baix caràcter polaritzant fa que els ditiolats resultants de la desprotonació mantinguin un elevat caràcter iònic.

2. SÍNTESI DE MACROCICLES FUNCIONALITZABLES

Els macrocles funcionalitzables 3,11-ditia-7,17-diazabiclo[11.3.1]heptadeca-1(17),13,15-triè (**PyN₂S₂H**), i 1,4,7-tritia-11-azacicotetradecà (**NS₃H**), han estat sintetitzats a partir del compost dihalogenat *N,N*-bis(3-cloropropil)amina (**1**), del ditiol 2,6-bis(mercaptometil)piridina (**2**), i del ditiol comercial 2,2'-tiodietanetioli (**3**).

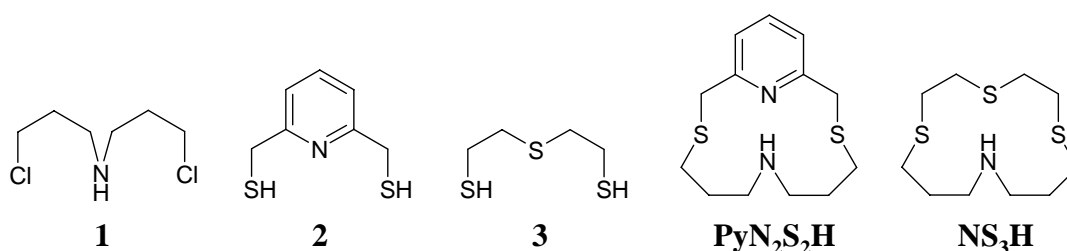
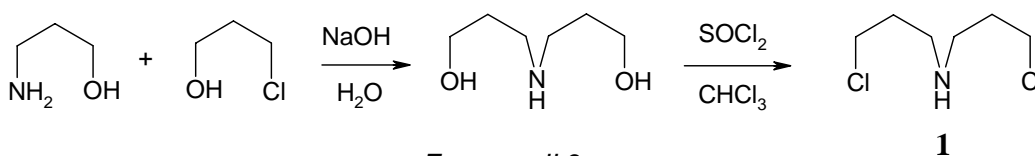


Figura II.1. Macrocles funcionalitzables i els seus precursors.

2.1 Síntesi de precursors macrocíclics

N,N-Bis(3-cloropropil)amina (**1**): aquest compost ha estat sintetitzat a partir de 3-amino-1-propanol i 3-cloro-1-propanol seguint un mètode descrit a la bibliografia.³ S'ha evitat però, l'ús de benzè com a dissolvent substituint-lo per cloroform.

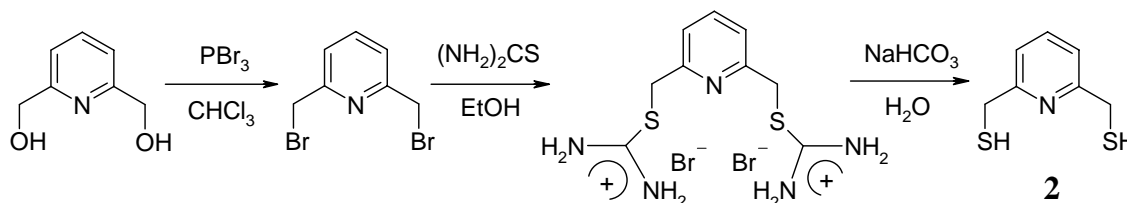


Esquema II.3

² Buter, J.; Kellogg, R. M. *J. Org. Chem.* **1981**, *46*, 4481-4485.

³ Granier, C.; Guillard, R. *Tetrahedron* **1995**, *51*, 1197-1208.

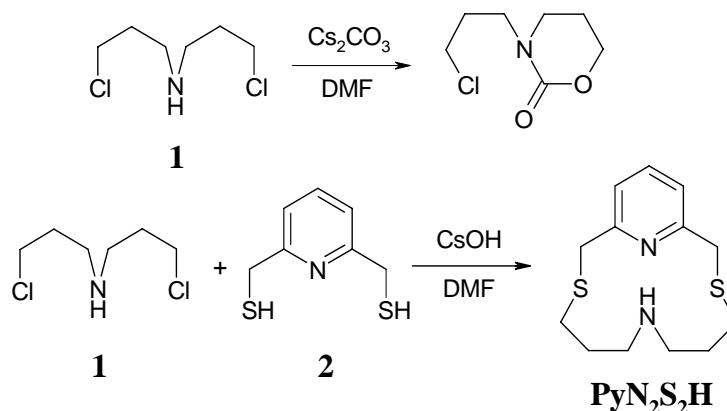
2,6-Bis(mercaptometil)piridina (2): aquest ditiol s'ha obtingut a partir del reactiu comercial 2,6-bis(hidroximetil)piridina, a partir de la modificació d'un mètode descrit a la bibliografia.⁴ Aquesta modificació consisteix a aïllar el producte final per decantació, en lloc d'extreure'l amb clorur de metilè i aïllar-lo en un destil·lador Kugelrohr.



Esquema II.4

2.2 Síntesi del macrocicle $\text{PyN}_2\text{S}_2\text{H}$

El macrocicle $\text{PyN}_2\text{S}_2\text{H}$ ha estat sintetitzat a partir del compost diclorat **1** i el ditiol **2** seguint el mètode general de síntesi de tiamacrocicles descrit per Richard Kellogg i col·laboradors.² En aquest cas però, el Cs_2CO_3 ha estat substituït per CsOH , ja que s'ha observat que el compost **1** reacciona amb els ions carbonat per a generar 3-(3-cloropropil)-[1,3]oxazin-2-ona (Esquema II.5). Aquesta reacció indesitjada és anàloga a les descrites entre amines secundàries 2-cloroetil substituïdes i ions carbonat.⁵



Esquema II.5

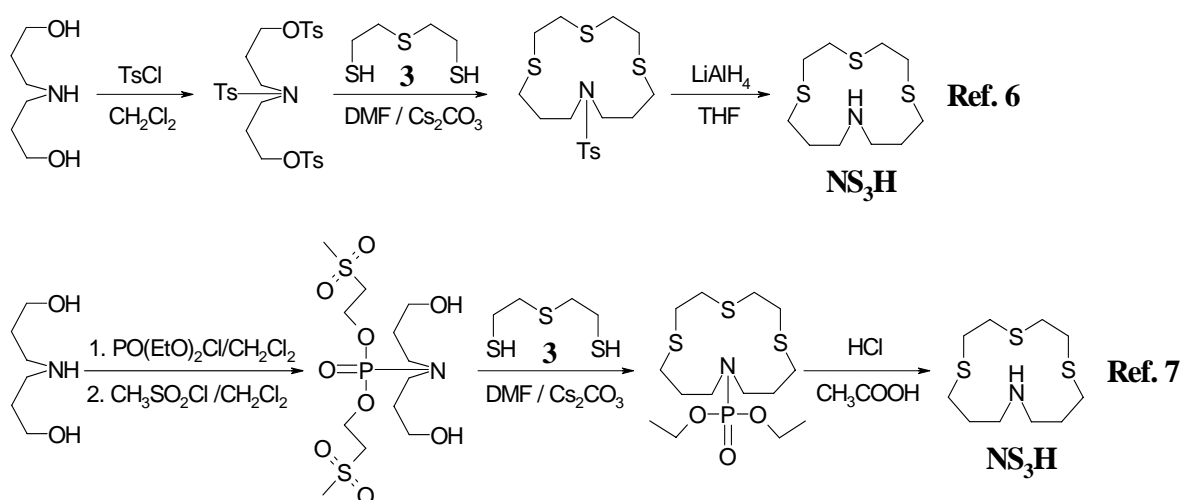
La substitució de Cs_2CO_3 per CsOH ha permès evitar la reacció entre el compost diclorat **1** i els ions carbonat, i alhora conservar les dues funcions del Cs_2CO_3 : aportar el cations cesi que fan d'emmotllador i aportar els anions que desprotonen el ditiol **2**.

⁴ Constable, E. C.; King, A. C.; Raithby, P. R. *Polyhedron* **1998**, *17*, 4275-4289.

⁵ Arnold, H.; Bekel, H. *Arzneimittelforschung* **1964**, *14*, 750-752.

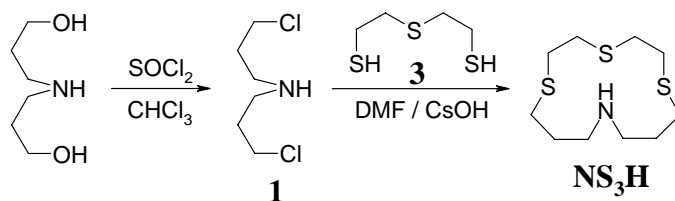
2.3 Síntesi del macrocicle NS₃H

Alexander McAuley i col·laboradors l'any 1996,⁶ i Wynn Volkert i col·laboradors l'any 1997,⁷ van publicar mètodes per a la síntesi del macrocicle NS₃H (Esquema II.6). Ambdós es basen en fer reaccionar el ditiol **3** amb derivats de la *N,N*-bis(3-hidroxipropil)amina, seguint el mètode general de síntesi de tiamacrocicles que usa DMF com a dissolvent i Cs₂CO₃ com a base.² Aquests mètodes utilitzen una estratègia de “protecció-desprotecció” per tal d'evitar la reacció entre l'amina secundària i els ions carbonat. Aquesta estratègia està basada en funcionalitzar aquesta amina amb un grup protector, fer la reacció de ciclació i finalment desprotegir l'amina.



Esquema II.6

En el present treball el macrocicle NS₃H ha estat sintetitzat a partir del compost diclorat **1** i el ditiol **3**, seguint un procediment anàleg a l'emprat per a la síntesi de PyN₂S₂H. Aquesta síntesi presenta dos avantatges respecte a les publicades anteriorment: la disminució del nombre d'etapes i l'increment del rendiment global de síntesi.



Esquema II.7

⁶ Chak, B.; McAuley, A.; Whitcombe, T. W. *Inorg. Chim. Acta* **1996**, 246, 349-360.

⁷ Li, N.; Struttman, M.; Higginbotham, C.; Grall, A. J.; Skerlj, J. F.; Vollano, J. F.; Bridger, S. A.; Ochrymowycz, L. A.; Ketring, A. R.; Abrams, M. J.; Volkert, W. A. *J. Nucl. Med.* **1997**, 24, 85-92.

3. SÍNTESI DE MACROCICLES ANTRACÈNICS

La funcionalització dels macrocicles **PyN₂S₂H** i **NS₃H** amb els precursors antracènics **4**, **6**, **8** i **10**, ha donat lloc a l'obtenció dels macrocicles: 7-(9-antracenilmetil)-3,11-ditia-7,17-diazabicyclo[11.3.1]heptadeca-1(17),13,15-triè (**PyN₂S₂An**), 7,7'-bis(9,10-antracenilmetil)bis-3,11-ditia-7,17-diazabicyclo[11.3.1]heptadeca-1(17),13,15-triè [**(PyN₂S₂)₂An**], 7-(10-metil-9-antracenilmetil)-3,11-ditia-7,17-diazabicyclo[11.3.1]heptadeca-1(17),13,15-triè (**PyN₂S₂AnCH₃**), i 11-(9-antracenilmetil)-1,4,7-tritia-11-azacicotetradecà (**NS₃An**).

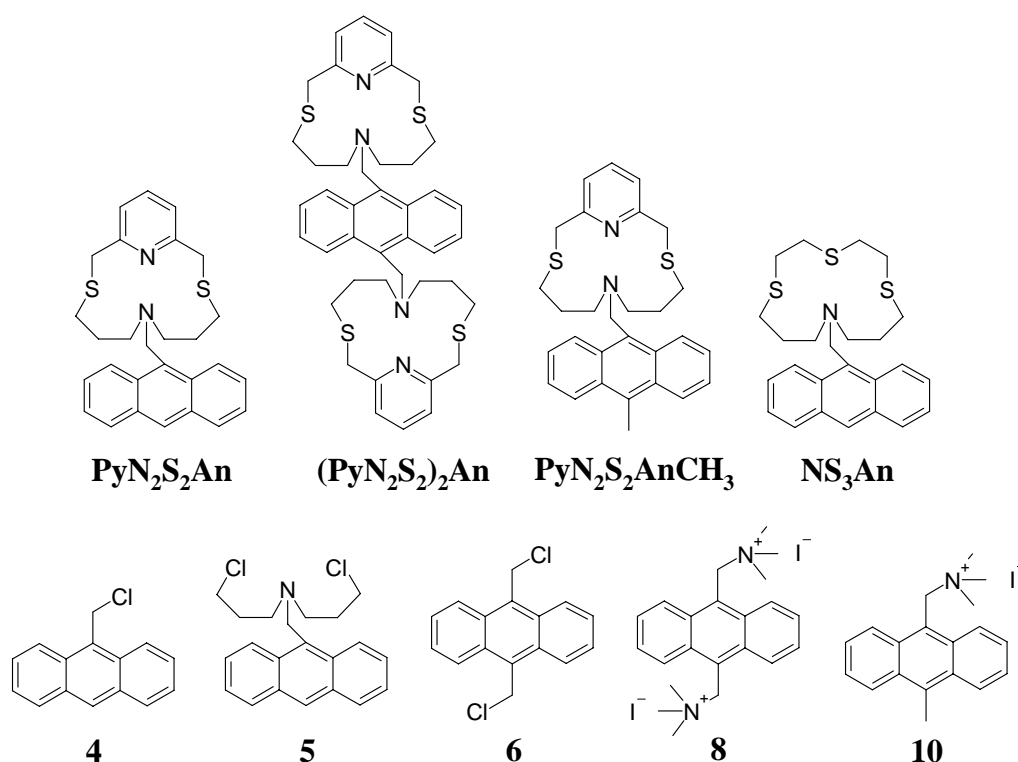
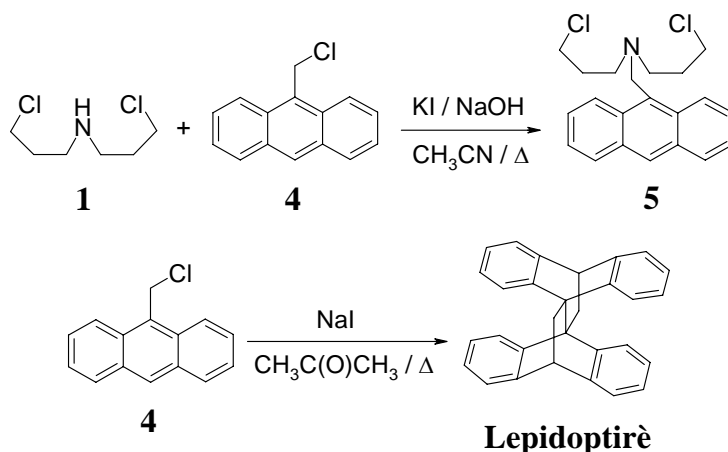


Figura II.2. Macrocicles i precursors antracènics.

3.1 Síntesi de precursors antracènics

N,N-Bis(3-cloropropil)-9-antracenilmetilamina (5): la reacció entre el compost diclorat **1** i el compost comercial 9-(clorometil)antracè (**4**), ha donat lloc a l'obtenció del precursor antracènic **5**. La reacció es basa en l'atac nucleofilic de l'amina de **1** sobre el carboni benzílic de **4**, emprant NaOH com a base i KI com a catalitzador. Cal destacar que tot i que recentment ha estat descrita la síntesi d'un producte de cicloaddició de **4** (**Lepidoptirè** en l'Esquema III.8), per escalfament d'una dissolució d'aquest en presència de NaI,⁸ no s'ha observat cap indicati d'aquesta reacció en la síntesi de **5**.

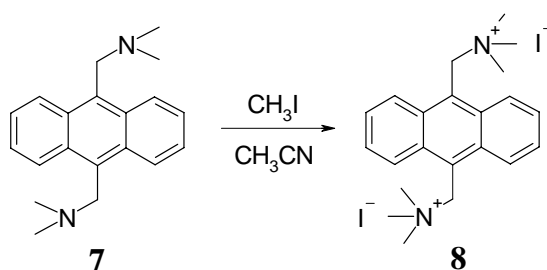
⁸ Fernández, M.-J.; Gude, L.; Lorente, A. *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42*, 891-893.



Esquema II.8

9,10-Bis(clorometil)antracè (6): la síntesi d'aquest precursor s'ha dut a terme per reacció entre antracè i formaldehid en presència d'àcid clorhídric, seguint un mètode descrit a la bibliografia.⁹

Iodur de *N,N,N,N',N',N'*-hexametil-9,10-antracenildimetilamoni (8): aquesta amina quaternària s'ha obtingut per reacció de *N,N,N',N'*-tetrametil-9,10-bis(aminometil)antracè (7), amb iodur de metil. La diamina terciària 7 ha estat sintetitzada per reacció del diclorur 6 amb *N,N*-dimetilaminoborohidrur de liti, seguint un mètode descrit a la bibliografia.¹⁰

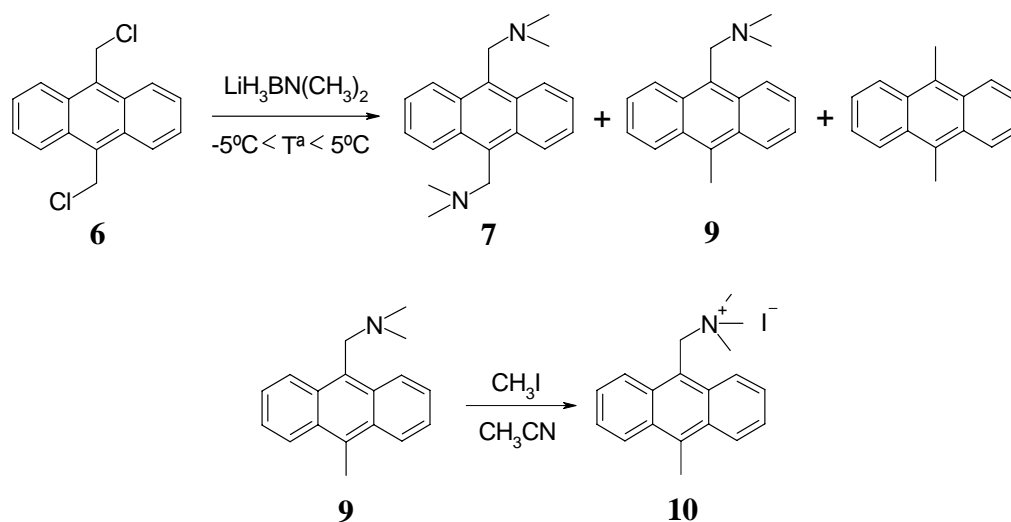


Esquema II.9

Iodur de *N,N,N*-trimetil-(10-metil)-9-antracenilmetilamoni (10): la reactivitat dels *N,N*-dialquilaminoborohidrurs de liti enfront d'halurs de benzil es pot variar modificant la temperatura, doncs al disminuir-la, aquest tipus de reactius deixen d'ésser agents reductors per a esdevenir agents nucleofílics.¹⁰ En la reacció entre el dicloro 6 i el *N,N*-dimetilaminoborohidrur de liti s'han observat tant processos de reducció com de substitució, el que fa pensar que la temperatura de treball no ha estat prou baixa com per a evitar els de reducció. Aquest fet inesperat però, ha permès aïllar l'amina terciària 9 (Esquema II.10).

⁹ Miller, M. W.; Amidon, R. W.; Tawney, P. O. *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, *77*, 2845-2848.

¹⁰ Collins, C. J.; Lanz, M.; Goralski, C. T.; Singaram, B. *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 2574-2576.



Esquema II.10

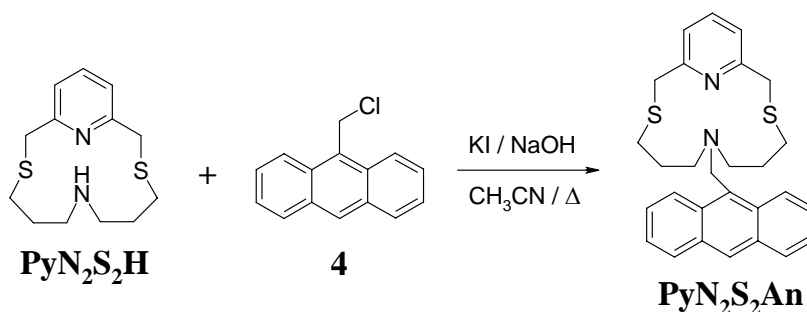
Aquesta amina s'ha quaternitzat amb iodur de metil per a obtenir el precursor antracènic **10**, el qual ha estat emprat per a funcionalitzar macrocicles.

3.2 Síntesi del macrocicle $\text{PyN}_2\text{S}_2\text{An}$

Aquest macrocicle ha estat obtingut per dues vies. La primera consisteix a funcionalitzar el macrocicle $\text{PyN}_2\text{S}_2\text{H}$ amb un derivat antracènic, mentre que la segona està basada en una reacció de ciclació entre dos precursors macrocíclics, en la qual un dels precursors ja té incorporada la funcionalització antracènica.

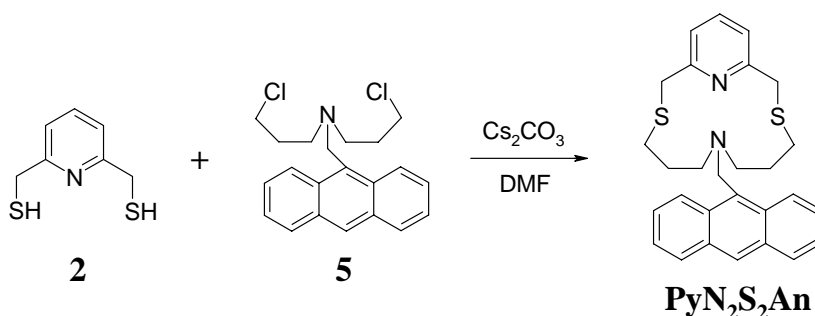
1^a via: funcionalització de $\text{PyN}_2\text{S}_2\text{H}$ amb un precursor antracènic: aquesta via es basa en l'atac nucleofílic de l'amina alifàtica del macrocicle $\text{PyN}_2\text{S}_2\text{H}$ sobre el carboni benzílic d'un derivat antracènic electrofílic. Inicialment, es va emprar 9-(clorometil)antracè (**4**) com a derivat electrofílic, el que va permetre obtenir $\text{PyN}_2\text{S}_2\text{An}$ amb un rendiment força inferior al desitjat (19%). Per tal de millorar aquest rendiment, ens plantejarem utilitzar un altre derivat antracènic amb més caràcter electrofílic que **4**. El primer intent va consistir a sintetitzar 9-(bromometil)antracè a partir de 9-(hidroximetil)antracè i brom en presència de trifenilfosfina. Tot i que l'espectre de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN del cru de reacció va indicar que s'havia obtingut majoritàriament el producte desitjat, aquest va descompondre al llarg del procés cromatogràfic de separació. La impossibilitat d'aïllar el 9-(bromometil)antracè, ens va fer plantejar la generació *in situ* del mateix. Amb aquesta intenció es va afegir un gran excés de bromur de tetrabutilamoni a la reacció entre $\text{PyN}_2\text{S}_2\text{H}$ i **4**. Els espectres de RMN del cru de reacció van indicar que la reacció de funcionalització havia estat satisfactòria. Per contra, l'excés de bromur de tetrabutilamoni i la seva capacitat de dissoldre's en dissolvents orgànics, van impedir que es pogués aïllar adequadament el macrocicle $\text{PyN}_2\text{S}_2\text{An}$.

Seguint amb l'estratègia de la generació *in situ* d'un precursor antracènic amb més caràcter electrofílic que **4**, finalment es va repetir la reacció de funcionalització però emprant iodur potàssic en comptes de bromur de tetrabutilamoni. A banda de permetre la síntesi d'un precursor antracènic força electrofílic, en aquest cas el 9-(iodometil)antracè, aquesta sal inorgànica no ofereix problemes a l'hora de separar-la del macrocicle **PyN₂S₂An**, doncs la solubilitat d'ambdós productes en dissolvents orgànics és molt diferent. Aquesta modificació ha permès augmentar el rendiment de síntesi de **PyN₂S₂An** del 19 al 68%.



Esquema II.11

2^a via: ciclació de precursors funcionalitzats: l'altra via d'obtenció de **PyN₂S₂An** consisteix a funcionalitzar el compost diclorat **1** amb un precursor antracènic, per a posteriorment usar-lo en la reacció de ciclació amb el ditiol **2**. La funcionalització de **1** s'ha fet de manera anàloga a la de **PyN₂S₂H**, és a dir, emprant **4** com a precursor antracènic i KI com a catalitzador (Esquema II.12). La reacció de ciclació però, no ha estat anàloga a la de formació de **PyN₂S₂H**, doncs en aquest cas no ha calgut substituir el Cs₂CO₃ per CsOH, ja que l'amina terciària **5** no es degrada en presència d'ions carbonat.



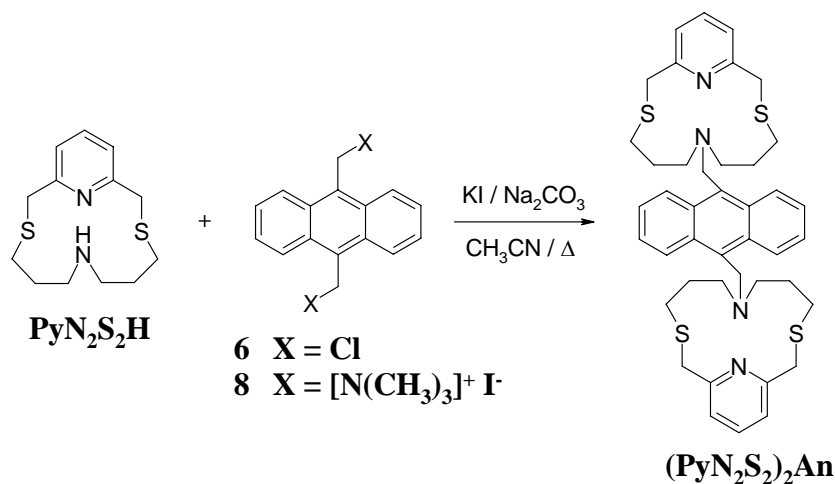
Esquema II.12

Per tal de comparar les dues vies de síntesi de **PyN₂S₂An**, s'han pres com a referència els productes de partida comuns d'ambdues vies (precursors **1**, **2** i **4**). El rendiment global partint d'aquests productes és del 37% en el cas de la primera via i del 38% en el cas de la segona. Ambdues vies tenen el mateix tipus i nombre d'etapes, essent una ciclació i una

funcionalització en el primer cas, i una funcionalització i una ciclació en el segon. Fins ara doncs, no hi ha diferències significatives entre ambdues vies. La idoneïtat d'emprar-ne una o l'altra, rau en l'ús que es faci dels productes intermedis de cadascuna d'elles. Així doncs, si es té la intenció de sintetitzar derivats del macrocicle **PyN₂S₂H** amb diferents grups funcionals, la primera via és la més adient, ja que una vegada sintetitzat el macrocicle **PyN₂S₂H**, només cal fer-lo reaccionar amb diferents reactius funcionalitzants per a obtenir una família de macrocicles amb un mateix centre donador i diferents funcionalitzacions exocícliques. En canvi, si la intenció és sintetitzar diversos macrocicles amb funcionalitzacions antracèniques, la segona via és la més adequada, ja que una vegada sintetitzat el derivat antracènic **4**, només cal fer-lo reaccionar amb els compostos dinucleofílics adequats per a obtenir una família de macrocicles amb la mateixa funcionalització antracènica i diferents centres donadors.

3.3 Síntesi del bimacrocicle (PyN₂S₂)₂An

El bimacrocicle **(PyN₂S₂)₂An** ha estat sintetitzat, amb un rendiment del 61%, per reacció entre el macrocicle **PyN₂S₂H** i el precursor antracènic 9,10-bis(clorometil)antracè (**6**), en presència de KI (Esquema II.13).



Esquema II.13

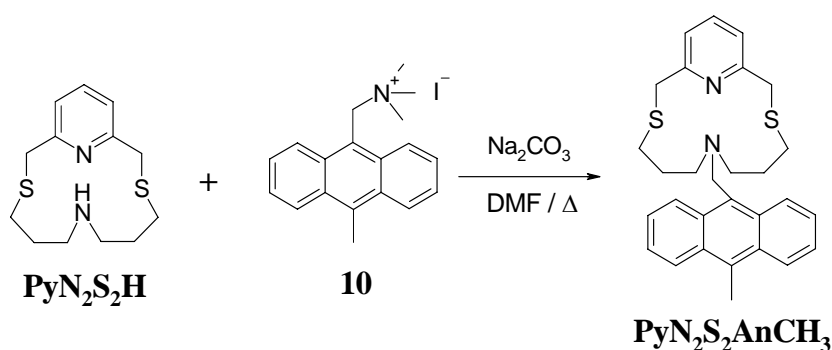
Per tal de millorar aquest rendiment, s'ha assajat la mateixa reacció però emprant un derivat antracènic amb grups sortints neutres, ja que sovint, les reaccions nucleofíliques sobre espècies amb grups sortints neutres són més eficients que les reaccions sobre espècies amb grups sortints iònics.¹¹ Així doncs, s'ha fet reaccionar **PyN₂S₂H** amb iodur de *N,N,N',N',N'*-hexametil-9,10-antracenedimetanamoni (**8**), obtenint-se **(PyN₂S₂)₂An** amb un rendiment del

¹¹ March, J. *March's Advanced Organic Chemistry: Reactions, Mechanisms and Structure*, 5th ed.; John Wiley & Sons: New York, 2001.

53%. Tot i que l'ús de **8** no millora el rendiment d'obtenció de $(\text{PyN}_2\text{S}_2)_2\text{An}$, la síntesi de **8** ha permès obtenir un altre precursor antracènic, el iodur de *N,N,N*-trimetil-10-metil-9-antracenilmetanamoni (**10**).¹²

3.4 Síntesi del macrocicle $\text{PyN}_2\text{S}_2\text{AnCH}_3$

El macrocicle $\text{PyN}_2\text{S}_2\text{AnCH}_3$ ha estat sintetitzat per reacció entre $\text{PyN}_2\text{S}_2\text{H}$ i **10** amb un rendiment del 55% (Esquema II.14). Gràcies a aquesta reacció s'ha pogut comparar el caràcter electrofílic dels derivats antracènics **4** i **10**. La reacció entre $\text{PyN}_2\text{S}_2\text{H}$ i **10** ha resultat ésser més renditiva que la reacció anàloga entre $\text{PyN}_2\text{S}_2\text{H}$ i **4** (sense KI), fet que indica que la trimetilamina és millor grup sortint que l'ió clorur.

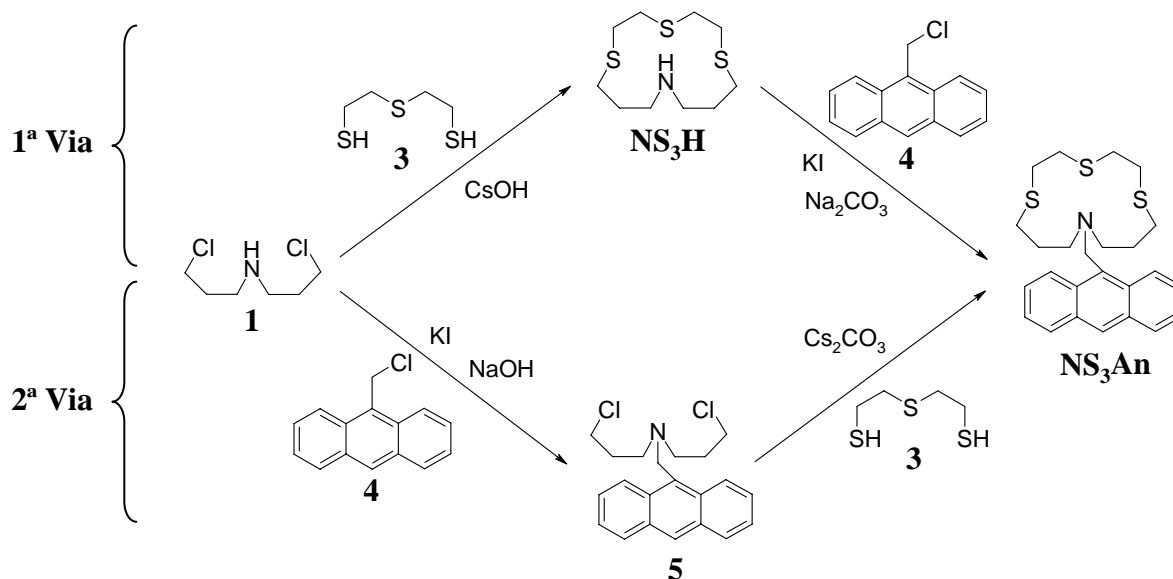


Esquema II.14

3.5 Síntesi del macrocicle NS_3An

El macrocicle NS_3An ha estat sintetitzat per dues vies diferents de manera anàloga al macrocicle $\text{PyN}_2\text{S}_2\text{H}$. La primera consisteix a funcionalitzar el macrocicle NS_3H amb el precursor antracènic **4**, mentre que la segona està basada en la reacció de ciclació entre el ditiol **3** i el compost diclorat **5** (Esquema II.15). Partint dels precursors **1**, **3** i **4**, el macrocicle NS_3An ha estat obtingut amb un rendiment del 45% per la 1^a via i del 38% per la 2^a. Així doncs, si el propòsit és sintetitzar aquest macrocicle, o una família de macrocles basats en diferents funcionalitzacions del macrocicle NS_3H , la 1^a via és més adient. Per contra, si a banda d'obtenir el macrocicle NS_3An es pretén sintetitzar una família de macrocles antracènics amb diferents centres donadors, probablement la 2^a via és la més adequada ja que, si bé el rendiment d'obtenció de NS_3An és sensiblement inferior al de la 1^a, permet l'obtenció del precursor antracènic **5**, el qual pot donar lloc a altres macrocles antracènics amb una única etapa de reacció.

¹² Capítol II, Apartat 3.1.



Esquema II.15

4. SÍNTESI DE COMPOSTOS CUMARÍNICS

Els composts cumarínics 13-[(2,3,6,7-tetrahidro-11-oxo-1*H*,5*H*,11*H*-[1]benzopirano[6,7,8-*ij*]quinolizina-10-carbonil)]-*N,N*-dietilamina (**NEt₂Cum**), i el macrocicle cumarínic 13-[(2,3,6,7-tetrahidro-11-oxo-1*H*,5*H*,11*H*-[1]benzopyrano[6,7,8-*ij*]quinolizina-10-carbonil)]-1,4,7-tritia-11-azaciclotetradecà (**NS₃Cum**), han estat obtinguts per reacció del clorur d'àcid de la **Cumarina 343** amb la *N,N*-dietilamina i el macrocicle **NS₃H**, respectivament.

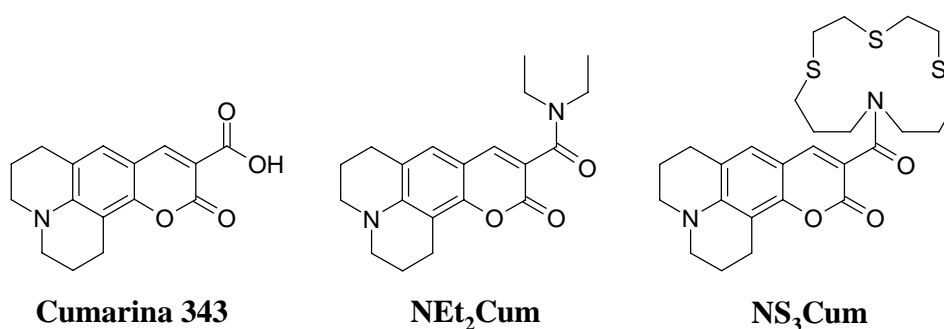
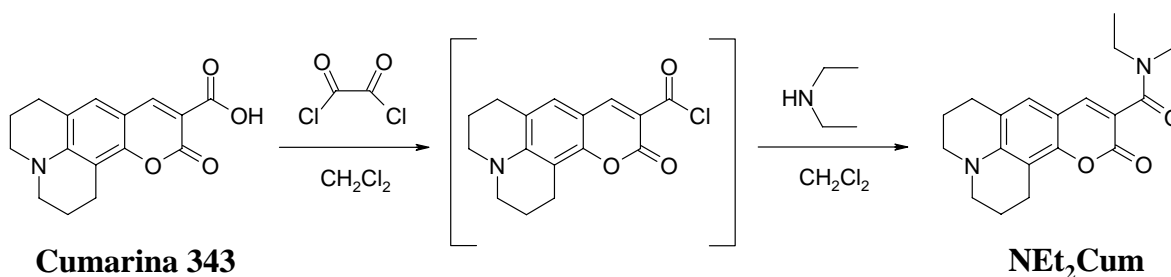


Figura II.3. Compostos cumarínics.

4.1 Síntesi del compost cumarínic NEt₂Cum

Inicialment ens proposàrem sintetitzar el macrocicle cumarínic **NS₃Cum** fent reaccionar la **Cumarina 343** amb el macrocicle **NS₃H**. Per tal de preveure la viabilitat d'aquest mètode de

síntesi, primer es va assajar la reacció entre la **Cumarina 343** i la *N,N*-dietilamina, doncs aquesta darrera és una amina secundària més accessible que el macrocicle **NS₃H**. Aquest assaig va consistir a generar el clorur d'àcid de la **Cumarina 343** per reacció d'aquesta amb clorur d'oxalil, per a posteriorment fer-lo reaccionar *in situ* amb la *N,N*-dietilamina. Aquesta síntesi va ésser satisfactòria, el que va permetre obtenir el compost cumarínic **NEt₂Cum** amb un rendiment del 85%.

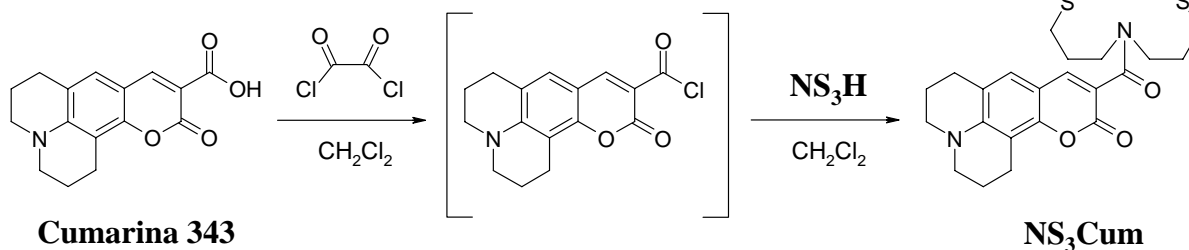


Esquema II.16

Cal destacar que tot i que Gary Schuster i col·laboradors van descriure la síntesi i l'aïllament del clorur d'àcid de la **Cumarina 343**,¹³ nosaltres hem optat per fer-lo reaccionar *in situ* amb l'amina secundària en qüestió. Aquest fet ha permès millorar el rendiment de síntesi d'aquest clorur d'àcid, ja que fins i tot el rendiment global d'obtenció del compost cumarínic **NEt₂Cum** via clorur d'àcid, és superior al rendiment de la síntesi del clorur d'àcid descrita a la bibliografia (77%).

4.2 Síntesi del macrocicle cumarínic NS₃Cum

Un cop avaluada la viabilitat del mètode de síntesi, s'ha fet reaccionar el macrocicle **NS₃H** amb la **Cumarina 343** via generació *in situ* del seu clorur d'àcid. Aquesta reacció ha donat lloc a l'obtenció del macrocicle cumarínic **NS₃Cum** amb un rendiment del 82%.



Esquema II.17

¹³ Van Gompel, J.; Schuster, G. B. *J. Org. Chem.* **1987**, 52, 1465-1468.

5. SÍNTESI DE MACROCICLES FERROCÈNICS

Els macrocicles ferrocènics 7-(ferrocenilmetil)-3,11-ditia-7,17-diazabiclo[11.3.1]heptadeca-1(17),13,15-triè (**PyN₂S₂Fc**), i 11-(ferrocenilmetil)-1,4,7-tritia-11-azacicotetradecà (**NS₃Fc**), han estat sintetitzats a partir dels macrocicles **PyN₂S₂H** i **NS₃H**, del ditíol **2** i dels precursors ferrocènics iodur de *N,N,N*-trimetil-ferrocenilmetilamoni (**12**), i *N,N*-bis(3-cloropropil)ferrocenilmetilamina (**13**).

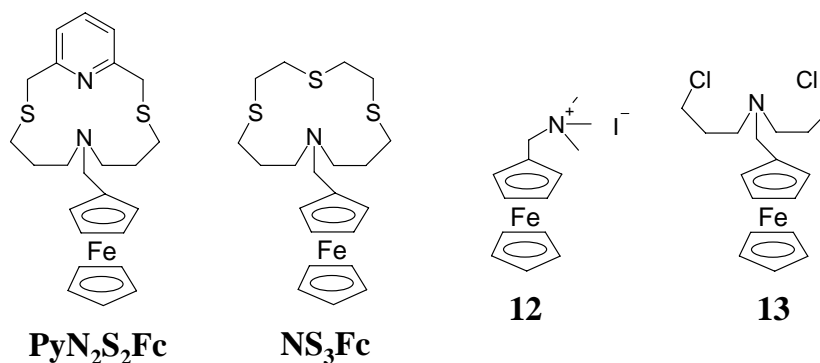
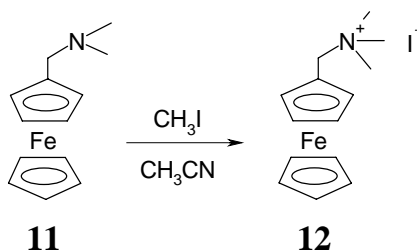


Figura II.4. Macrocicles i precursors ferrocènics.

5.1 Síntesi de precursors ferrocènics

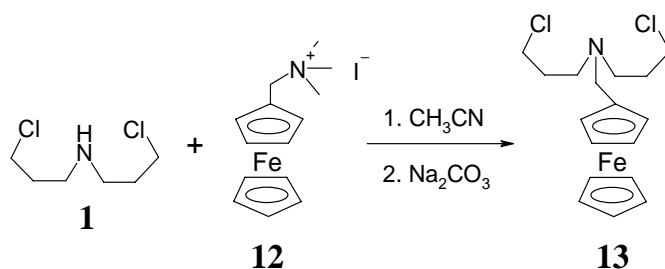
Iodur de *N,N,N*-trimetil-ferrocenilmetilamoni (**12**): la síntesi d'aquest precursor ferrocènic ha estat realitzada per quaternització de l'amina terciària *N,N*-dimetil-ferrocenilmetilamina (**11**), amb iodur de metil. L'amina **11** és actualment un compost comercial, quan no ho era però, havia estat preparada a partir de ferrocè, formaldehid i *N,N,N',N'*-tetrametil-metandiamina, seguint un mètode descrit a la bibliografia.¹⁴



Esquema II.18

¹⁴ Lindsay, J. K.; Hauser, C. R. *J. Org. Chem.* **1957**, *22*, 355-358.

N,N-Bis(3-cloropropil)ferrocenilmetilamina (13): aquest precursor ferrocènic ha estat obtingut per reacció entre **1** i **12**, i posterior tractament amb Na₂CO₃.



Esquema II.19

Cal esmentar que inicialment es va emprar NaOH com a base, però malauradament el que van provocar els ions hidroxil va ser la degradació de **12** per a generar entre d'altres, hidroximetilferrocè. Per tal d'esmenar aquest problema, finalment s'ha substituït el NaOH per el Na₂CO₃, tot i que aquesta base no ha estat afegida fins que s'ha considerat que **1** ja ha reaccionat totalment amb **12**, doncs com s'ha comentat anteriorment, el compost diclorat **1** es degrada en presència d'ions carbonat.¹⁵

El baix rendiment d'aquesta reacció de funcionalització (37% respecte a **1**), pot ésser degut a que l'absència de base en el moment que **1** ataca nucleofilicament a **12**, obliga a una part de les molècules de **1** a actuar com base, les quals al protonar-se perden les propietats nucleofiliques.

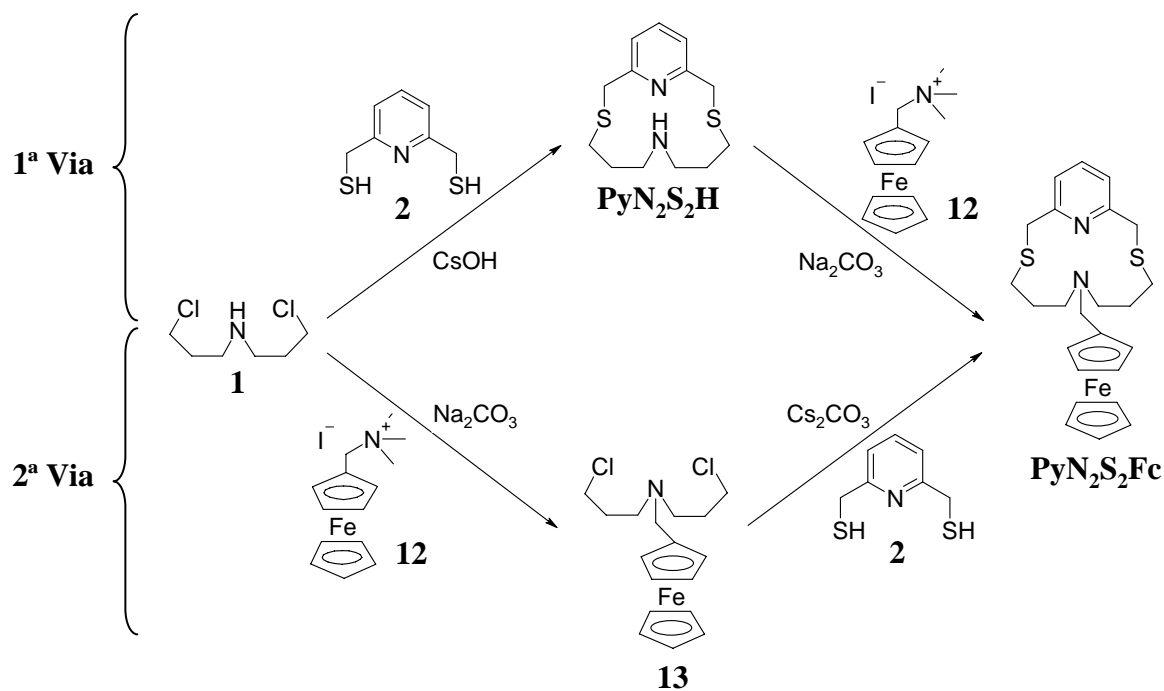
5.2 Síntesi del macrocicle PyN₂S₂Fc

El macrocicle ferrocènic **PyN₂S₂Fc** ha estat sintetitzat per dues vies diferents (Esquema II.20). La 1^a via consta d'una reacció de ciclació seguida d'una reacció de funcionalització, mentre que la 2^a consta del mateix tipus de reaccions però canviades d'ordre. Partint dels precursors **1**, **2** i **12**, el rendiment global de síntesi de **PyN₂S₂Fc** és del 38% per la 1^a via i del 18% per la 2^a.

El baix rendiment de la 2^a via s'atribueix fonamentalment, al baix rendiment de l'etapa de funcionalització (síntesi de **13**). Així doncs, la 1^a via és la més adequada si el que es pretén és únicament sintetitzar el macrocicle ferrocènic **PyN₂S₂Fc**. Per contra, si a banda d'aquest macrocicle es pretenen sintetitzar altres macrocles ferrocènics, la 2^a via pot ésser la més

¹⁵ Capítol II, Apartat 2.2.

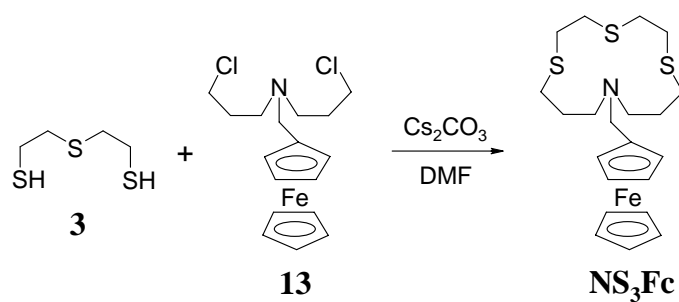
adient, ja que per reacció de **13** amb un agent dinucleofilic adequat es pot obtenir un altre macrocicle ferrocènic a través d'una única etapa de reacció.



Esquema II.20

5.3 Síntesi del macrocicle NS₃Fc

S'ha fet reaccionar el precursor ferrocènic **13** amb el ditiol comercial **3** per a obtenir el macrocicle ferrocènic **NS₃Fc**. El rendiment d'aquesta reacció de ciclació és del 58%, el que equival a un rendiment global del 21% si es parteix dels precursors **1**, **3** i **12**.



Esquema II.21

CAPÍTOL III

SÍNTESI DE COMPLEXOS

En aquest capítol es discuteixen entre d'altres, les síntesis inorgàniques publicades en els Articles 1, 2 i 3 de l'Annex.

1. Propietats coordinants dels lligands macrocíclics	53
1.1 Consideracions inicials	53
2. Complexació de macrocicles funcionalitzables	54
2.1 Complexació de PyN₂S₂H amb Pd(II)	54
2.2 Complexació de PyN₂S₂H amb Ni(II)	55
2.2.1 Síntesi d'halocomplexos de Ni(II) amb PyN₂S₂H	59
2.3 Complexació de PyN₂S₂H amb Co(II)	61
2.4 Complexació de NS₃H amb Ni(II)	62
3. Complexació de macrocicles antracènics	63
3.1 Complexació de PyN₂S₂An amb Cu(II)	64
3.2 Complexació de PyN₂S₂An i PyN₂S₂AnCH₃ amb Pd(II)	65
3.3 Complexació de (PyN₂S₂)₂An amb Pd(II)	66
3.4 Complexació de NS₃An amb Pd(II)	66
4. Complexació de macrocicles ferrocènics	67
4.1 Complexació de PyN₂S₂Fc amb Pd(II)	67
4.2 Assaig de complexació de PyN₂S₂Fc amb Ni(II); protonació de PyN₂S₂Fc	68

1. PROPIETATS COORDINANTS DELS LLIGANDS MACROCÍCLICS

Els paràmetres que defineixen les propietats coordinants dels lligands macrocíclics són, fonamentalment: el nombre, la natura i la disposició dels àtoms donadors, la mida de la cavitat macrocíclica i la flexibilitat de la molècula.¹ Els lligands presentats en aquest treball estan formats per les unitats macrocícliques

PyN₂S₂R i **NS₃R** (Figura III.1).

Ambdues unitats tenen caràcter tou segons la teoria de Pearson,² el que les fa potencialment adequades per a coordinar ions metàl·lics de tipus tou. Ambdues unitats macrocícliques estan formades

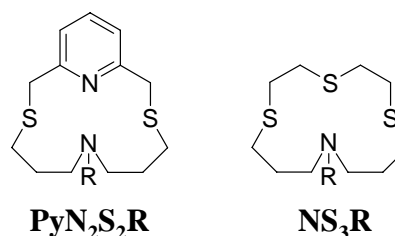


Figura III.1. Unitats macrocícliques **PyN₂S₂R** i **NS₃R**.

per anells flexibles de 14 baules, el que ha de permetre tant coordinacions endocícliques com exocícliques.³ Així doncs, aquestes unitats han de permetre la formació des de compostos planoquadrats fins a octaèdrics, passant per tota mena de compostos pentacoordinats. Tenint en compte tant aquestes consideracions, com l'accés a dades estructurals amb sistemes similars, els cations metàl·lics escollits per a realitzar la major part dels estudis de complexació han estat Pd(II), Ni(II), Cu(II) i Co(II). El Pd(II) s'ha triat per la seva predisposició a formar únicament compostos planoquadrats, el Ni(II) per la seva alta versatilitat coordinant i per l'estabilitat d'aquest enfront de processos redox, i el Cu(II) i el Co(II) per l'accessibilitat a diferents estats d'oxidació estables.

1.1 Consideracions inicials

Els assaigs de complexació presentats en aquest treball han estat realitzats addicionant una dissolució del lligand en diclorometà o cloroform, sobre una dissolució del catió metàl·lic en etanol, acetonitril o nitrometà. Quan després d'agitar i concentrar la solució resultant no s'ha observat l'aparició de cap precipitat, la precipitació ha estat provocada addicionant èter dietílic. Els precipitats han estat recristal·litzats per difusió d'èter sobre dissolucions d'aquests en etanol o acetonitril. Sempre que ha estat possible, han estat emprades sals metàl·liques d'anions poc coordinants tals com perclorat o tetrafluoroborat. L'ús d'aquestes sals permet

¹ a) Lindoy, L. F. *The Chemistry of Macrocyclic Ligand Complexes*; Cambridge University Press: Cambridge, **1989**. b) Izatt, R. M.; Bradshaw, J. S.; Nielsen, S. A.; Lamb, J. D.; Christensen, J. J.; Sen, D. *Chem. Rev.* **1985**, 85, 271-339.

² Pearson, R. G. *Hard and Soft Acids and Bases*; Van Nostrand-Reinhold: New York, **1973**.

³ Félix, V.; Costa, J.; Delgado, R.; Drew, M. G. B.; Duarte, M. T.; Resende, C. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2001**, 9, 1462-1471.

establir més fàcilment l'efecte del lligand macrocíclic sobre l'esfera de coordinació del catió metàl·lic, ja que els contraions no solen intervenir-hi. En el present treball només es presenten els estudis de complexació que han donat lloc a espècies caracteritzades per anàlisi elemental, conductimetria, espectroscòpia de masses i com a mínim, una de les dues tècniques següents: difracció de raig X de monocristall o espectroscòpia de ressonància magnètica nuclear (RMN).

2. COMPLEXACIÓ DE MACROCICLES FUNCIONALITZABLES

La reactivitat del macrocicle funcionalitzable **PyN₂S₂H** ha estat assajada enfront dels cations metàl·lics Cu(II), Pd(II), Ni(II) i Co(II), el que ha donat lloc a l'obtenció de compostos degudament caracteritzables amb els tres darrers metalls. En el cas del macrocicle **NS₃H** només s'ha pogut aïllar un compost caracteritzable amb el catió Ni(II). Cal dir que la complexació de **NS₃H** amb Pd(II) no ha estat assajada per trobar-se descrita a la bibliografia.⁴

2.1 Complexació de PyN₂S₂H amb Pd(II)

La reacció entre el macrocicle **PyN₂S₂H** i Pd(BF₄)₂·4CH₃CN ha donat lloc a l'aïllament d'un sòlid groc ataronjat, l'anàlisi elemental del qual és coherent amb una relació Pd:PyN₂S₂H:BF₄ de 1:1:2. Les mesures de conductivitat del compost en acetonitril, indiquen que aquest es comporta com un electròlit 2:1, el que suggereix que els contraions no estan enllaçats al centre metàl·lic i com a conseqüència, que el complex s'ha de formular [Pd(PyN₂S₂H)](BF₄)₂. La zona alifàtica de l'espectre de ¹H-RMN mostra un patró molt complex en comparació amb el del lligand lliure, ja que els 16 protons metilènics produeixen 7 multiplets en comptes de les 4 bandes amb multiplicitat ben definida que presenta l'espectre del lligand lliure. Aquest increment del nombre de senyals pot ésser degut a la formació d'estereoisòmers, o bé a que els parells de protons metilènics d'una mateixa molècula esdevinguin anisòcrons com a conseqüència de la rigidesa conferida per la complexació.

La Figura III.2 mostra el seguiment del procés de complexació per espectroscòpia electrònica. L'addició d'un equivalent de Pd(II) sobre una dissolució de **PyN₂S₂H** en diclorometà genera l'aparició de dues bandes centrades a 256 i 305 nm (coeficients d'extinció molar de 15649 i 3672 M⁻¹ cm⁻¹, respectivament). La primera banda s'atribueix a una transferència de càrrega entre el metall i el lligand,⁵ mentre que la segona s'associa a transicions *d-d*.⁶ El fet de no

⁴ Chak, B.; McAuley, A.; Whitcombe, T. W. *Inorg. Chim. Acta* **1996**, *246*, 349-360.

⁵ Lever, A. B. P. *Inorganic Electronic Spectroscopy*, 2nd ed.; Elsevier Science Publishers: The Netherlands, **1986**.

⁶ Mason, W. R.; Gray, H. B. *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 5721-5729.

observar canvis després de l'addició d'un equivalent de Pd(II) està d'acord amb l'estequiometria proposada.

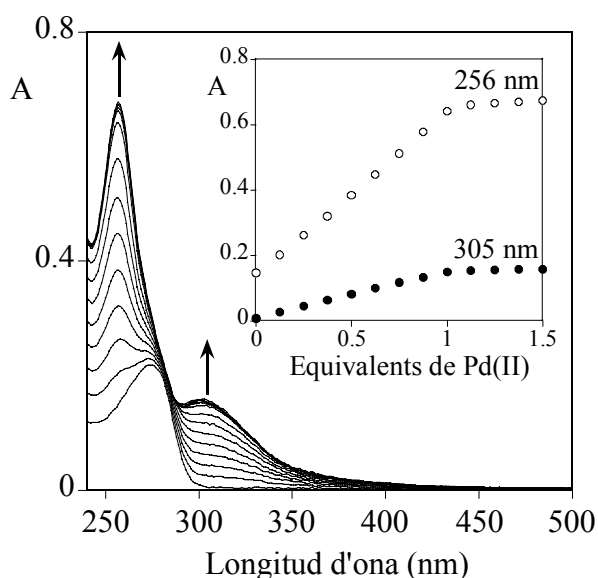


Figura III.2. Espectres d'absorció de $\text{PyN}_2\text{S}_2\text{H}$ en funció de $\text{Pd}(\text{BF}_4)_2 \cdot 4\text{CH}_3\text{CN}$ afegit. El requadre interior mostra els valors d'absorbància per a diferents longituds d'ona. $[\text{PyN}_2\text{S}_2\text{H}] = 4,33 \cdot 10^{-5} \text{M}$. Dissolvent: diclorometà. T° : 298 K.

2.2 Complexació de $\text{PyN}_2\text{S}_2\text{H}$ amb Ni(II)

Les reaccions en etanol entre el macrocicle $\text{PyN}_2\text{S}_2\text{H}$ i $\text{Ni}(\text{Y})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Y} = \text{BF}_4$ o ClO_4), han conduït a l'obtenció de sòlids blaus, les anàlisis elementals dels quals són coherents amb una estequiometria $\text{Ni}(\text{PyN}_2\text{S}_2\text{H})(\text{Y})_2(\text{H}_2\text{O})_2$. Quan aquests compostos es dissolen en acetonitril, s'obtenen solucions liles de les quals s'aïllen sòlids, també liles, amb estequiometria $\text{Ni}(\text{PyN}_2\text{S}_2\text{H})(\text{Y})_2(\text{H}_2\text{O})(\text{CH}_3\text{CN})$. Les mesures de conductivitat d'aquests compostos indiquen que són d'electròlits 2:1 tant en dissolució d'etanol com d'acetonitril. Els espectres electrònics en aquests dissolvents suggereixen que es tracta d'espècies amb geometria octaèdrica distorsionada.^{5,7} Segons aquestes dades, la fórmula d'aquests complexos ha de ser $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{PyN}_2\text{S}_2\text{H})](\text{Y})_2$ en el cas dels sòlids blaus aïllats en etanol, i $[\text{Ni}(\text{CH}_3\text{CN})(\text{H}_2\text{O})(\text{PyN}_2\text{S}_2\text{H})](\text{Y})_2$ en el cas dels sòlids liles aïllats en acetonitril.

La resolució de l'estructura cristal·lina de dos d'aquests complexos ha permès confirmar aquestes fórmules. Les estructures mostren àtoms de Ni(II) en entorns octaèdrics lleugerament distorsionats, en els quals una molècula de $\text{PyN}_2\text{S}_2\text{H}$ es troba tetracoordinada al centre metàl·lic (Figura III.3). En tots els casos, el macrocicle adopta una conformació plegada que deixa dues posicions de coordinació lliures amb una disposició relativa *cis*. Aquestes posicions lliures estan ocupades per anions perclorat i/o per molècules de dissolvent.

⁷ Capítol IV, Apartat 2.

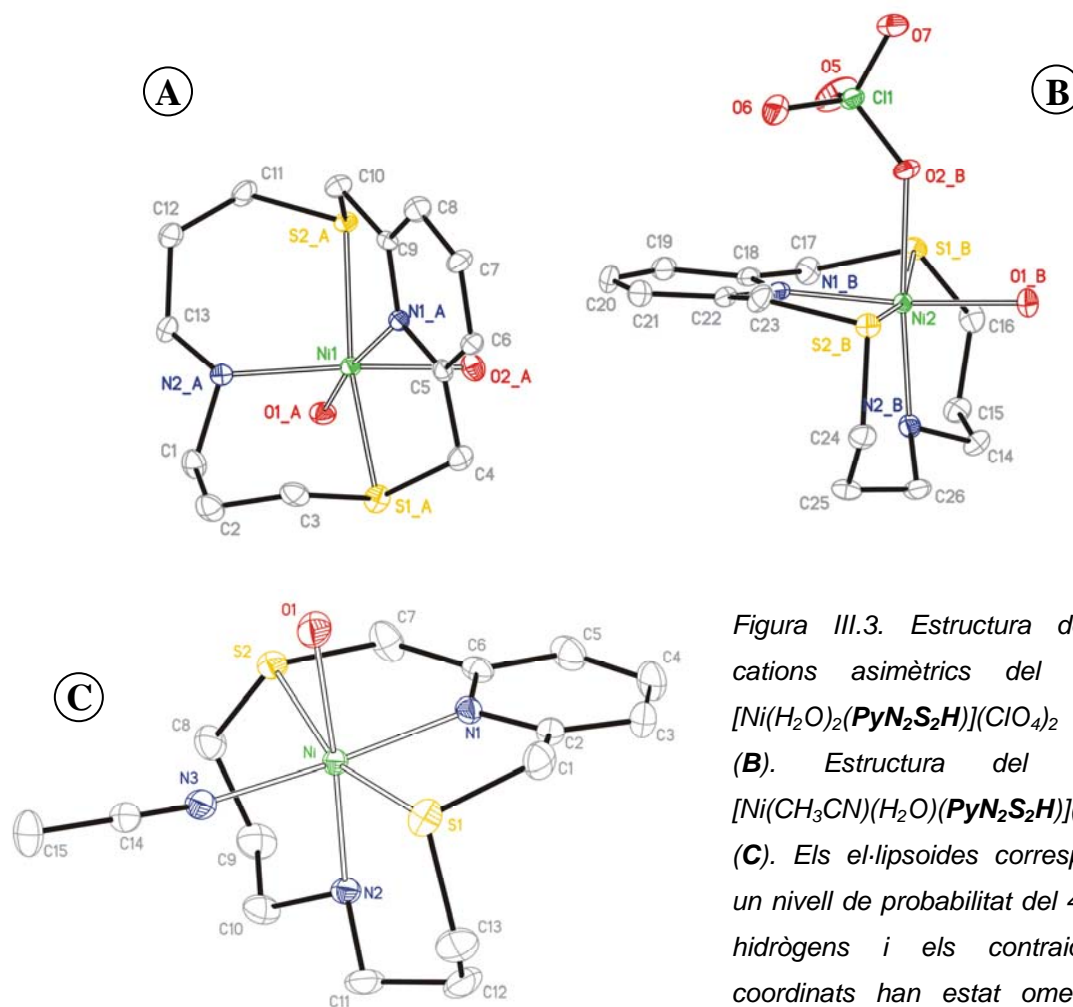


Figura III.3. Estructura dels dos cations asimètics del complex $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{PyN}_2\text{S}_2\text{H})](\text{ClO}_4)_2$ (A) i (B). Estructura del complex $[\text{Ni}(\text{CH}_3\text{CN})(\text{H}_2\text{O})(\text{PyN}_2\text{S}_2\text{H})](\text{ClO}_4)_2$, (C). Els el·lipsoides corresponen a un nivell de probabilitat del 40%. Els hidrògens i els contraions no coordinats han estat omesos per claredat.

Cal destacar que l'estructura del complex $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{PyN}_2\text{S}_2\text{H})](\text{ClO}_4)_2$ té dos cations complexos diferents. En el primer (Figura III.3 A), les dues molècules d'aigua es mantenen coordinades al Ni(II), mentre que en el segon (Figura III.3 B), un anió perclorat ha desplaçat una de les molècules d'aigua. Aquest fet només es dona en estat sòlid, ja que les mesures de conductivitat indiquen que en solució els perclorats no estan coordinats al centre metàl·lic. Per a ésser rigorosos doncs, potser caldria emprar la fórmula $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{PyN}_2\text{S}_2\text{H})](\text{ClO}_4)_2$ quan es fa referència al complex en dissolució, i la fórmula $\{[\text{Ni}(\text{ClO}_4)(\text{H}_2\text{O})(\text{PyN}_2\text{S}_2\text{H})][\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{PyN}_2\text{S}_2\text{H})]\}(\text{ClO}_4)_3$ quan es fa referència al complex en estat sòlid.⁸

S'ha observat que aquests complexos esdevenen vermells quan s'escalfen a 100°C. Aquest fet s'interpreta com un canvi en l'esfera de coordinació del metall degut a la pèrdua de les

⁸ Per tal d'unificar nomenclatures, en el present treball s'ha emprat la fórmula $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{PyN}_2\text{S}_2\text{H})](\text{ClO}_4)_2$ per a fer referència tant al complex en estat sòlid com a dissolucions d'aquest.

molècules de dissolvent coordinades. Per a comprovar aquesta hipòtesi, s'ha fet l'anàlisi termogravimètric dels complexos $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{PyN}_2\text{S}_2\text{H})](\text{Y})_2$.

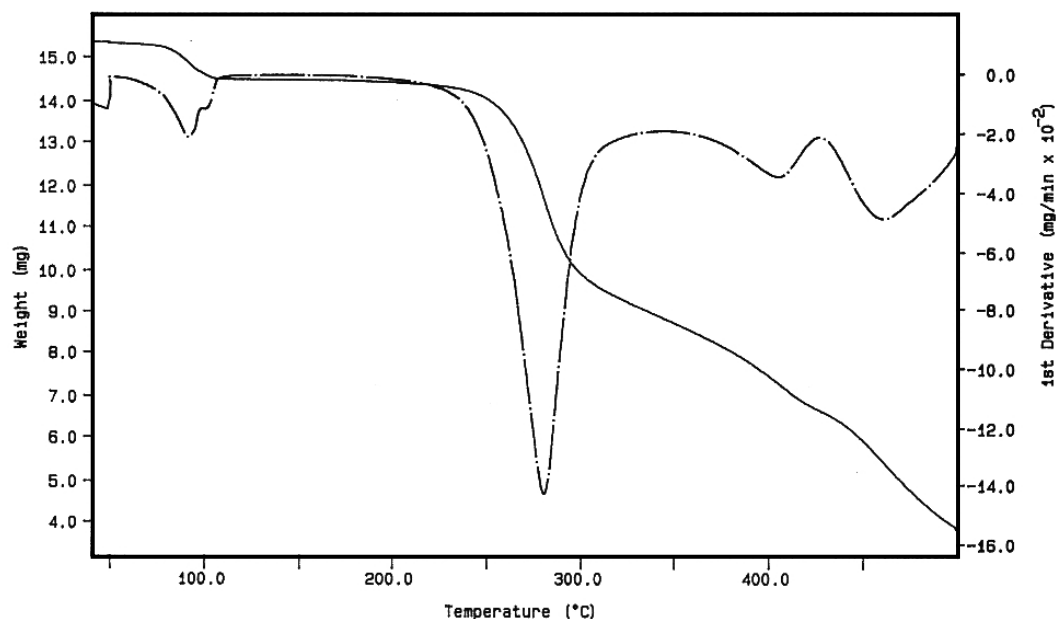


Figura III.4. Termograma del complex $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{PyN}_2\text{S}_2\text{H})](\text{ClO}_4)_2$.
 Massa (mg) ————— ; 1^a derivada (mg/min $\times 10^{-2}$) - - - - -.

Els termogrames mostren que aquestes espècies perden una massa equivalent a dues molècules d'aigua, a una temperatura al voltant de 100°C. Aquesta pèrdua de massa es produeix en un procés en dues etapes, fet que suggereix el pas per un intermedi amb només una molècula d'aigua, abans d'arribar al compost vermell tetracoordinat. Per tal d'esbrinar si la geometria del compostos tetracoordinats és tetraèdrica o planoquadrada, s'han enregistrat els espectres electrònics en nitrometà sec.⁹ Aquests mostren una única banda centrada a 460 nm amb un coeficient d'extinció molar de $165 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, el que és indicatiu d'entorns planoquadrats.⁵ Un altre fet que suggereix que la geometria del compostos tetracoordinats és planoquadrada, és el caràcter diamagnètic d'aquests. Aquesta característica ha permès registrar-ne els espectres d'RMN obtenint bandes ben definides.

Els espectres de ^1H -RMN presenten un nombre més elevat de bandes que el del lligand lliure, el que pot ésser degut tant a la formació d'estereoisòmers, com a que la rigidesa conferida per la complexació faci anisòcrons als parells de protons metilènics d'una mateixa molècula. L'augment de la complexitat dels espectres de ^1H -RMN s'evidencia comparant els senyals

⁹ Per tal de mantenir la tetracoordinació del Ni(II) cal registrar els espectres emprant dissolvents no coordinants, perquè d'altra manera es podria retornar a la hexacoordinació.

que generen els protons benzílics, ja que d'ésser un singlet en l'espectre del lligand lliure, passen a ser un conjunt de sis bandes en els espectres dels complexos. La simulació d'aquest conjunt de bandes suggereix que es tracta d'un sistema ABCD amb desplaçaments de 4,49, 4,56, 4,66 i 4,71 ppm, i acoblaments geminals de 15,8 i 16,8 Hz.¹⁰ Aquestes dades però, no permeten discernir si l'augment del nombre de bandes és degut a la presència d'estereoisòmers, o a la inequivalència dels parells metilènics.

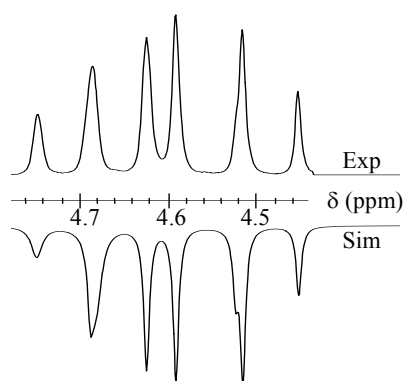


Figura III.5. Espectre de ^1H -RMN experimental (Exp), i simulat (Sim), dels protons benzílics del producte de deshidratació del complex $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{PyN}_2\text{S}_2\text{H})](\text{BF}_4)_2$.

Els espectres de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN d'aquestes espècies (Figura III.6 B), també presenten un patró més complex que el del lligand lliure (Figura III.6 A), fet que ha estat atribuït a una de les dues possibilitats plantejades anteriorment. Els senyals dels carbonis units a algun dels heteroàtoms del macrocicle, es desplacen a camps més baixos com a conseqüència del procés de complexació, el que suggereix que tots els heteroàtoms participen en la coordinació del centre metàl·lic. Si això fos cert, tenint en compte que la geometria dels compostos és planoquadrada, cap dels contraions coordinaria els cations Ni(II). Aquesta hipòtesi ha estat recolzada per les mesures conductimètriques, doncs han mostrat que les espècies es comporten com electròlits 2:1 en solució de nitrometà sec.

Aquest conjunt de dades indica que els compostos obtinguts per escalfament dels compostos octaèdrics $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{PyN}_2\text{S}_2\text{H})](\text{Y})_2$ o $[\text{Ni}(\text{CH}_3\text{CN})(\text{H}_2\text{O})(\text{PyN}_2\text{S}_2\text{H})](\text{Y})_2$ ($\text{Y} = \text{BF}_4$ o ClO_4), són complexos planoquadrats amb fórmula $[\text{Ni}(\text{PyN}_2\text{S}_2\text{H})](\text{Y})_2$.

¹⁰ Budzelaar, P. H. M. *gNMR 4.0*; IvorySoft: Oxford, 1997.

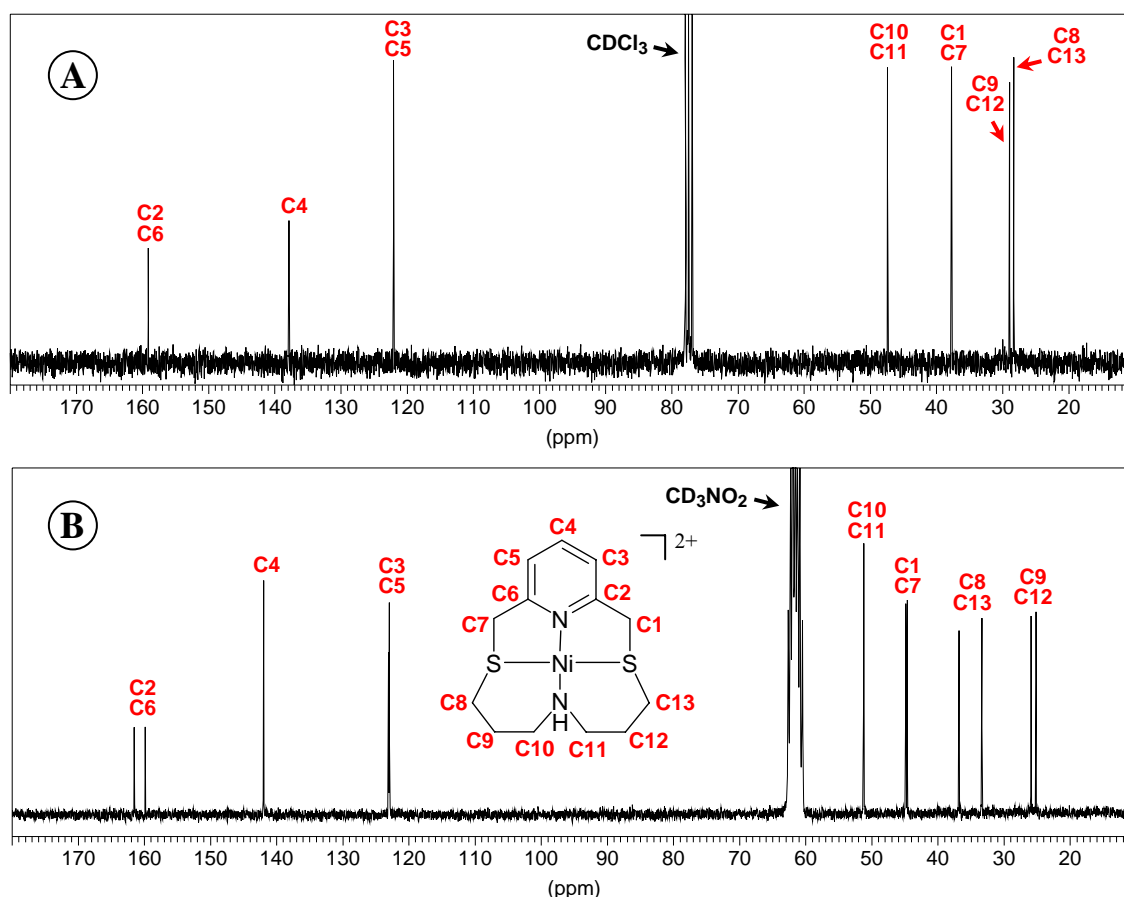


Figura III.6. Espectres de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{RMN}$ del macrocicle $\text{PyN}_2\text{S}_2\text{H}$ (A), i del complex $[\text{Ni}(\text{PyN}_2\text{S}_2\text{H})](\text{BF}_4)_2$ (B).

2.2.1 Síntesi d'halocomplexos de Ni(II) amb $\text{PyN}_2\text{S}_2\text{H}$

Els halocomplexos de Ni(II) amb $\text{PyN}_2\text{S}_2\text{H}$ han estat sintetitzats per reacció de $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{PyN}_2\text{S}_2\text{H})](\text{Y})_2$ ($\text{Y} = \text{BF}_4$ o ClO_4), amb els corresponents halurs de tetrabutilamoní.¹¹

Els espectres electrònics dels quatre compostos són coherents amb ions Ni(II) en entorns octaèdrics distorsionats.^{5,7} Aquest fet, juntament amb les anàlisis elementals i els espectres de masses, suggereix que els fluoro, cloro i bromocomplexos han d'ésser espècies dinuclears amb fórmula $[\{\text{Ni}(\text{PyN}_2\text{S}_2\text{H})\}_2(\mu\text{-X})_2](\text{Y})_2$ ($\text{X} = \text{halur}$, $\text{Y} = \text{BF}_4$, ClO_4 o halur), mentre que el iodocomplex ha de ser una espècie mononuclear amb fórmula $[\text{Ni}(\text{solv})(\text{PyN}_2\text{S}_2\text{H})](\text{I})$ ($\text{solv} = \text{molècula de dissolvent}$). Segons aquestes fórmules, els fluoro, cloro i bromoderivats es comporten com electròlits 2:1 en solució de nitrometà, mentre que el iododerivat ho fa com

¹¹ Aquests complexos tant es poden preparar a partir dels complexos planoquadrats $[\text{Ni}(\text{PyN}_2\text{S}_2\text{H})](\text{Y})_2$ via reacció d'addició, com a partir dels complexos octaèdrics $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{PyN}_2\text{S}_2\text{H})](\text{Y})_2$ via reacció de substitució.

un electròlit 1:1 en el mateix dissolvent. La resolució de les estructures cristal·lines de tots quatre complexos ha permès corroborar la validesa de les fórmules proposades.

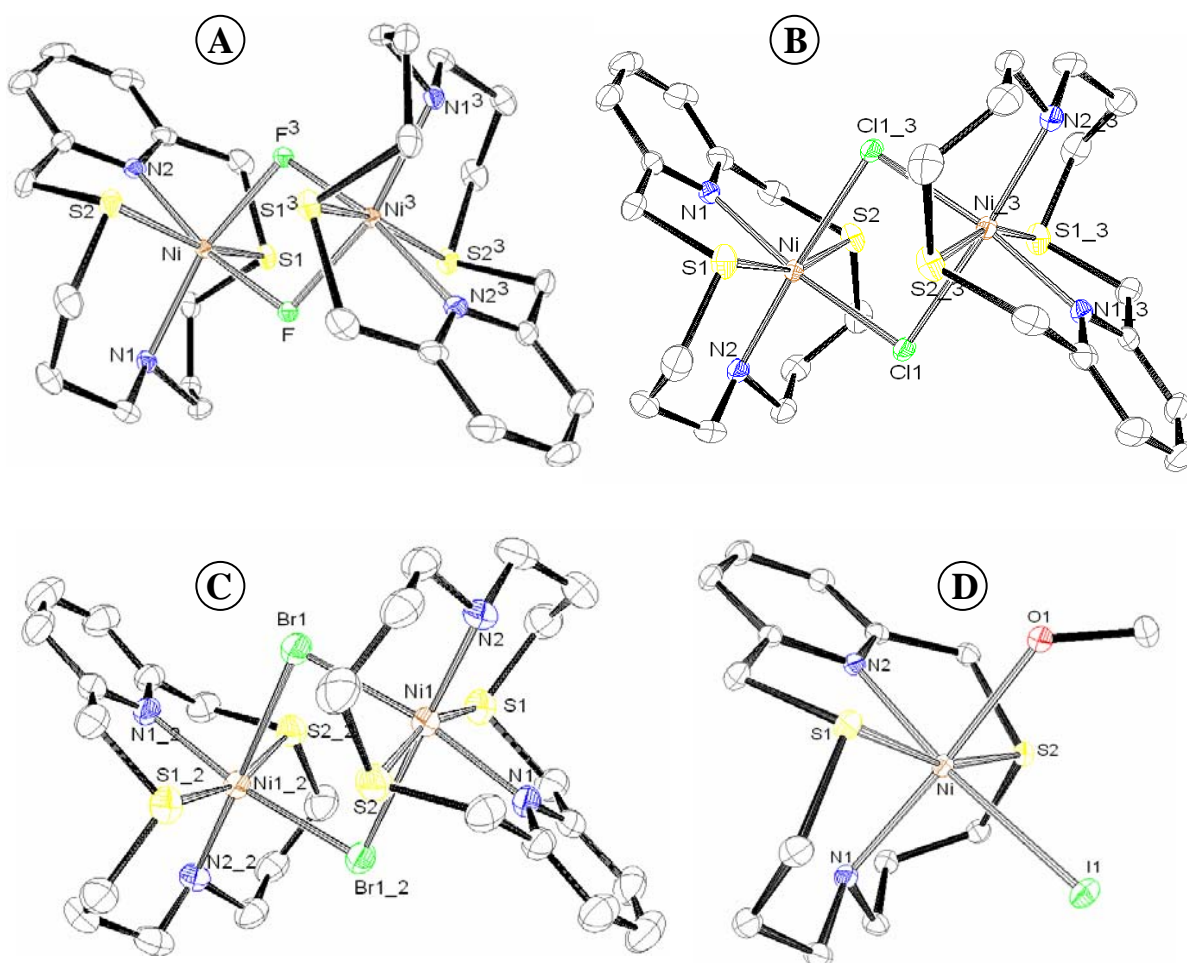


Figura III.7. Estructura cristal·lina dels halocomplexos $[\{Ni(PyN_2S_2H)\}_2(\mu-F)_2](BF_4)_2$ (A), $[\{Ni(PyN_2S_2H)\}_2(\mu-Cl)_2](ClO_4)_2$ (B), $[\{Ni(PyN_2S_2H)\}_2(\mu-Br)_2]Br_2 \cdot 2CH_3NO_2$ (C) i $[Ni(CH_3OH)(PyN_2S_2H)]I$ (D). Els el·lipsoides corresponen a un nivell de probabilitat del 40%. Els àtoms d'hidrogen, així com les molècules de dissolvent i els anions no coordinats, han estat omesos per claredat.

La Figura III.7 mostra les estructures dels halocomplexos de Ni(II) amb **PyN₂S₂H**. Tal i com s'ha observat en altres estructures, el lligand **PyN₂S₂H** adopta una conformació plegada que deixa dues posicions de coordinació lliures amb una disposició relativa *cis*. Aquestes posicions estan ocupades per dos ponts halur en el cas dels fluoro, cloro i bromocomplexos (Figura III.7 A, B i C, respectivament), i per un iodur i una molècula de metanol en el cas del iodocomplex (Figura III.7 D).

En les estructures d'aquests complexos dinuclears, la diferent mida dels halurs determina el grau de simetria de les unitats $\text{Ni}(\mu\text{-X})_2\text{Ni}$. Així per exemple, mentre les dues distàncies Ni-X del fluorocomplex són pràcticament iguals, les respectives distàncies del bromocomplex són força diferents (Taula III.1). Aquest fet s'atribueix a que els impediments estèrics entre els halurs pont són tant més grans com més voluminos sigui l'halur.

X	Ni-X (Å)	Ni-X ⁱ (Å)	Ni...Ni ⁱ (Å)	X...X ⁱ (Å)	Ni-X-Ni ⁱ (°)
F	2,0041(13)	2,0169(13)	3,086	2,578	100,27(5)
Cl	2,3811(6)	2,5350(7)	3,583	3,370	93,52(2)
Br	2,5228(6)	2,7686(7)	3,840	3,649	92,94(2)
I	2,7145(5)	-	-	-	-

Taula III.1. Dades estructurals dels halocomplexos de Ni(II) amb **PyN₂S₂H**.

2.3 Complexació de PyN₂S₂H amb Co(II)

La reacció entre el macrocicle **PyN₂S₂H** i $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en acetonitril dona lloc a la formació d'un compost de color rosat, l'anàlisi elemental del qual és coherent amb una estequiometria $\text{Co}(\text{PyN}_2\text{S}_2\text{H})(\text{ClO}_4)_2(\text{CH}_3\text{CN})(\text{H}_2\text{O})$. Les mesures de conductivitat mostren que es tracta d'un electròlit 2:1, el que indica que en solució els anions no estan coordinats al Co(II). Per tal de determinar-ne la geometria, s'ha enregistrat l'espectre electrònic del complex. Aquest presenta una banda composta per vèries absorpcions centrada a 499 nm ($\epsilon = 92,9 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), i una altra banda centrada a 1010 nm ($\epsilon = 15,0 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$). Si la primera banda fos el resultat del solapament de dues bandes, aquest espectre seria compatible amb el d'un ió Co(II) en un entorn octaèdric d'espín baix, per al qual s'esperen tres transicions *d-d*.¹²

$$v_1: {}^4T_{1g}(\text{P}) \leftarrow {}^4T_{1g}(\text{F}) \text{ (450-600 nm)}$$

$$v_2: {}^4A_{2g} \leftarrow {}^4T_{1g}(\text{F}) \text{ (450-600 nm)}$$

$$v_3: {}^4T_{2g}(\text{P}) \leftarrow {}^4T_{1g}(\text{F}) \text{ (}\approx\text{1000 nm)}$$

Precisament un entorn octaèdric és el que ha estat observat quan s'ha estudiat per difracció de raig X, un dels monocristalls obtinguts per difusió de tetraclorur de carboni sobre una dissolució del complex en nitrometà. Com es pot observar a la Figura III.8, l'estructura cristal·lina consta de dos cations complexos independents, cadascun d'ells amb un Co(II)

¹² Huheey, J. E.; Keiter, E. A.; Keiter, R. L. *Inorganic Chemistry. Principles of Structure and reactivity*, 4th ed.; Harper Collins college Publisher: New York, 1993.

coordinat als quatre àtoms donadors d'una molècula de **PyN₂S₂H**. Aquesta molècula adopta una conformació plegada que deixa dues posicions de coordinació lliures amb una disposició relativa *cis*. Les posicions lliures les ocupen dues molècules d'aigua, o una molècula d'aigua i un anió perclorat.

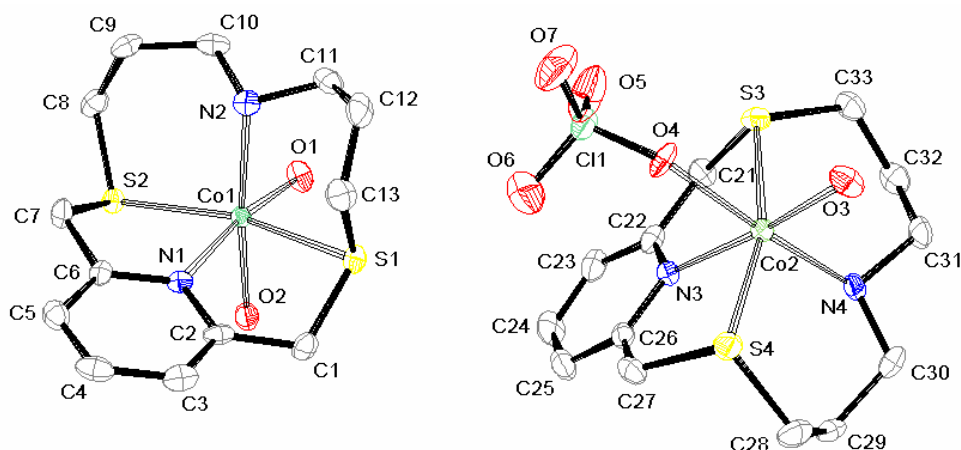


Figura III.8. Estructura dels dos cations asimètrics obtinguts per difusió de tetraclorur de carboni sobre una dissolució de $[\text{Co}(\text{CH}_3\text{CN})(\text{H}_2\text{O})(\text{PyN}_2\text{S}_2\text{H})](\text{ClO}_4)_2$ en nitrometà. Els el·lipsoides corresponen a un nivell de probabilitat del 40%. Els hidrògens i els contraions no coordinats han estat omesos per claredat.

Cal esmentar que tot i que el complex inicial té una molècula d'acetonitril i una d'aigua, els complexos de l'estructura cristal·lina no tenen cap molècula d'acetonitril. Aquest fet ha estat atribuït a que durant el procés de cristal·lització, la molècula d'acetonitril coordinada ha estat substituïda per una molècula d'aigua o per un anió perclorat. Essent així, la fórmula del complex inicial seria $[\text{Co}(\text{CH}_3\text{CN})(\text{H}_2\text{O})(\text{PyN}_2\text{S}_2\text{H})](\text{ClO}_4)_2$, la qual és anàloga a la fórmula del complex de Ni(II) amb aquest mateix lligand $\{[\text{Ni}(\text{CH}_3\text{CN})(\text{H}_2\text{O})(\text{PyN}_2\text{S}_2\text{H})](\text{ClO}_4)_2\}$. Un altre punt en comú entre els complexos de Ni(II) i de Co(II) amb el lligand **PyN₂S₂H**, és que les estructures cristal·lines dels complexos obtinguts en absència d'acetonitril, tenen dues unitats asimètriques, amb els mateixos lligands i aquests coordinats en les mateixes posicions (comparar Figures III.3 i III.8).

2.4 Complexació de NS₃H amb Ni(II)

La reacció en etanol entre el macrocicle **NS₃H** i $\text{Ni}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ condueix a l'obtenció d'un sòlid blau, l'anàlisi elemental del qual és coherent amb una estequiometria $\text{Ni}(\text{NS}_3\text{H})(\text{BF}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2$. El compost es comporta com un electròlit 2:1 en dissolució d'etanol,

el que indica que els anions no estan coordinats al Ni(II). La coloració blava de la dissolució d'etanol (equivalent a la del complex anàleg amb **PyN₂S₂H**), suggereix que es tracta d'un complex octaèdric i com a conseqüència, que aquest complex s'ha de formular $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NS}_3\text{H})](\text{BF}_4)_2$. Així doncs, a més dels oxígens de dues molècules d'aigua, els quatre àtoms donadors d'una molècula de **NS₃H** han d'estar coordinants al centre metàl·lic. La manca de més dades estructurals però, no permet discernir si la coordinació del macrocicle és del tipus endo o exocíclica (Figura III.9).

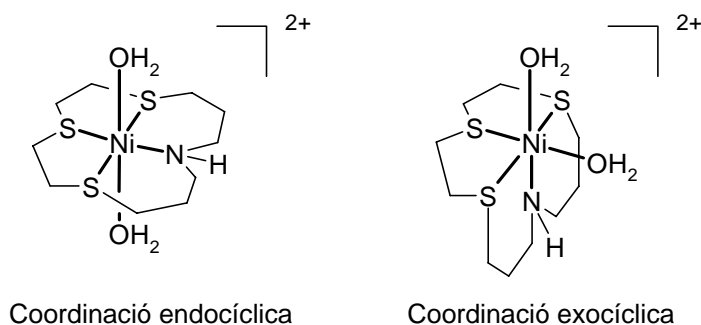


Figura III.9. Estructures Proposades per al catió complex $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NS}_3\text{H})]^{2+}$.

Tal i com s'ha comentat per al complex $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{PyN}_2\text{S}_2\text{H})](\text{BF}_4)_2$, quan el complex $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NS}_3\text{H})](\text{BF}_4)_2$ s'escalfa a 100 °C es produeix un procés de deshidratació que dona lloc a l'obtenció d'un compost de color vermell ataronjat. El caràcter diamagnètic d'aquest, suggereix que es tracta d'un complex planoquadrat en el qual probablement, els quatre heteroàtoms del macrocicle **NS₃H** estan coordinats al centre metàl·lic i com a conseqüència, la fórmula del complex format seria $[\text{Ni}(\text{NS}_3\text{H})](\text{BF}_4)_2$. L'espectre de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN recolza aquesta hipòtesi, ja que els senyals de tots els carbonis units a heteroàtom estan desplaçats a camps més baixos respecte als de l'espectre del lligand lliure. A diferència del que s'ha comentat per al complex $[\text{Ni}(\text{PyN}_2\text{S}_2\text{H})](\text{BF}_4)_2$, els espectres de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN d'aquest complex tenen el mateix nombre de senyals que els del lligand lliure, el que suggereix que el procés de complexació no provoca la formació de diferents estereoisòmers.

3. COMPLEXACIÓ DE MACROCICLES ANTRACÈNICS

Les propietats complexants del macrocicle **PyN₂S₂An** han estat assajades enfront dels cations metàl·lics Cu(II), Pd(II), Ni(II), Co(II) i Zn(II), havent-se obtingut compostos caracteritzables amb Cu(II) i Pd(II). Amb els macrocicles **PyN₂S₂AnCH₃**, **(PyN₂S₂)₂An** i **NS₃An** només s'han aïllat compostos degudament caracteritzables amb Pd(II).

3.1 Complexació de PyN₂S₂An amb Cu(II)

De la reacció entre Cu(ClO₄)₂·6H₂O i PyN₂S₂An s'ha aïllat un compost amb estequiometria Cu(PyN₂S₂An)(ClO₄)₂, que es comporta com un electròlit 2:1 en solució de nitrometà. L'espectre electrònic d'aquest compost no permet determinar quin és la geometria de l'entorn coordinant del Cu(II), ja que l'absorció de la unitat antracènica es solapa amb la resta d'absorcions. Afortunadament s'ha pogut resoldre l'estructura cristal·lina del complex (Figura III.10). Aquesta consta de cations [Cu(ClO₄)(PyN₂S₂An)]⁺ i anions perclorat, el que suggereix que el complex s'ha de formular [Cu(ClO₄)(PyN₂S₂An)](ClO₄). L'entorn de coordinació del Cu(II) és una piràmide de base quadrada distorsionada, formada per els quatre heteroàtoms de la molècula de PyN₂S₂An en el pla basal (N16, S20, N27 i S29), i un oxigen d'una molècula de perclorat en la posició apical (O8). El valor del paràmetre angular de distorsió trigonal (τ) és de 0,35,¹³ el que indica que la geometria s'acosta força més a la piràmide de base quadrada que a la bipiràmide trigonal i com a conseqüència, que la coordinació del macrocicle és fonamentalment endocíclica.

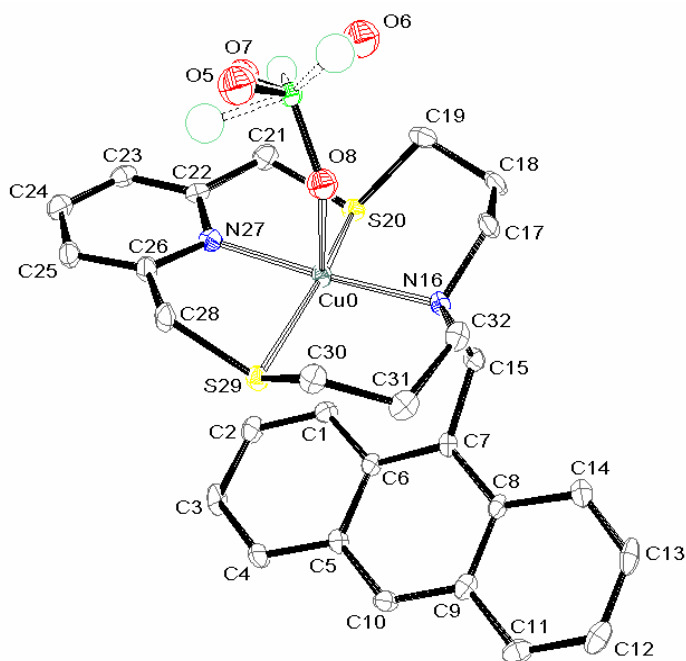


Figura III.10. Estructura cristal·lina del complex [Cu(ClO₄)(PyN₂S₂An)](ClO₄). Els el·lipsoides corresponen a un nivell de probabilitat del 40%. Els hidrògens i els contraions no coordinats han estat omesos per claredat.

¹³ $\tau = (\alpha - \beta) / 60$ essent $\alpha \geq \beta$. α i β són els dos valors més grans dels angles L-M-L. Addison, A. W.; Rao, T. J. *Chem. Soc., Dalton Trans.* **1984**, 7, 1349-1356.

3.2 Complexació de $\text{PyN}_2\text{S}_2\text{An}$ i $\text{PyN}_2\text{S}_2\text{AnCH}_3$ amb Pd(II)

Les reaccions entre $\text{Pd}(\text{BF}_4)_2 \cdot 4\text{CH}_3\text{CN}$ i els macrocicles $\text{PyN}_2\text{S}_2\text{An}$ o $\text{PyN}_2\text{S}_2\text{AnCH}_3$ donen lloc a l'obtenció de compostos amb estequiometria $\text{Pd}(\text{PyN}_2\text{S}_2\text{An})(\text{BF}_4)_2(\text{H}_2\text{O})$ i $\text{Pd}(\text{PyN}_2\text{S}_2\text{AnCH}_3)(\text{BF}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2$. Aquests compostos es comporten com electrolítics 2:1, el que indica que els anions tetrafluoroborat no estan coordinats amb els centres metàl·lics. Tenint en compte la tendència del Pd(II) a formar espècies planoquadrades, la presència d'aigua en aquests compostos ens fa plantejar dues hipòtesis:

- les molècules d'aigua són molècules de cristal·lització no coordinades als ions Pd(II)
- les molècules d'aigua estan coordinades als ions Pd(II) i per tant, no tots els àtoms donadors dels macrocicles participen en la coordinació

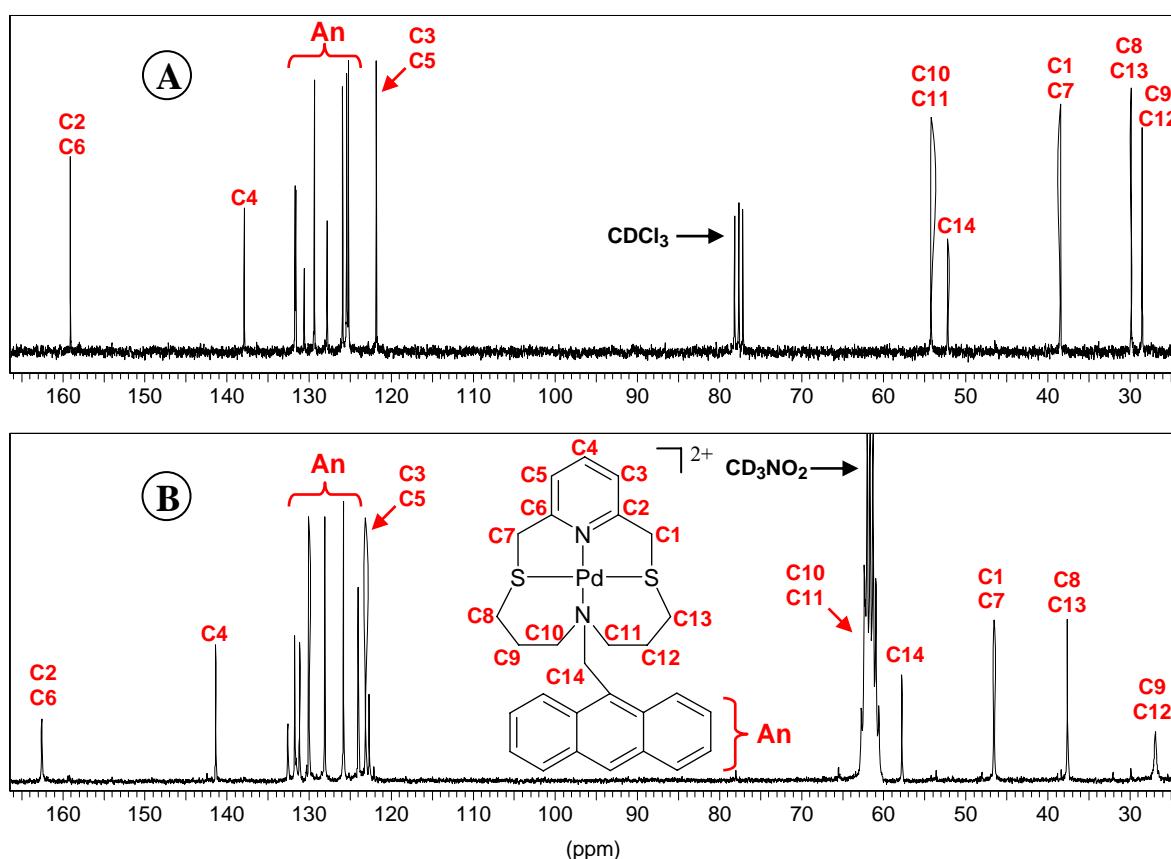


Figura III.11. Espectres de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN del macrocicle $\text{PyN}_2\text{S}_2\text{An}$ (A), i del complex $[\text{Pd}(\text{PyN}_2\text{S}_2\text{An})](\text{BF}_4)_2$ (B).

Els espectres de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN d'ambdós complexos recolzen la primera hipòtesi, ja que aquests reflecteixen que tots els àtoms donadors dels macrocicles participen en la coordinació, perquè tots els carbonis units als heteroàtoms es desplacen a camps més baixos respecte als espectres dels lligands lliures (Figura III.11). Aquesta situació no deixa posicions coordinants

disponibles per a que les molècules d'aigua actuïn com a lligands, el que descarta la segona hipòtesi i com a conseqüència, suggereix que els complexos han d'ésser formulats $[\text{Pd}(\text{PyN}_2\text{S}_2\text{An})](\text{BF}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ o $[\text{Pd}(\text{PyN}_2\text{S}_2\text{AnCH}_3)](\text{BF}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

3.3 Complexació de $(\text{PyN}_2\text{S}_2)_2\text{An}$ amb Pd(II)

La reacció entre un equivalent de $(\text{PyN}_2\text{S}_2)_2\text{An}$ i dos equivalents de $\text{Pd}(\text{BF}_4)_2 \cdot 4\text{CH}_3\text{CN}$ en acetonitril, condueix a l'obtenció d'un complex groc amb fórmula $\{\text{Pd}_2[(\text{PyN}_2\text{S}_2)_2\text{An}]\}(\text{BF}_4)_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. El nombre de senyals de l'espectre de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{RMN}$, revela que les dues unitats macrocícliques de $(\text{PyN}_2\text{S}_2)_2\text{An}$ es comporten de manera independent a l'hora de complexar els ions Pd(II), de fet, no s'ha pogut caracteritzar cap complex de $(\text{PyN}_2\text{S}_2)_2\text{An}$ on les dues unitats macrocícliques interaccionin amb un mateix centre metàl·lic. A banda de la diferent estequiometria, la resta de característiques d'aquest complex són comparables a les de $[\text{Pd}(\text{PyN}_2\text{S}_2\text{An})](\text{BF}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ o $[\text{Pd}(\text{PyN}_2\text{S}_2\text{AnCH}_3)](\text{BF}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

3.4 Complexació de NS_3An amb Pd(II)

De la reacció entre $\text{Pd}(\text{BF}_4)_2 \cdot 4\text{CH}_3\text{CN}$ i NS_3An en acetonitril s'ha aïllat un compost amb estequiometria $\text{Pd}(\text{NS}_3\text{An})(\text{BF}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2$, el qual es comporta com un electròlit 2:1 en aquest dissolvent. L'espectre de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{RMN}$ indica que tots els heteroàtoms de NS_3An participen

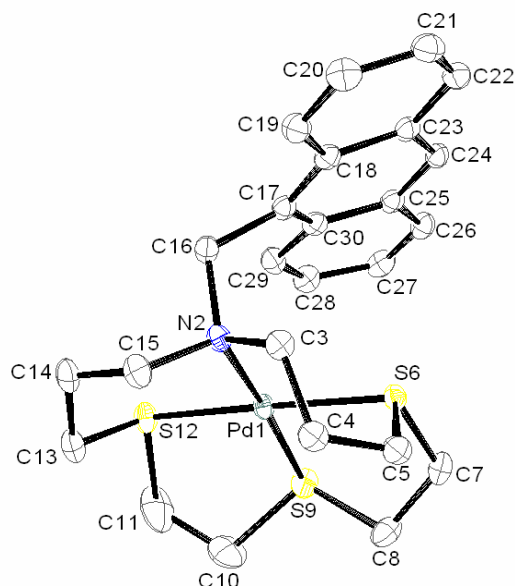


Figura III.12. Estructura cristal·lina del complex $[\text{Pd}(\text{NS}_3\text{An})](\text{BF}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Els el·lipsoides corresponen a un nivell de probabilitat del 40%. Els hidrògens i els contraions no coordinats han estat omesos per claredat.

en la coordinació del Pd(II), el que suggereix que les molècules d'aigua no ho fan doncs probablement, es tracta de molècules de cristal·lització.

La Figura III.12 mostra l'estructura cristal·lina dels monocristalls obtinguts per difusió d'hexà sobre una dissolució del compost en diclorometà. Aquesta evidencia que la geometria de l'entorn coordinant del Pd(II) és planoquadrada i que està definida per els quatre àtoms donadors d'una molècula de **NS₃An** (S6, S9, S12 i N2). Aquest fet implica que la coordinació del macrocicle és endocíclica, de fet, si es traça un pla amb el Pd(II) i els quatre heteroàtoms de **NS₃An**, la major desviació d'aquests àtoms al pla té un valor de 0,0941 Å (S9), el que és indicatiu del poc grau de distorsió respecte a la geometria planoquadrada.

4. COMPLEXACIÓ DE MACROCICLES FERROCÈNICS

Amb el macrocicle **PyN₂S₂Fc** s'han realitzar assajos de complexació amb els ions Cu(II), Pd(II), Co(II), Ni(II), Zn(II) i Pb(II), tot i que només s'ha aïllat un complex degudament caracteritzable amb Pd(II). En els assajos amb Co(II) s'han observat processos d'oxidació parcial del centre metàl·lic, mentre que en els assajos amb Ni(II), Zn(II) i Pb(II) no s'ha observat cap procés de complexació. Les propietats complexants del macrocicle **NS₃Fc** estan pendents d'estudi.

4.1 Complexació de **PyN₂S₂Fc** amb Pd(II)

La reacció de **PyN₂S₂Fc** amb Pd(BF₄)₂·4CH₃CN ha permès aïllar un compost groc ataronjat, l'anàlisi elemental del qual és coherent amb una relació Pd:**PyN₂S₂Fc**:BF₄ de 1:1:2. Aquest compost es comporta com un electròlit 2:1 en solució d'acetonitril, el que indica que els contraions no estan enllaçats al centre metàl·lic i com a conseqüència, que els quatre àtoms donadors del macrocicle han d'ocupar totes les posicions de coordinació del Pd(II). L'espectre de ¹³C{¹H}RMN recolza aquest fet, ja que tots els senyals dels carbonis units a heteroàtom estan situats a camps més baixos respecte als de l'espectre del lligand lliure. Segons aquestes dades doncs, aquest complex ha d'ésser formulat [Pd(**PyN₂S₂Fc**)](BF₄)₂.

Cal destacar que tot i que hi ha el mateix nombre de senyals en els espectres de ¹³C{¹H}RMN del lligand lliure i del complex, el nombre de senyals de l'espectre de ¹H-RMN del complex és major al del lligand lliure. Aquest fet indica que tot i que els parells de carbonis metilènics són equivalents, els dos protons de cada metilè no ho són. L'anisocronia dels protons metilènics probablement està lligada a una disminució de la fluxionalitat del lligand induïda pel propi procés de complexació.

4.2 Assaig de complexació de $\text{PyN}_2\text{S}_2\text{Fc}$ amb Ni(II) ; protonació de $\text{PyN}_2\text{S}_2\text{Fc}$

De les reaccions entre $\text{PyN}_2\text{S}_2\text{Fc}$ i $\text{Ni(ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en metanol s'ha obtingut un sòlid groc, l'anàlisi elemental del qual no coincideix amb cap estequiometria del tipus $\text{Ni(PyN}_2\text{S}_2\text{Fc)(ClO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_n(\text{CH}_3\text{OH})_m$. Aquest fet, juntament amb la capacitat de dissoldre's en cloroform, fa que el sòlid no tingui les característiques esperades per a un complex de Ni(II) . El seu caràcter diamagnètic ha permès enregistrar els espectres de RMN. L'espectre de ^1H -RMN és més complex que el de $\text{PyN}_2\text{S}_2\text{Fc}$, ja que els senyals dels protons alifàtics s'eixamplen i fins i tot s'arriben a desdoblbar.

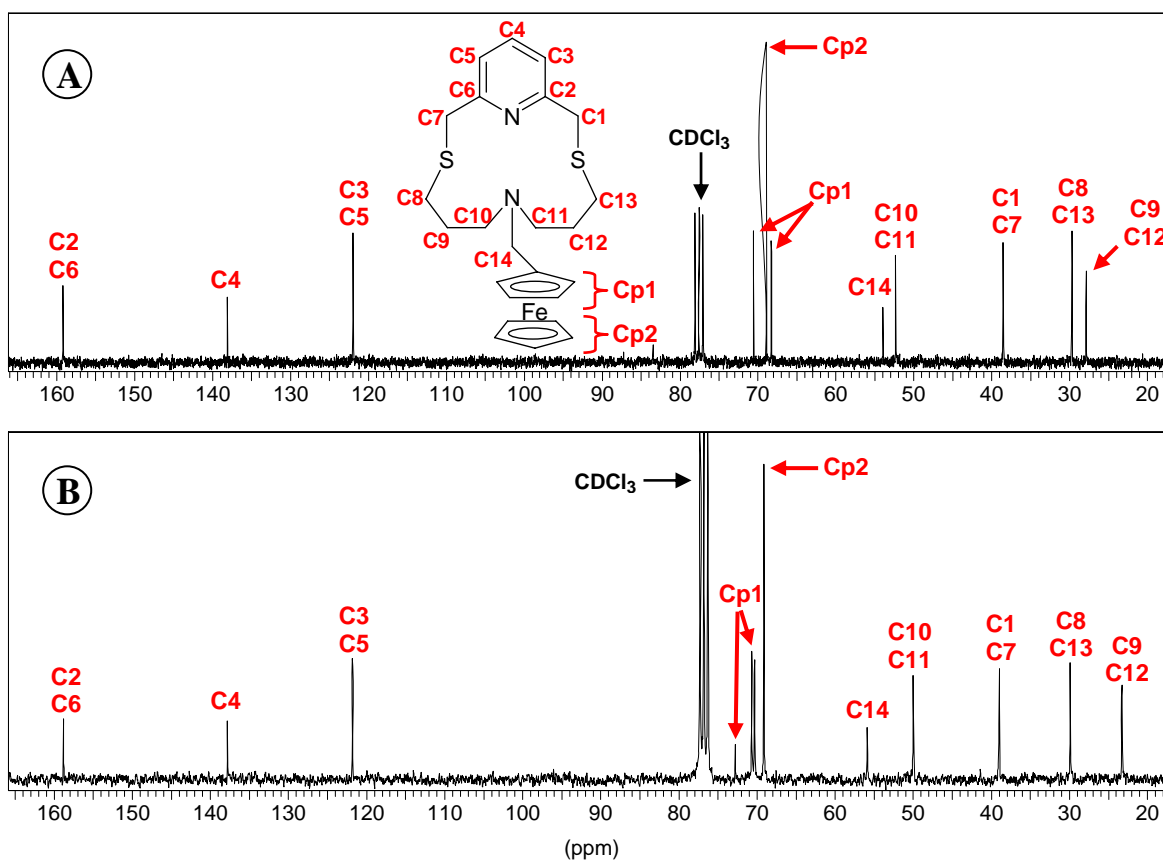


Figura III.13. Espectres de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN del macrocicle $\text{PyN}_2\text{S}_2\text{Fc}$ (A), i del producte obtingut de l'assaig de complexació de $\text{PyN}_2\text{S}_2\text{Fc}$ amb $\text{Ni(ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (B).

Tal i com es pot observar a la Figura III.13, el nombre de senyals de l'espectre de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN és el mateix que el de l'espectre de $\text{PyN}_2\text{S}_2\text{Fc}$. Alguns senyals s'han desplaçat considerablement (C9, C10, C11, C12, C14 i Cp1), mentre que d'altres romanen pràcticament inalterats (C1-C8, C13 i Cp2). El que tenen en comú tots els senyals que s'han desplaçat, és que tots ells corresponen a carbonis propers a l'amina alifàtica, mentre que els que romanen inalterats corresponen als carbonis més allunyats d'aquesta. Aquest fet fa pensar que els

principals canvis que ha patit el macrocicle durant l'assaig de complexació amb Ni(II), afecten bàsicament a l'amina alifàtica.

La resolució de l'estructura cristal·lina d'aquest compost ha confirmat que no es tracta d'un complex de Ni(II) (Figura III.14), ja que el que ha provocat l'addició de $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ sobre el macrocicle **PyN₂S₂Fc** és un procés de protonació en comptes d'un de complexació. Aquest fenomen s'atribueix a la combinació de dos factors: el caràcter bàsic de l'amina alifàtica i el caràcter àcid de la sal inorgànica.¹⁴

La diferent reactivitat dels macrocicles **PyN₂S₂H** i **PyN₂S₂Fc** enfront de $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ha estat atribuïda a la diferent basicitat de les seves amines alifàtiques, en el sentit que la funcionalització de **PyN₂S₂H** amb el grup ferrocenilmetil, augmenta la basicitat de l'amina alifàtica.

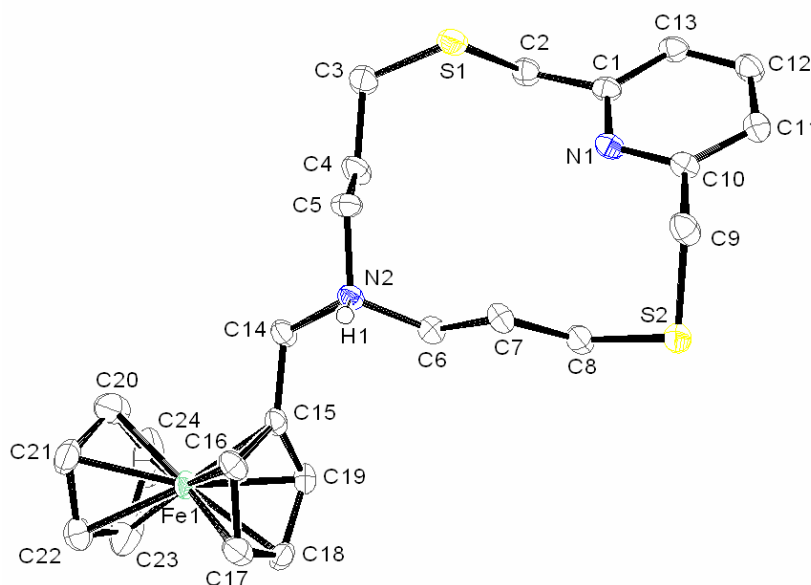


Figura III.14. Estructura cristal·lina del catió **PyN₂S₂Fch⁺**. Els el·lipsoides corresponen a un nivell de probabilitat del 40%. La major part dels àtoms d'hidrogen han estat omesos per claredat.

¹⁴ Si un ió metàl·lic de petit volum s'hidrata, els enllaços O-H de les aigües que hi estan en contacte es polaritzen, podent cedir protons a bases presents en el medi.

CAPÍTOL IV

PROPIETATS I REACTIVITAT DELS COMPLEXOS DE Ni(II) AMB PyN₂S₂H

En aquest capítol es discuteixen les propietats dels complexos de Ni(II) publicades en els Articles 1 i 4 de l'Annex.

1. Complexos planoquadrats de Ni(II) amb PyN₂S₂H	75
1.1 Característiques dels complexos planoquadrats de Ni(II).....	75
1.2 Propietats dels complexos [Ni(PyN ₂ S ₂ H)](Y) ₂	76
1.3 Reactivitat de [Ni(PyN ₂ S ₂ H)](BF ₄) ₂ enfront de lligands neutres	76
1.4 Reactivitat de [Ni(PyN ₂ S ₂ H)](BF ₄) ₂ enfront de lligands aniònics	77
2. Complexos octaèdrics de Ni(II) amb PyN₂S₂H	79
2.1 Característiques dels complexos octaèdrics de Ni(II).....	79
2.2 Propietats electròniques dels complexos octaèdrics de Ni(II) amb PyN ₂ S ₂ H	80
2.3 Propietats colorimètriques dels complexos octaèdrics de Ni(II) amb PyN ₂ S ₂ H	81
2.4 Propietats magnètiques dels complexos octaèdrics de Ni(II) amb PyN ₂ S ₂ H	82

1. COMPLEXOS PLANOQUADRATS DE Ni(II) AMB $\text{PyN}_2\text{S}_2\text{H}$

1.1 Característiques dels complexos planoquadrats de Ni(II)

La majoria dels complexos de Ni(II) són espècies hexacoordinades, tot i que també se'n coneixen molts de penta i de tetracoordinats. Si bé des d'un punt de vista electrostàtic la geometria més afavorida per a un compost de Ni(II) tetracoordinat és la tetraèdrica, la majoria dels compostos de Ni(II) tetracoordinats adopten geometria planoquadrada. Aquest fet es pot explicar per raons electròniques, ja que els orbitals d que s'ocupen en un compost de Ni(II) planoquadrat (xz , yz , xy i z^2), són més estables que els que s'ocupen en un entorn tetraèdric (z^2 , x^2-y^2 i dos dels orbitals degenerats xy , xz i yz).¹

Molts complexos de Ni(II) planoquadrats reaccionen amb molècules de dissolvent per a augmentar el seu nombre de coordinació. Algunes d'aquestes reaccions són reversibles, ja que hi ha complexos que alliberen les molècules de dissolvent coordinades al ésser escalfats. Aquest és el cas de la sal de Lifschitz i del complex β -dicetònic representats a la Figura IV.1, els quals tenen la capacitat de coordinar i descoordinar molècules d'aigua per a esdevenir octaèdrics o planoquadrats, respectivament.

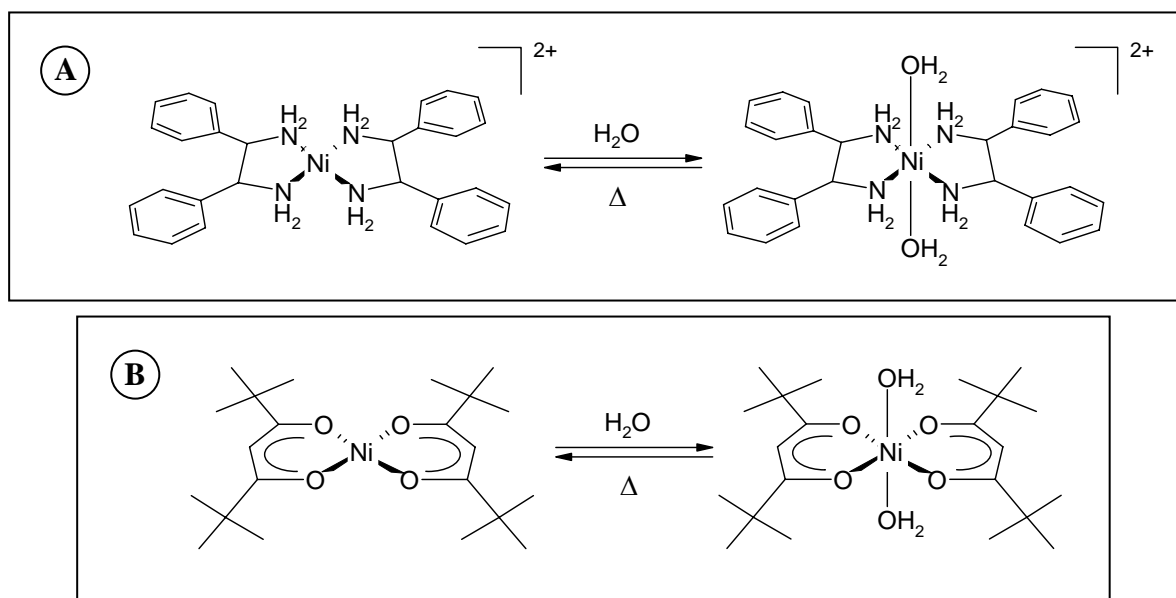


Figura IV.1. Equilibri entre geometries planoquadrades i octaèdriques d'una sal de Lifschitz (A), i d'un complex β -dicetònic de Ni(II) (B).

¹ La geometria planoquadrada d'un ió d^8 està tant més afavorida com més gran sigui el desdoblament de camp cristal·lí. Els ions de la 2^a i 3^a sèries de transició tenen tal tendència a generar desdoblaments de camp cristal·lí grans, que els ions Pd(II) i Pt(II) formen espècies planoquadrades fins i tot amb lligands σ, π -donadors.

La conversió d'una geometria en una altra repercuteix tant les propietats magnètiques com les propietats òptiques dels complexos, ja que mentre els planoquadrats de Ni(II) solen ser de color groc o vermell i diamagnètics, els octaèdrics solen ser de color blau, verd o violeta i paramagnètics.

1.2 Propietats dels complexos $[\text{Ni}(\text{PyN}_2\text{S}_2\text{H})](\text{Y})_2$

Els complexos $[\text{Ni}(\text{PyN}_2\text{S}_2\text{H})](\text{Y})_2$ ($\text{Y} = \text{BF}_4$ o ClO_4), estan formats per cations planoquadrats $[\text{Ni}(\text{PyN}_2\text{S}_2\text{H})]^{2+}$ i anions tetrafluoroborat o perclorat. Aquests complexos tenen la capacitat d'addicionar lligands per a generar espècies octaèdriques, el que produeix canvis importants sobre els espectres electrònics. Aquest fenomen ha permès estudiar les reaccions d'addició a $[\text{Ni}(\text{PyN}_2\text{S}_2\text{H})](\text{Y})_2$, valorant espectrofotomètricament dissolucions de $[\text{Ni}(\text{PyN}_2\text{S}_2\text{H})](\text{BF}_4)_2$ en nitrometà amb diferents lligands aniònics o neutres. Per a realitzar aquestes valoracions s'ha emprat nitrometà sec per a impedir la coordinació de molècules d'aigua, fet que podria provocar que el complex planoquadrat esdevingués octaèdric i com a conseqüència, dificultaria el seguiment espectrofotomètric de les reaccions d'addició.²

1.3 Reactivitat de $[\text{Ni}(\text{PyN}_2\text{S}_2\text{H})](\text{BF}_4)_2$ enfront de lligands neutres

L'espectre electrònic d'una dissolució de $[\text{Ni}(\text{PyN}_2\text{S}_2\text{H})](\text{BF}_4)_2$ en nitrometà es caracteritza per tenir una única banda centrada a 460 nm, amb un coeficient d'extinció molar de $165 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Tal i com es pot observar a la Figura IV.2 A, l'addició de piridina sobre aquesta dissolució genera la desaparició de la banda del complex planoquadrat, l'aparició de dues bandes ben definides centrades a 383 i 612 nm ($\epsilon = 60$ i $21 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, respectivament), i l'aparició d'una banda complexa centrada a 985 nm. Les tres noves bandes són característiques de complexos de Ni(II) amb entorns octaèdrics distorsionats.³ Els canvis es produeixen fins a l'addició d'aproximadament dos equivalents de piridina, el que suggereix la formació d'un complex octaèdric, en el qual dues molècules de piridina ocupen les posicions lliures que deixen els quatre àtoms donadors d'una molècula de $\text{PyN}_2\text{S}_2\text{H}$.

L'addició d'un equivalent de 2,2'-bipiridina sobre una dissolució de $[\text{Ni}(\text{PyN}_2\text{S}_2\text{H})](\text{BF}_4)_2$ en nitrometà, genera uns efectes equivalents a l'addició de dos equivalents de piridina (Figura IV.2 B). En aquest cas però, posteriors addicions d'agent valorant segueixen produint canvis

² Els espectres electrònics són tan més diferents, com més diferents siguin les geometries dels compostos que els generen.

³ Lever, A. B. P. *Inorganic Electronic Spectroscopy*, 2nd ed.; Elsevier Science Publishers: The Netherlands, 1986.

sobre els espectres electrònics, fet que ha estat atribuït a que la 2,2'-bipiridina és capaç de desplaçar el macrocicle $\text{PyN}_2\text{S}_2\text{H}$. La capacitat de la 2,2'-bipiridina per a desplaçar el $\text{PyN}_2\text{S}_2\text{H}$ ha estat avaluada fent reaccionar un equivalent de $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{PyN}_2\text{S}_2\text{H})](\text{BF}_4)_2$ amb tres equivalents de 2,2'-bipiridina. L'anàlisi elemental dels cristalls obtinguts es correspon amb una estequiometria $\text{Ni}(\text{bipy})_3(\text{BF}_4)_2$, fet que indica que un excés d'aquest agent valorant és capaç de desplaçar el lligand macrocíclic dels complexos de Ni(II) amb $\text{PyN}_2\text{S}_2\text{H}$.

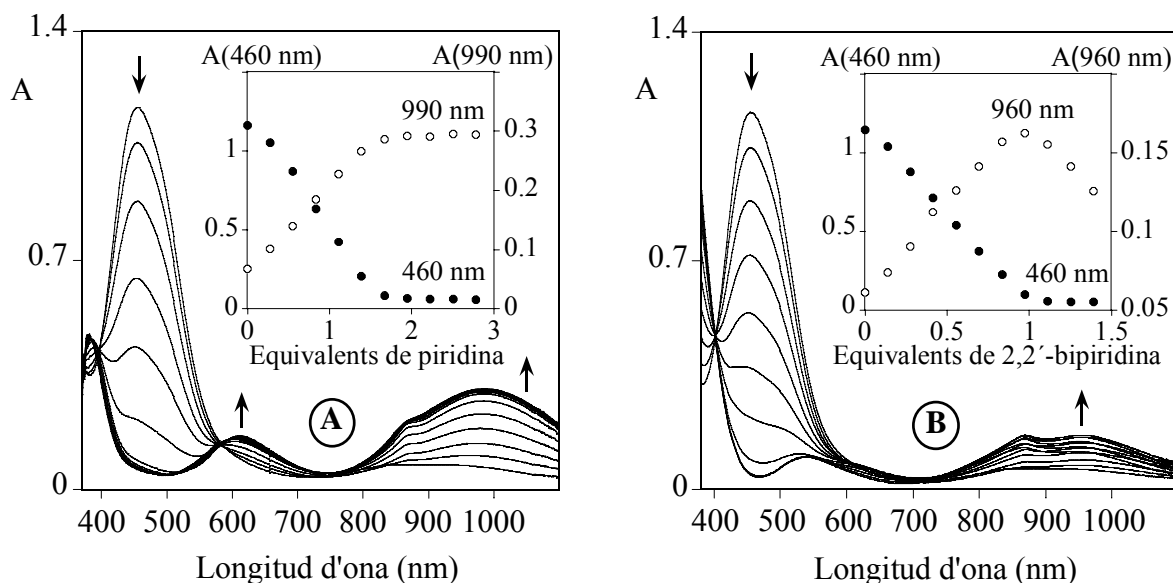


Figura IV.2. Valoracions espectrofotomètriques de $[\text{Ni}(\text{PyN}_2\text{S}_2\text{H})](\text{BF}_4)_2$ en nitrometà sec, emprant piridina (A) i 2,2'-bipiridina (B) com a agents valorants. El requadres interiors mostren valors d'absorbància per a diferents longituds d'ona. $[[\text{Ni}(\text{PyN}_2\text{S}_2\text{H})](\text{BF}_4)_2] = 5,33 \cdot 10^{-3} \text{M}$.

El complex $[\text{Ni}(\text{PyN}_2\text{S}_2\text{H})](\text{BF}_4)_2$ ha estat valorat espectrofotomètricament emprant d'altres lligands neutres, tals com aigua, acetonitril o trifenilfosfina. A diferència de les valoracions amb piridina o 2,2'-bipiridina, en aquests cassos no s'ha pogut determinar el punt d'equivalència de les valoracions, fet que ha estat atribuït a la menor capacitat d'aquests lligands per a desplaçar l'equilibri cap a la formació d'espècies octaèdriques.

1.4 Reactivitat de $[\text{Ni}(\text{PyN}_2\text{S}_2\text{H})](\text{BF}_4)_2$ enfront de lligands aniònics

La Figura IV.3 mostra les valoracions de $[\text{Ni}(\text{PyN}_2\text{S}_2\text{H})](\text{BF}_4)_2$ amb els diferents halurs de tetrabutilamoni. Les addicions de fluorur, clorur o bromur generen la desaparició de la banda assignada al complex planoquadrat (460 nm), l'aparició de dues bandes ben definides al voltant de 390 i 630 nm (ϵ entre 16 i 56 $\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$), i l'aparició d'una banda complexa al voltant de 980 nm, fets que han estat associats a la formació d'espècies amb geometria

octaèdrica distorsionada.³ A la valoració amb iodur no s'observa la desaparició de la banda a 460 nm, ni la formació de la banda al voltant de 390 nm, perquè ambdues estan solapades per l'absorció pròpia dels ions iodur. Per contra, s'observa la formació de dues bandes centrades al voltant de 660 i 850 nm, fet que està d'acord amb la formació de compostos octaèdrics.

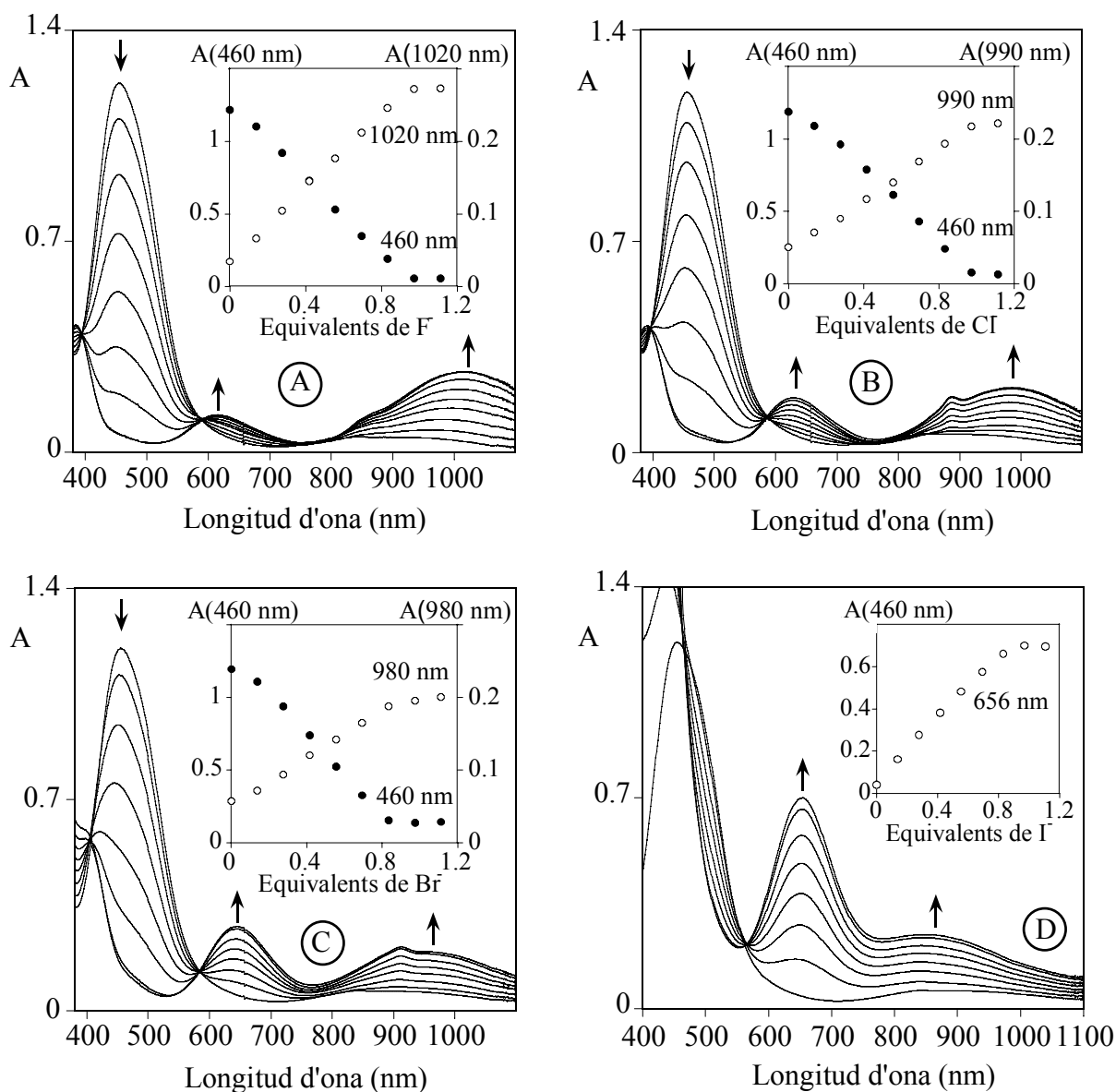


Figura IV.3. Valoracions espectrofotomètriques de $[\text{Ni}(\text{PyN}_2\text{S}_2\text{H})](\text{BF}_4)_2$ en nitrometà sec, emprant fluorur (A), clorur (B), bromur (C) i iodur (D) de tetrabutilamoní com a agents valorants. El requadres interiors mostren els valors d'absorbància per a diferents longituds d'ona. $[[\text{Ni}(\text{PyN}_2\text{S}_2\text{H})](\text{BF}_4)_2] = 5,33 \cdot 10^{-3} \text{ M}$.

A les quatre valoracions s'observen canvis fins a l'addició d'un equivalent d'halur. Aquesta estequiometria, juntament amb el nombre, posició e intensitat de les bandes dels espectres electrònics finals, suggereix que els productes d'addició formats poden ésser de dos tipus:

-compostos octaèdrics mononuclears en els quals un ió halur i una molècula de dissolvent completen la hexacoordinació de la unitat Ni(II)-PyN₂S₂H. La fórmula d'aquests complexos seria [NiX(solv)(PyN₂S₂H)](BF₄) (X= halur; solv= molècula de dissolvent).

-compostos dinuclears formats per dues unitats Ni(II)-PyN₂S₂H unides per dos ponts halur. La fórmula d'aquests complexos seria [{Ni(PyN₂S₂H)}₂(μ-X)₂](BF₄)₂ (X= halur).

L'aïllament dels halocomplexos de Ni(II) amb PyN₂S₂H, ha permès conèixer que els fluoro, cloro i bromocomplexos són compostos dinuclears, mentre que el iodocomplex és un compost octaèdric mononuclear.⁴

2. COMPLEXOS OCTAÈDRICS DE Ni(II) AMB PyN₂S₂H

2.1 Característiques dels complexos octaèdrics de Ni(II)

Gran part dels complexos de Ni(II) són espècies hexacoordinades amb geometria octaèdrica. L'espectre electrònic d'un compost de Ni(II) amb geometria octaèdrica presenta tres bandes associades a transicions *d-d*, permeses per la regla de selecció d'espín però prohibides per la regla de selecció orbital (ϵ entre 20 i 90 M⁻¹ cm⁻¹):⁵

$$v_1: {}^3T_{2g} \leftarrow {}^3A_{2g} \text{ (800-1000 nm)}$$

$$v_2: {}^3T_{1g}(F) \leftarrow {}^3A_{2g} \text{ (500-700 nm)}$$

$$v_3: {}^3T_{1g}(P) \leftarrow {}^3A_{2g} \text{ (300-400 nm)}$$

A partir de la posició d'aquestes bandes es pot conèixer el valor del desdoblament del camp cristal·lí del compost (Δ_0), doncs en aquest cas, coincideix amb l'energia de la banda associada a la transició v_1 . Per contra, el valor de Δ_0 d'un compost de Ni(II) amb geometria octaèdrica distorsionada no es pot trobar de manera tant directa, ja que la distorsió de la geometria octaèdrica provoca fonamentalment, el desdoblament de la banda associada a la transició v_1 .³ En aquest cas es poden emprar les fórmules descrites per Yu-Sheng Dou, per a calcular el valor de Δ_0 a partir de la posició de les bandes associades a les transicions v_2 i v_3 .⁶

⁴ Capítol III, Apartat 2.2.1.

⁵ Huheey, J. E.; Keiter, E. A.; Keiter, R. L. *Inorganic Chemistry. Principles of Structure and reactivity*, 4th ed.; Harper Collins college Publisher: New York, 1993.

⁶ Dou, Y.-S. *J. Chem. Educ.* 1990, 67, 134.

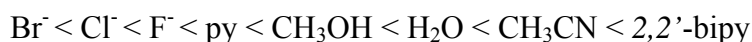
2.2 Propietats electròniques dels complexos octaèdrics de Ni(II) amb PyN₂S₂H

Com ha estat comentat, l'addició de determinats lligands sobre dissolucions de [Ni(PyN₂S₂H)](BF₄)₂ en nitrometà ha permès generar complexos octaèdrics de Ni(II). Alhora, la dissolució de [Ni(PyN₂S₂H)](BF₄)₂ en diferents dissolvents coordinants ha permès generar-ne d'altres. La Taula IV.1 mostra les dades espectrofotomètriques d'aquest conjunt de complexos de Ni(II). Quan ha estat possible, els valors de Δ_0 han estat calculats a partir de les transicions ν_2 i ν_3 .⁶

Compost	Dissolvent	ν_3 (nm)	ν_2 (nm)	ν_{1a} (nm)	ν_{1b} (nm)	Δ_0 (cm ⁻¹)
[Ni(PyN ₂ S ₂ H)](BF ₄) ₂	CH ₃ CN	355	561	880	≈ 913	11435
[Ni(PyN ₂ S ₂ H)](BF ₄) ₂	H ₂ O	373	592	836	953	10778
[Ni(PyN ₂ S ₂ H)](BF ₄) ₂	CH ₃ OH	378	603	840	953	10523
[Ni(PyN ₂ S ₂ H)](BF ₄) ₂ + 2py	CH ₃ NO ₂	383	612	≈ 873	985	10352
[Ni(PyN ₂ S ₂ H)](BF ₄) ₂ + 2,2'-bipy	CH ₃ NO ₂	380	542	869	957	13394
[Ni(PyN ₂ S ₂ H)](BF ₄) ₂ + F ⁻	CH ₃ NO ₂	386	617	-	1021	10265
[Ni(PyN ₂ S ₂ H)](BF ₄) ₂ + Cl ⁻	CH ₃ NO ₂	392	631	888	990	9975
[Ni(PyN ₂ S ₂ H)](BF ₄) ₂ + Br ⁻	CH ₃ NO ₂	405	646	912	≈ 956	9824

Taula IV.1. Dades espectrofotomètriques de complexos octaèdrics de Ni(II) amb PyN₂S₂H.

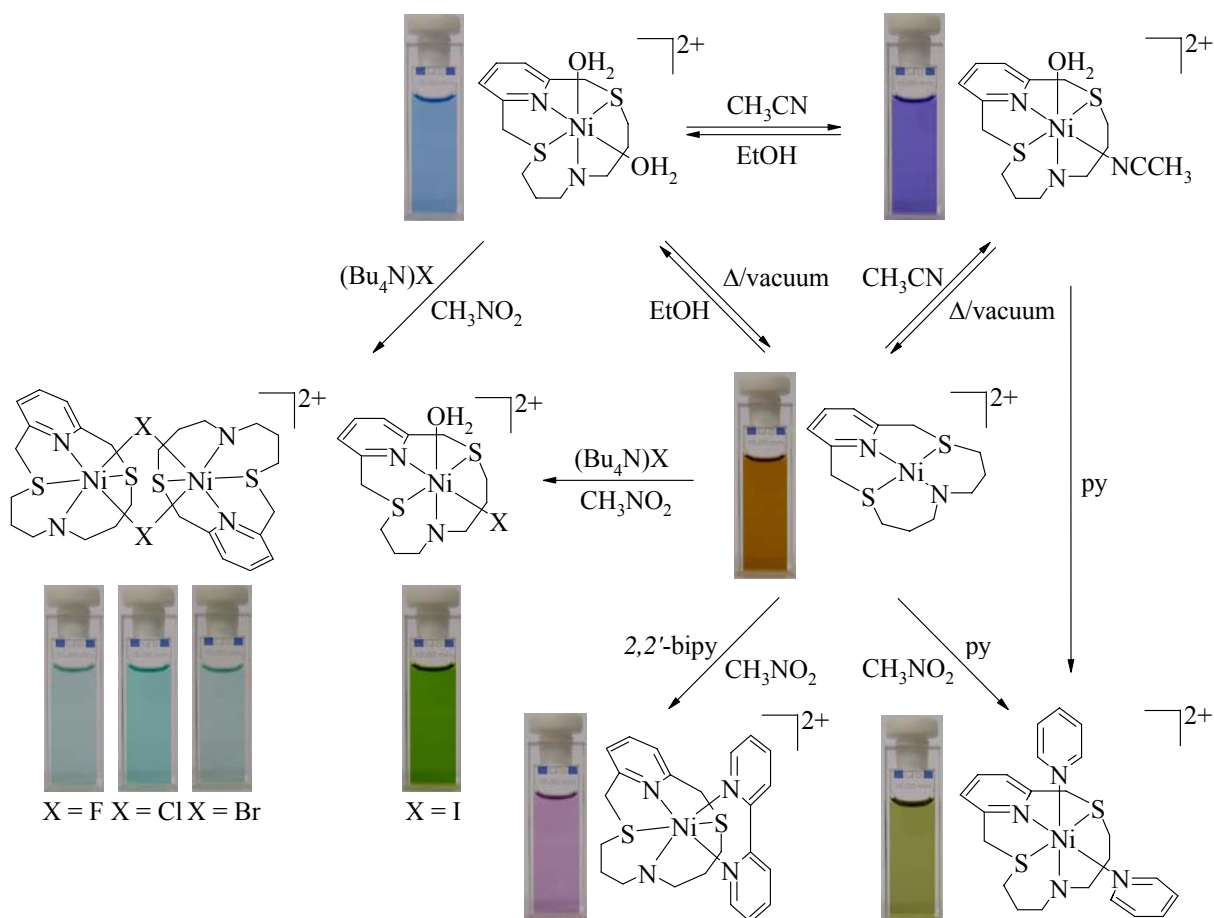
Tenint en compte que tots els ions Ni(II) d'aquests complexos tenen quatre posicions de coordinació ocupades per una molècula de PyN₂S₂H, es pot assumir que les diferències observades en els valors de Δ_0 són conseqüència fonamentalment, dels lligands que ocupen les altres dues posicions de coordinació. Així doncs, si s'ordenen els complexos segons valor creixent de Δ_0 , es pot obtenir la següent sèrie espectroquímica:



En aquesta sèrie es pot observar com els ions halur generen intensitats del camp cristal·lí menors que la 2,2'-bipiridina, fet que es deu a que el caràcter σ, π -donador dels ions halur no permet una bona expansió del núvol electrònic del metall sobre aquests lligands, fet que es tradueix en valors de Δ_0 baixos.

2.3 Propietats colorimètriques dels complexos octaèdrics de Ni(II) amb $\text{PyN}_2\text{S}_2\text{H}$

El fet que les transicions $d-d$ dels complexos octaèdrics de Ni(II) amb $\text{PyN}_2\text{S}_2\text{H}$ estiguin associades a absorcions en la zona visible de l'espectre electromagnètic, juntament amb el fet que aquestes absorcions siguin específiques per a cada compost, permet obtenir un ventall força ampli de coloracions emprant a tal efecte, únicament dissolucions dels complexos de Ni(II) amb $\text{PyN}_2\text{S}_2\text{H}$.



Esquema IV.1

Un dels aspectes més interessants d'aquestes coloracions, és la diferència de color entre la dissolució del complex amb iodur i les dissolucions dels complexos amb fluorur, clorur o bromur. Aquesta diferència podria ésser emprada per a detectar a ull nu, la presència d'ions iodur en dissolució.

2.4 Propietats magnètiques dels complexos octaèdrics de Ni(II) amb PyN₂S₂H

Tots els complexos octaèdrics de Ni(II) amb **PyN₂S₂H** tenen electrons desaparellats, el que els fa susceptibles d'ésser estudiats magnèticament. Dels que es presenten en aquest treball, els que tenen més interès des del punt de vista magnetoquímic, són els fluoro, cloro i bromocomplexos, doncs gràcies a la seva condició de dinuclears poden generar interaccions intramoleculares de tipus ferro o antiferromagnètica.

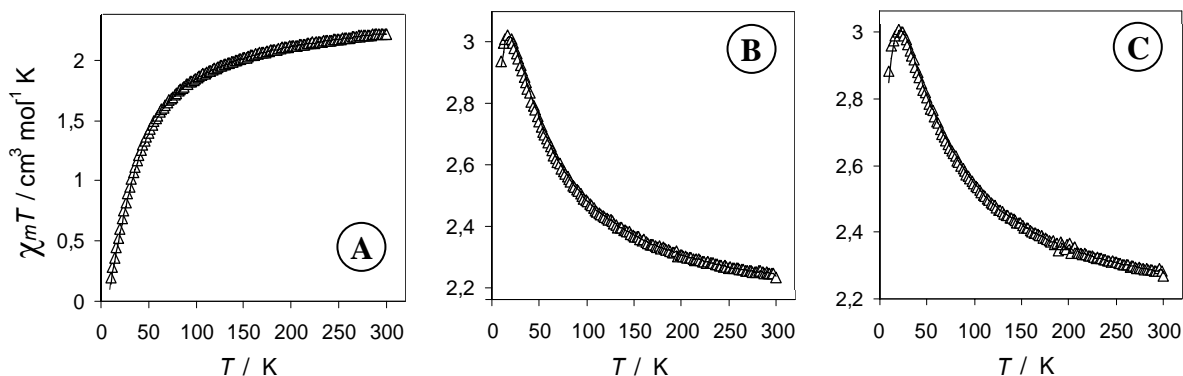


Figura IV.4. Relació entre el producte $\chi_m T$ i la temperatura per al complexos dinuclears $[\{\text{Ni}(\text{PyN}_2\text{S}_2\text{H})\}_2(\mu\text{-F})_2](\text{BF}_4)_2$ (A), $[\{\text{Ni}(\text{PyN}_2\text{S}_2\text{H})\}_2(\mu\text{-Cl})_2](\text{ClO}_4)_2$ (B), i $[\{\text{Ni}(\text{PyN}_2\text{S}_2\text{H})\}_2(\mu\text{-Br})_2]\text{Br}_2$ (C).

La Figura IV.4 mostra la dependència de la susceptibilitat magnètica molar dels tres complexos dinuclears de Ni(II) amb la temperatura. Per al fluorocomplex $[\{\text{Ni}(\text{PyN}_2\text{S}_2\text{H})\}_2(\mu\text{-F})_2](\text{BF}_4)_2$, el valor de $\chi_m T$ és $2,25 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ a 300 K (Figura IV.4 A).⁷ Al disminuir la temperatura aquest valor tendeix exponencialment a zero, el que és característic de compostos dinuclears amb acoblament antiferromagnètic.⁸ Quan s'ajusten els valors experimentals de $\chi_m T$ i T amb la fórmula que relaciona aquestes magnituds per a compostos dinuclears de Ni(II),⁹ s'obté un valor de constant d'acoblament (J) de $-20,67 \text{ cm}^{-1}$ (Taula IV.2).¹⁰ El signe negatiu de J confirma l'existència d'acoblements antiferromagnètics, ja que aquesta constant d'acoblament està definida com a energia de l'estat singlet menys energia de l'estat triplet.¹¹

⁷ Aquest valor de $\chi_m T$ és aproximadament el valor esperat per a dos ions Ni(II) no acoblats.

⁸ Ribas, J. *Química de coordinación*; Omega: Barcelona, 2000.

⁹ Kahn, O. *Molecular Magnetism*; VCH: New York, 1993.

¹⁰ Aquests estudis han estat realitzats pels Doctors Joan Ribas Gispert i Jordi Ribas Ariño.

¹¹ En una espècie antiferromagnètica l'estat fonamental és l'estat singlet, mentre que l'excitat és el triplet.⁸

Tal com mostra la Figura IV.4 B, el valor de $\chi_m T$ del clorocomplex $[\{\text{Ni}(\text{PyN}_2\text{S}_2\text{H})\}_2(\mu\text{-Cl})_2](\text{ClO}_4)_2$ és $2,28 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ a 300 K .⁷ Al disminuir la temperatura, aquest augmenta fins a assolir un valor de $3,0 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ a 20 K . Aquest comportament és característic de compostos dinuclears amb acoblament ferromagnètic.⁸ El fet que a partir de 20 K el valor de $\chi_m T$ disminueixi al disminuir la temperatura pot ésser degut fonamentalment, a l'existència d'interaccions intermoleculares de tipus antiferromagnètic i/o a l'efecte del desdoblament a camp nul.⁸ Si s'ajusten els valors experimentals de $\chi_m T$ i T considerant l'existència d'interaccions intermoleculares, s'obté un valor de J de $21,07 \text{ cm}^{-1}$ i un valor de la constant d'acoblament intermolecular (J') de $-0,28 \text{ cm}^{-1}$.¹⁰ Els signes d'ambdues constants d'acoblament indiquen que si bé les interaccions intramoleculares són ferromagnètiques, les interaccions intermoleculares són antiferromagnètiques. Per altra banda, si s'ajusten els valors experimentals de $\chi_m T$ i T considerant l'efecte del desdoblament a camp nul, s'obté un valor de J de $19,90 \text{ cm}^{-1}$ i un valor del paràmetre de desdoblament a camp nul (D) de $12,0 \text{ cm}^{-1}$.¹⁰ El signe positiu de J confirma l'existència d'acoblements ferromagnètics. El fet que el valor de D sigui més gran del que és habitual indica que les interaccions antiferromagnètiques intermoleculares indefectiblement han d'ésser preses en consideració.¹²

El comportament magnètic del bromocomplex $[\{\text{Ni}(\text{PyN}_2\text{S}_2\text{H})\}_2(\mu\text{-Br})_2]\text{Br}_2$ (Figura IV.4 C), és anàleg al del clorocomplex $[\{\text{Ni}(\text{PyN}_2\text{S}_2\text{H})\}_2(\mu\text{-Cl})_2](\text{ClO}_4)_2$.

Compost	J (cm ⁻¹)	J' (cm ⁻¹)	D (cm ⁻¹)
$[\{\text{Ni}(\text{PyN}_2\text{S}_2\text{H})\}_2(\mu\text{-F})_2](\text{BF}_4)_2$	-20,67	-	-
$[\{\text{Ni}(\text{PyN}_2\text{S}_2\text{H})\}_2(\mu\text{-Cl})_2](\text{ClO}_4)_2$	21,07	-0,28	-
$[\{\text{Ni}(\text{PyN}_2\text{S}_2\text{H})\}_2(\mu\text{-Cl})_2](\text{ClO}_4)_2$	19,90	-	12,0
$[\{\text{Ni}(\text{PyN}_2\text{S}_2\text{H})\}_2(\mu\text{-Br})_2]\text{Br}_2$	23,82	-0,23	-
$[\{\text{Ni}(\text{PyN}_2\text{S}_2\text{H})\}_2(\mu\text{-Br})_2]\text{Br}_2$	22,73	-	11,6

Taula IV.2. Valors obtinguts al ajustar els valors experimentals de $\chi_m T$ i T amb la fórmula que relaciona aquestes magnituds per a compostos dinuclears de Ni(II).

¹² El valor estàndard de D per a un complex de Ni(II) aïllat és aproximadament 6 cm^{-1} . Boca, R. *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 757-815.

CAPÍTOL V

PROPIETATS DELS MACROCICLES FUNCIONALITZATS

En aquest capítol es discuteixen entre d'altres, les propietats dels macrocicles funcionalitzats publicades en els Articles 2 i 3 de l'Annex.

1. Consideracions inicials	89
2. Propietats luminescents de PyN₂S₂An, PyN₂S₂AnCH₃ i (PyN₂S₂)₂An	89
2.1 Valoracions espectrofotomètriques amb Pd(II) i Cu(II).....	92
2.2 Valoracions espectrofotomètriques amb Co(II), Ni(II) i Zn(II).....	93
3. Propietats luminescents de NS₃An	95
3.1 Valoracions espectrofotomètriques amb Pd(II).....	96
3.2 Valoracions espectrofotomètriques amb Co(II), Ni(II) i Zn(II).....	98
4. Propietats luminescents de NS₃Cum	99
4.1 Valoracions espectrofotomètriques amb cations metàl·lics.....	99
4.1.1 Valoracions espectrofotomètriques amb Ag(I).....	100
4.2 Evolució dels espectres electrònics d'absorció amb el temps.....	101
4.2.1 Evolució de l'espectre d'absorció de NS₃Cum + 1eq. de Pd(II).....	101
4.2.2 Evolució de l'espectre d'absorció de NS₃Cum + 1eq. de Ni(II) o Co(II)...	102
5. Propietats electroquímiques de PyN₂S₂Fc	103
5.1 Valoracions voltamperomètriques amb àcid	104
5.2 Valoracions voltamperomètriques amb cations metàl·lics.....	105

1. CONSIDERACIONS INICIALS

En aquest treball es presenten les propietats luminescents dels macrocicles amb funcionalitzacions antracèniques o cumaríniques, i les propietats electroquímiques dels macrocicles amb funcionalitzacions ferrocèniques. Aquestes propietats han estat avaluades valorant espectrofotomètrica o electroquímicament els compostos sintetitzats amb àcids forts i amb diferents sals de cations metàl·lics. Els quatre macrocicles antracènics sintetitzats són: **PyN₂S₂An**, **PyN₂S₂AnCH₃**, **(PyN₂S₂)₂An** i **NS₃An**. Els tres primers són derivats del macrocicle **PyN₂S₂H** i es tracten conjuntament, mentre que el darrer deriva del macrocicle **NS₃H**. Del macrocicle cumarínic **NS₃Cum** es presenten els resultats preliminars, doncs els seus estudis estan en vies de realització. Dels dos macrocicles ferrocènics sintetitzats (**PyN₂S₂Fc** i **NS₃Fc**), fins al moment només el primer ha estat estudiat electroquímicament.

2. PROPIETATS LUMINESCENTS DE **PyN₂S₂An**, **PyN₂S₂AnCH₃** i **(PyN₂S₂)₂An**

Els espectres electrònics d'absorció dels macrocicles **PyN₂S₂An**, **PyN₂S₂AnCH₃** i **(PyN₂S₂)₂An** tenen una banda amb estructura fina vibracional centrada al voltant de 370 nm, característica de compostos antracènics. La Figura V.1 **A**, **C** i **E** mostra les valoracions espectrofotomètriques d'absorció dels tres macrocicles amb àcid metansulfònic. L'addició d'un equivalent d'àcid sobre **PyN₂S₂An** o **PyN₂S₂AnCH₃** provoca la disminució del coeficient d'extinció molar de la banda antracènica i un lleuger desplaçament d'aquesta cap a longituds d'ona majors, fets que han estat atribuïts a la protonació de l'amina alifàtica unida a la unitat antracènica. L'addició d'un segon equivalent d'àcid genera l'aparició d'una banda al voltant de 310 nm, fet associat a la formació del catió piridini. La seqüència de protonacions és l'esperada per a dos amines d'aquestes característiques, ja que la basicitat d'aquest tipus d'amines alifàtiques és superior a la de les amines piridíniques.¹

La valoració espectrofotomètrica d'absorció del bmacrocicle **(PyN₂S₂)₂An** (Figura V.1 **E**), és anàloga a la dels macrocicles **PyN₂S₂An** i **PyN₂S₂AnCH₃**, tot i que evidentment, el fet que el bmacrocicle tingui una unitat antracènica i dues unitats macrocíclics comporta algunes diferències. En primer lloc, el nombre d'equivalents d'àcid a addicionar és el doble que per a **PyN₂S₂An** i **PyN₂S₂AnCH₃**, doncs hi ha quatre punts protonables en comptes de dos. Una altra diferència és que la relació d'intensitats entre les bandes piridínica i antracènica és més elevada en el cas del bmacrocicle, ja que en aquest cas hi ha dos piridines per cada antracè.

¹ A nivell indicatiu: pKa trietilamina= 10,8; pKa piridina= 5,2.

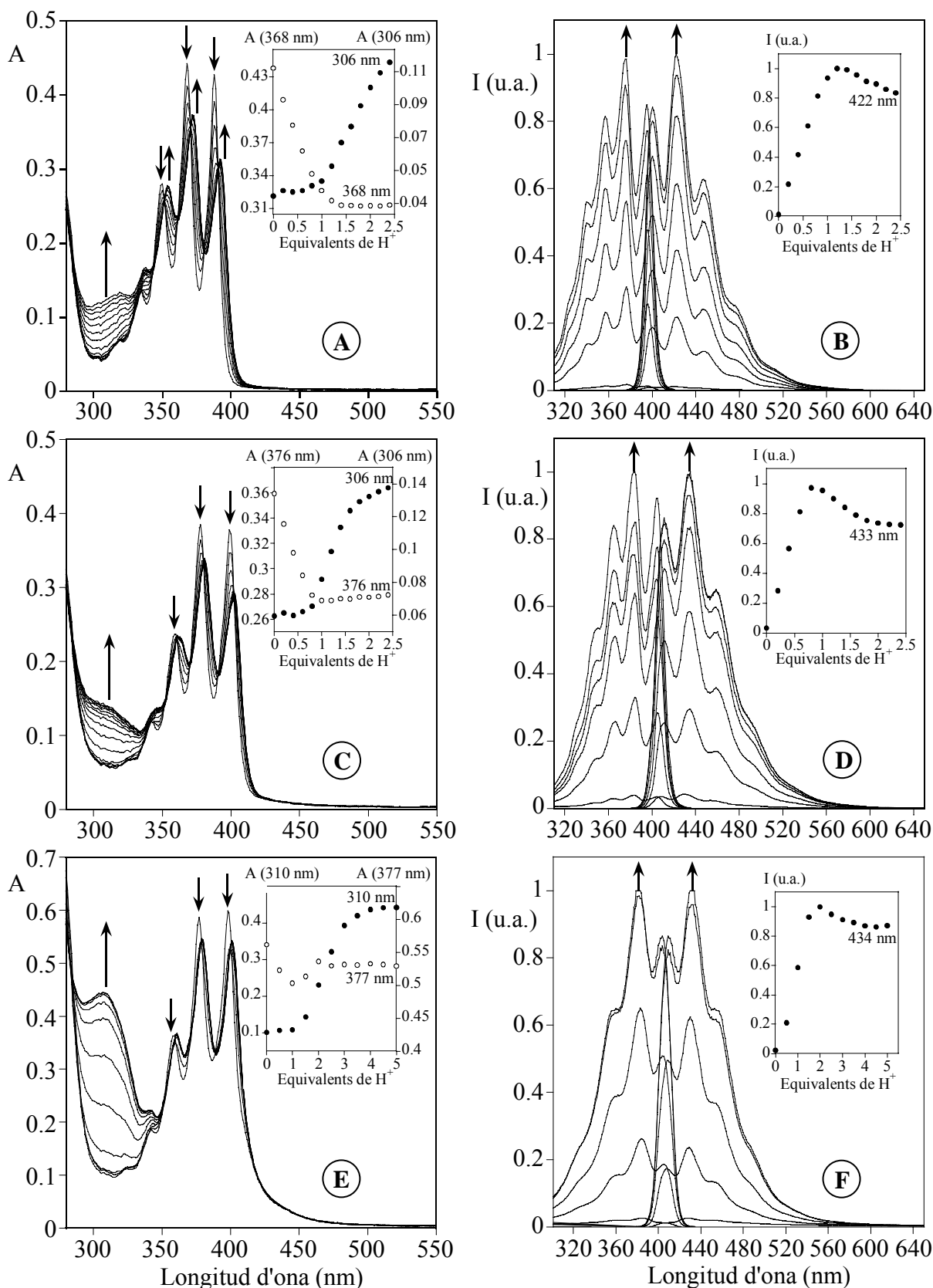


Figura V.1. Valoracions espectrofotomètriques d'absorció de $\text{PyN}_2\text{S}_2\text{An}$ (A), $\text{PyN}_2\text{S}_2\text{AnCH}_3$ (C), i $(\text{PyN}_2\text{S}_2)_2\text{An}$ (E), amb $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$. Valoracions espectrofotomètriques d'emissió de $\text{PyN}_2\text{S}_2\text{An}$ (B), $\text{PyN}_2\text{S}_2\text{AnCH}_3$ (D), i $(\text{PyN}_2\text{S}_2)_2\text{An}$ (F), amb $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$. $[\text{PyN}_2\text{S}_2\text{An}] = 4,73 \cdot 10^{-5}$ M. $[\text{PyN}_2\text{S}_2\text{AnCH}_3] = 4,59 \cdot 10^{-5}$ M. $[(\text{PyN}_2\text{S}_2)_2\text{An}] = 5,55 \cdot 10^{-5}$ M. T^a : 298 K. Dissolvent: diclorometà.

Finalment, cal dir que tot i que a les valoracions de **PyN₂S₂An** i **PyN₂S₂AnCH₃** també es comença a observar la protonació de la piridina abans que s'acabi de protonar l'amina alifàtica, aquest fet és molt més acusat en el cas del bmacrocicle. Aquesta diferència pot ésser deguda a que la protonació de la primera amina alifàtica de **(PyN₂S₂)₂An**, disminueix notablement la basicitat de la segona, el que solapa el procés de protonació d'aquesta amina amb els processos de protonació de les amines piridíniques.

Els espectres d'emissió d'aquests macrocicles tenen, al voltant de 440 nm, una banda amb estructura fina vibracional típica de compostos antracènics. La Figura V.1 **B**, **D** i **F** mostra les valoracions espectrofotomètriques d'emissió amb àcid metansulfònic de **PyN₂S₂An**, **PyN₂S₂AnCH₃** i **(PyN₂S₂)₂An**, respectivament. L'addició d'un equivalent d'àcid (dos en el cas del bmacrocicle), augmenta la intensitat de la banda d'emissió, mentre que l'addició d'un segon equivalent (tercer i quart en el cas del bmacrocicle), la disminueix. Aquest comportament genera un sistema "off-on-off" similar al d'altres compostos antracènics amb una amina alifàtica i una piridínica.² Aquest comportament és degut a l'existència d'un procés de Transferència Electrònica Fotoinduïda (TEF), vinculat a cadascun dels processos de protonació (Figura V.2). La primera protonació, la de l'amina alifàtica, evita la TEF entre aquesta amina i l'estat excitat de l'antracè (**TEF 1**), mentre que la darrera protonació, la de la piridina, genera la TEF entre l'estat excitat de l'antracè i el catió piridini (**TEF 2**).³

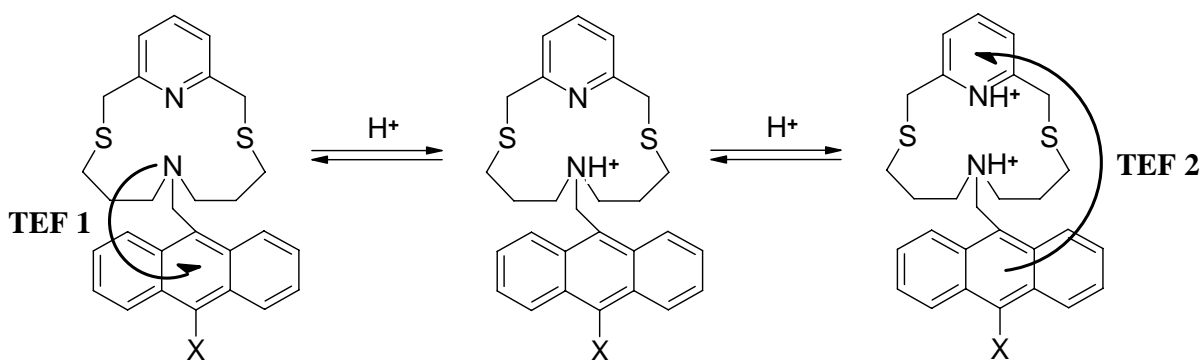


Figura V.2. Processos de transferència electrònica fotoinduïda (TEF), associats a la protonació de **PyN₂S₂An** ($X=H$), **PyN₂S₂AnCH₃** ($X=CH_3$) i **(PyN₂S₂)₂An** ($X=CH_2PyN_2S_2$).

² a) de Silva, A. P.; Gunaratne, H. Q. N.; McCoy, C. P. *Chem. Commun.* **1996**, 21, 2399-2400. b) Fabbrizzi, L.; Gatti, F.; Pallavicini, P.; Parodi, L. *New J. Chem.* **1998**, 12, 1403-1407.

³ de Silva, S. A.; Loo, K. C.; Amorelli, B.; Pathirana, S. L.; Nyakirang'ani, M.; Dharmasena, M.; Demarais, S.; Dorcley, B.; Pullay, P.; Salih, Y. A. *J. Mater. Chem.* **2005**, 15, 2791-2795.

2.1 Valoracions espectrofotomètriques amb Pd(II) i Cu(II)

L'addició de Pd(II) o Cu(II) provoca canvis notables sobre els espectres d'absorció d'aquests macrocicles (Figura V.3). L'addició d'un equivalent de qualsevol dels dos cations metàl·lics produeix, simultàniament, el desplaçament de la banda antracènica cap a longituds d'ona majors i l'aparició d'una nova banda al voltant de 300 nm. Tot i que en aquest cas es produeixen alhora, ambdós canvis són anàlegs als observats al valorar amb àcid aquests mateixos macrocicles. Així doncs, la modificació de la banda antracènica s'atribueix a la interacció entre el catió metàl·lic i l'amina alifàtica, mentre que l'aparició de la nova banda s'atribueix a la interacció entre el catió i l'amina piridínica.

En aquestes valoracions però, no podem oblidar les absorcions pròpies dels metalls de transició. Tal i com ha estat comentat anteriorment,⁴ l'addició de Pd(II) sobre el macrocicle funcionalitzable **PyN₂S₂H** genera l'aparició d'una banda centrada a 305 nm atribuïda a transicions *d-d*.⁵ En aquests macrocicles antracènics doncs, l'aparició de la nova banda al voltant de 300 nm pot ésser deguda en part, a transicions *d-d* pròpies dels complexos de Pd(II). A la Figura V.3 **B**, també es poden observar absorcions associades a transicions *d-d* del Cu(II), en aquest cas centrades al voltant de 580 nm.

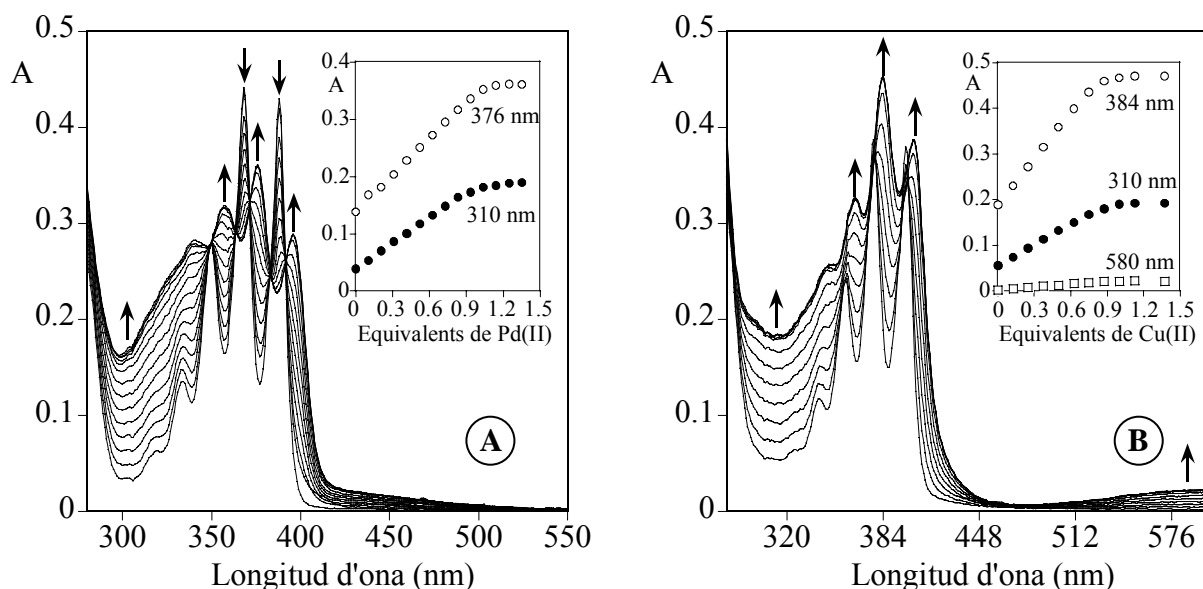


Figura V.3. Valoracions espectrofotomètriques d'absorció de **PyN₂S₂An** amb Pd(BF₄)₂ (**A**), i de **PyN₂S₂AnCH₃** amb Cu(CF₃SO₃)₂ (**B**). [PyN₂S₂An]= 4,73 · 10⁻⁵ M; [PyN₂S₂AnCH₃]= 4,59 · 10⁻⁵ M; T^a: 298 K; Dissolvent: diclorometà.

⁴ Capítol III, Apartat 2.1.

⁵ Mason, W. R.; Gray, H. B. *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 5721-5729.

Els espectres d'emissió d'aquests macroscicles canvien substancialment per addició de Pd(II) o Cu(II). La Figura V.4 mostra les valoracions espectrofotomètriques d'emissió de **PyN₂S₂An** amb Pd(BF₄)₂ (A), i de **PyN₂S₂AnCH₃** amb Cu(CF₃SO₃)₂ (B). Tot i que les primeres addicions de catió metàl·lic augmenten la intensitat de la banda d'emissió, posteriors addicions produeixen un descens brusc d'aquesta intensitat. El descens de l'emissió induït per la coordinació de cations metàl·lics, és un fenomen conegut tant per a Pd(II) com per a Cu(II).⁶ El que és sorprenent però, és que les addicions inicials d'aquest cations generin els increments d'emissió observats. Aquests increments han estat atribuïts a la presència de processos de protonació de l'amina alifàtica, els quals evitarien la TEF entre aquesta amina i l'estat excitat de l'antracè. Aquests processos de protonació poden ésser promoguts per la presència d'aigua en el si de les solucions metàl·liques.⁷

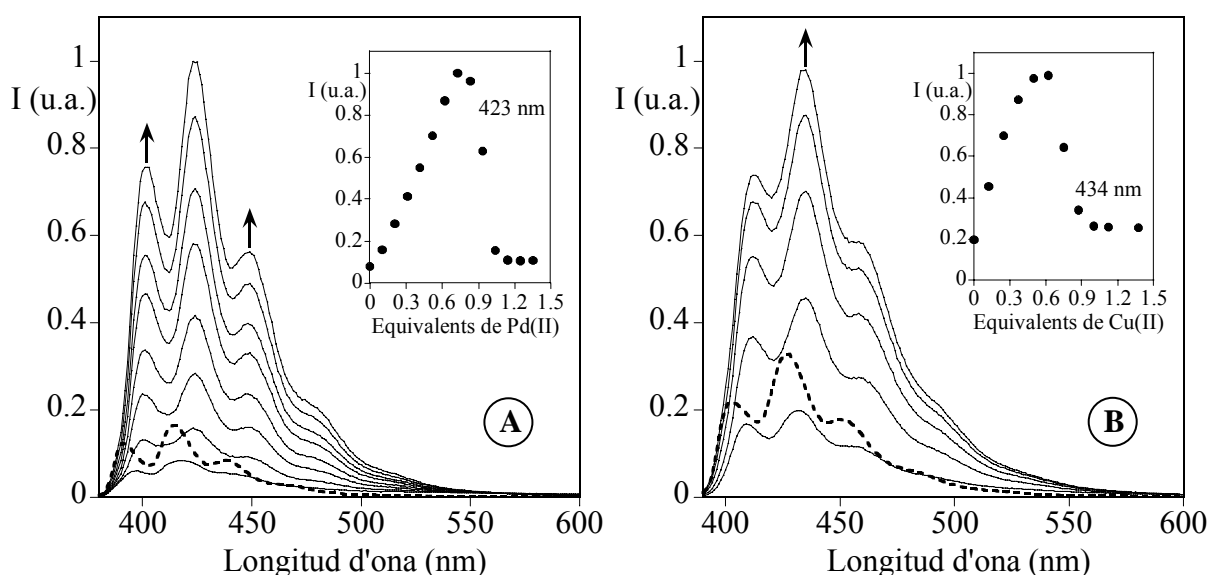


Figura V.4. Valoracions espectrofotomètriques d'emissió de **PyN₂S₂An** amb Pd(BF₄)₂ (A), i de **PyN₂S₂AnCH₃** amb Cu(CF₃SO₃)₂ (B). Les línies discontinues indiquen el darrer espectre de cada valoració. [PyN₂S₂An]= 4,73 · 10⁻⁵ M, λ_{exc}: 368 nm. [PyN₂S₂AnCH₃]= 4,59 · 10⁻⁵ M, λ_{exc}: 376 nm. T^a: 298 K. Dissolvent: diclorometà.

2.2 Valoracions espectrofotomètriques amb Co(II), Ni(II) i Zn(II)

L'addició de Co(II), Ni(II) o Zn(II) genera canvis similars en els espectres d'absorció dels tres macroscicles. La Figura V.5 mostra les valoracions espectrofotomètriques d'absorció de

⁶ Czarnik, A. W. *Fluorescent Chemosensors for Ion and Molecule Recognition*; American Chemical Society: Washington, 1993.

⁷ Una discussió més exhaustiva de la coexistència d'ambdós processos es descriu en l'Apartat 3.1 d'aquest capítol.

PyN₂S₂An amb Ni(BF₄)₂ (A), i de **(PyN₂S₂)₂An** amb Co(BF₄)₂ (C). L'addició de qualsevol d'aquests cations provoca un lleuger desplaçament de la banda antracènica, així com una disminució del seu coeficient d'extinció molar. En cap cas però, s'observa l'aparició de noves bandes al voltant de 300 nm, el que suggereix que no es produeixen interaccions entre els cations metàl·lics i les piridines.

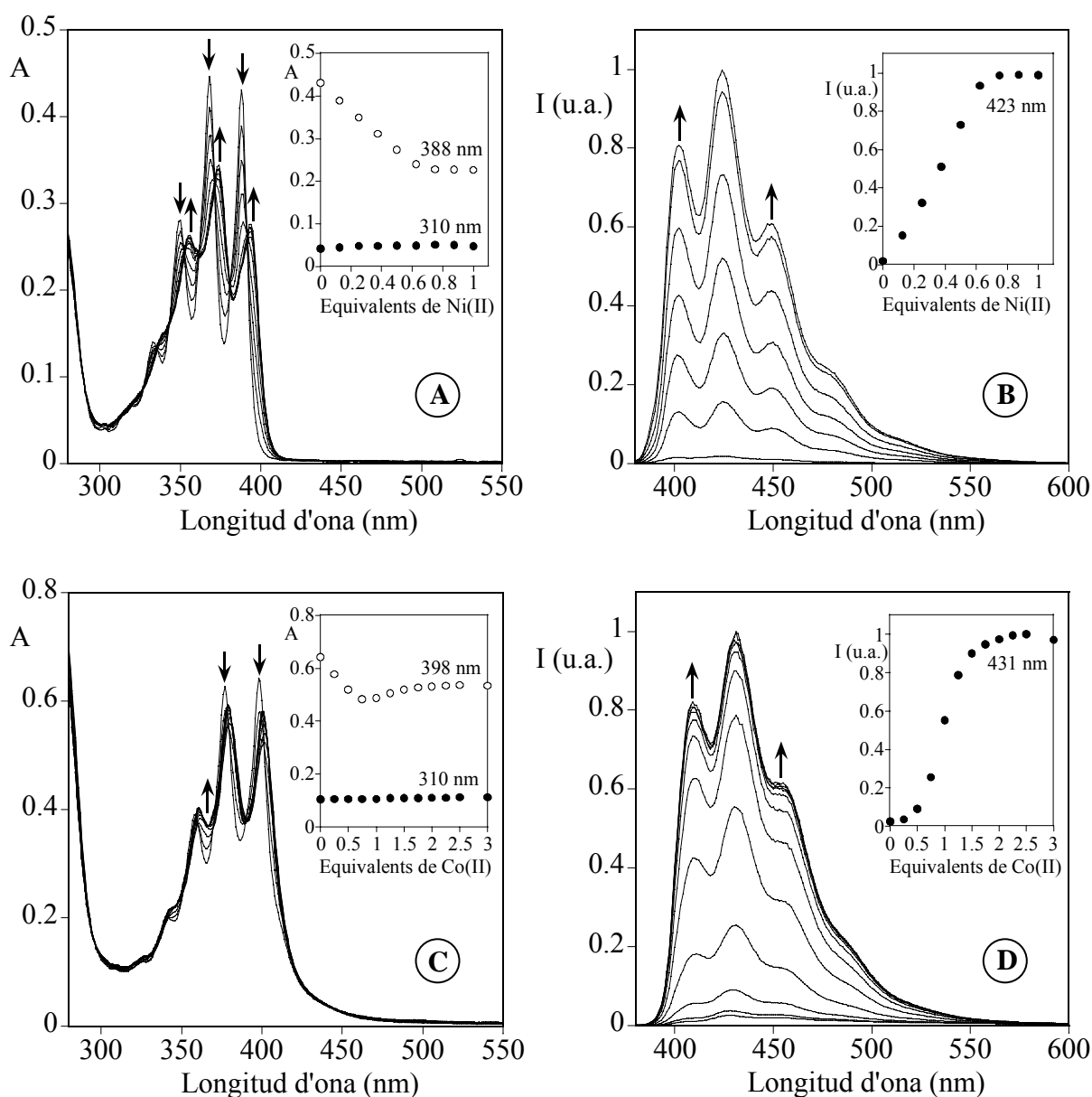


Figura V.5. Valoracions espectrofotomètriques de **PyN₂S₂An** amb Ni(BF₄)₂ (A absorció; B emissió), i de **(PyN₂S₂)₂An** amb Co(BF₄)₂ (C absorció; D emissió). [PyN₂S₂An]= 4,73 · 10⁻⁵ M, λ_{exc}: 368 nm. [(PyN₂S₂)₂An]= 5,55 · 10⁻⁵ M, λ_{exc}: 377 nm. T^a: 298 K. Dissolvent: diclorometà.

La Figura V.5 mostra les valoracions espectrofotomètriques d'emissió de **PyN₂S₂An** amb Ni(BF₄)₂ (**B**), i de **(PyN₂S₂)₂An** amb Co(BF₄)₂ (**D**). Si bé com en el cas de Pd(II) i Cu(II), les addicions inicials de Co(II), Ni(II) i Zn(II) augmenten l'emissió dels macrocles, les addicions posteriors no modifiquen ni la posició ni la intensitat de les bandes d'emissió. Aquest comportament s'atribueix a que l'addició de Co(II), Ni(II) o Zn(II) també produeix la protonació parcial dels macrocles, tot i que en aquest cas, la protonació no reverteix en favor de la complexació per addició de més catió metàl·lic. El fet que els ions Pd(II) i Cu(II) puguin revertir els processos de protonació, mentre que els ions Co(II), Ni(II) i Zn(II) no puguin fer-ho, s'associa a la diferent estabilitat dels complexos formats.

3. PROPIETATS LUMINESCENTS DE NS₃An

L'espectre electrònic d'absorció del macrocicle **NS₃An** té una banda amb estructura fina vibracional (màxims a 333, 350, 368 i 388 nm), característica dels compostos antracènics. La valoració espectrofotomètrica d'absorció de **NS₃An** amb àcid metansulfònic (Figura V.6 **A**), mostra que l'addició d'àcid desplaça aquesta banda cap a longituds d'ona majors, alhora que disminueix el coeficient d'extinció molar. El fet que aquests canvis es produeixin fins a l'addició d'un equivalent d'àcid, és indicatiu del fort caràcter bàsic de l'amina de **NS₃An**, doncs aquesta estequiometria indica que l'addició d'un equivalent d'àcid és suficient per a protonar el macrocicle **NS₃An** per a generar l'espècie protonada **NS₃AnH⁺**.

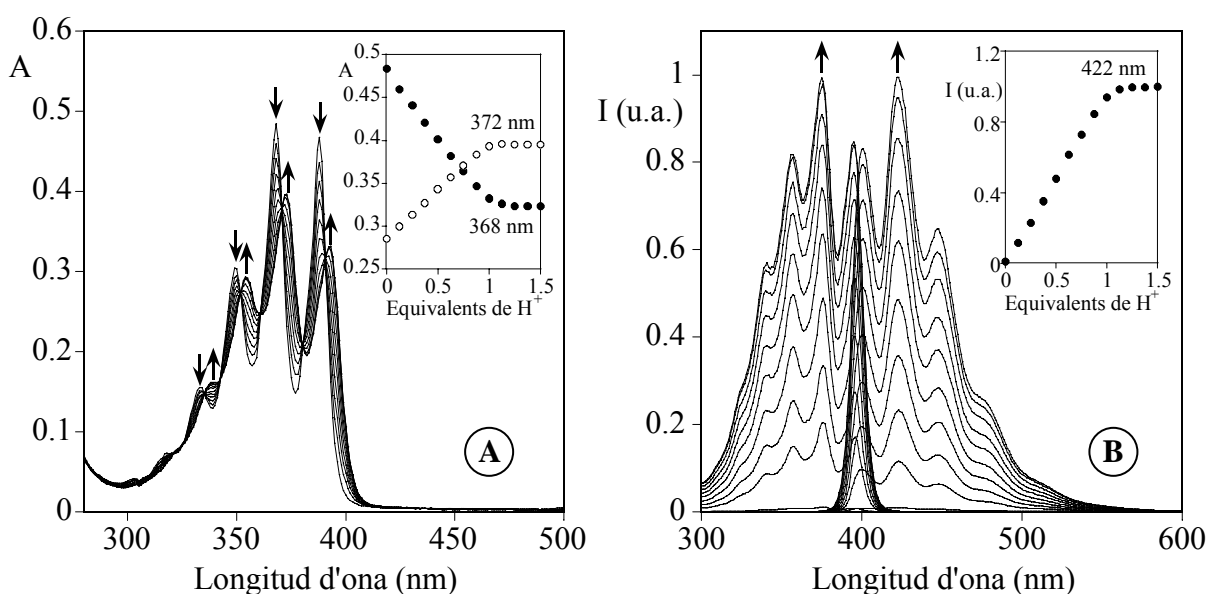


Figura V.6. Valoracions espectrofotomètriques de **NS₃An** amb CH₃SO₃H (**A** absorció; **B** emissió). $[\text{NS}_3\text{An}] = 5,14 \cdot 10^{-5} \text{ M}$; $\lambda_{\text{exc}} = 368 \text{ nm}$; $\lambda_{\text{em}} = 423 \text{ nm}$. $T^{\circ} = 298 \text{ K}$. Dissolvent: diclorometà.

L'espectre d'emissió de **NS₃An** també presenta una banda antracènica amb estructura fina vibracional, en aquest cas centrada a 422 nm (Figura V.6 **B**). La intensitat d'aquesta banda augmenta considerablement per addició d'un equivalent d'àcid, ja que la protonació de l'amina evita la TEF entre aquesta i l'estat excitat de l'antracè. El sistema "off-on" que genera aquest macrocicle és similar al generat per altres compostos antracènics.⁸

3.1 Valoracions espectrofotomètriques amb Pd(II)

La Figura V.7 mostra les valoracions espectrofotomètriques de **NS₃An** amb Pd(BF₄)₂. L'addició de Pd(II) desplaça la banda antracènica d'absorció de **NS₃An** cap a longituds d'ona majors i alhora, fa augmentar considerablement l'absorció al voltant de 300 nm. La modificació de la banda antracènica s'atribueix a la interacció entre el Pd(II) i l'amina, mentre que l'aparició de la nova banda s'atribueix a transicions *d-d* del complex format.⁵

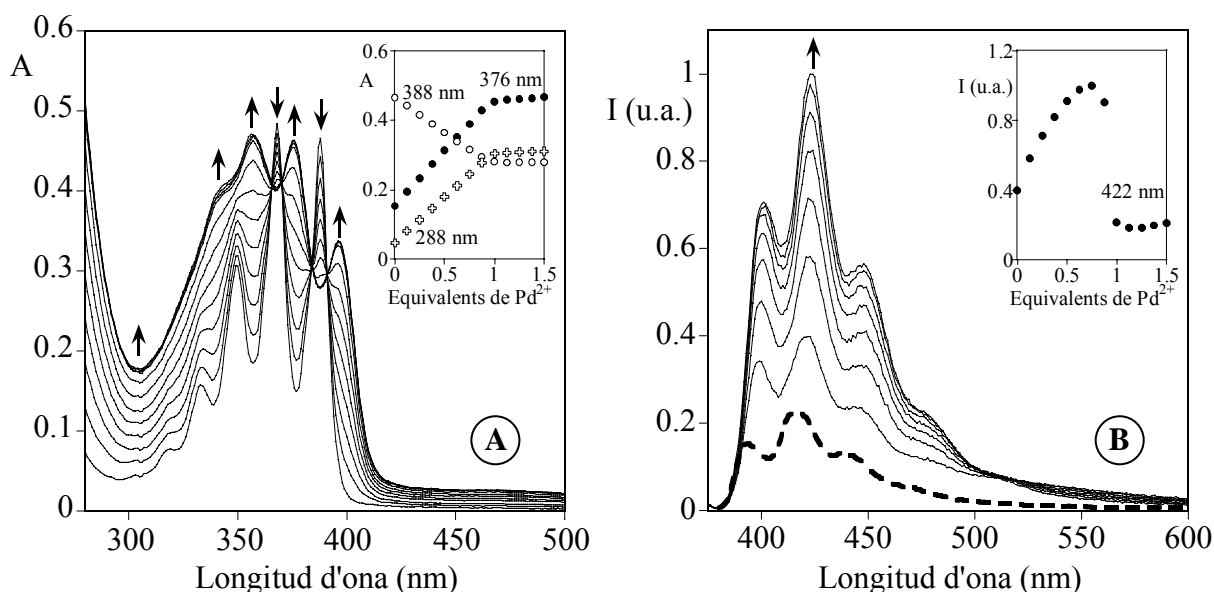


Figura V.7. Valoracions espectrofotomètriques de **NS₃An** amb Pd(BF₄)₂ (**A** absorció; **B** emissió). La línia discontinua indica el darrer espectre de la valoració d'emissió. [NS₃An] = 5,14 · 10⁻⁵ M; λ_{exc}: 368 nm. T^a: 298 K. Dissolvent: diclorometà.

L'espectre d'emissió de **NS₃An** canvia notablement per addició de Pd(II) (Figura V.7 **B**). Les primeres addicions de Pd(II) (entre 0 i 0,7 equivalents de metall), augmenten la intensitat d'emissió de **NS₃An**, mentre que les següents addicions (entre 0,7 i 1 equivalent de metall), la disminueixen bruscament. El fet que l'addició de Pd(II) disminueixi l'emissió d'aquest tipus de lligands és un fenomen esperat,⁶ per contra, els augments fruit de les primeres addicions no

⁸ de Silva, A. P.; de Silva, S. A. J. *Chem. Soc. Chem. Commun.* **1986**, 23, 1709-1710.

ho són. Com en el cas de les valoracions de **PyN₂S₂An**, **PyN₂S₂AnCH₃** i **(PyN₂S₂)₂An** amb Pd(II),⁹ aquest fenomen ha estat atribuït a que l'addició de Pd(II) produeix simultàniament, la coordinació d'unes molècules de **NS₃An** i la protonació d'unes altres. Quan s'afegeix més metall, les molècules protonades probablement perden els protons i coordinen més Pd(II), el que indicaria que el macrocicle **NS₃An** té més afinitat per aquest catió metàl·lic que per els protons. Per tal d'avaluar aquesta hipòtesi, s'ha protonat el macrocicle **NS₃An** per a obtenir l'espècie **NS₃AnH⁺**, la qual ha estat valorada espectrofotomètricament amb Pd(II) (Figura V.8).

L'addició de Pd(II) modifica la banda antracènica d'absorció de **NS₃AnH⁺**, fet que ha estat atribuït a la interacció entre el Pd(II) i l'amina alifàtica del macrocicle. Alhora, l'addició de Pd(II) fa augmentar considerablement l'absorció al voltant de 300 nm, que com ja ha estat comentat, s'associa a transicions *d-d* pròpies dels complexos de Pd(II). Ambdós fets estan d'acord amb la hipòtesi que el Pd(II) és capaç de desplaçar els protons de l'espècie **NS₃AnH⁺**.

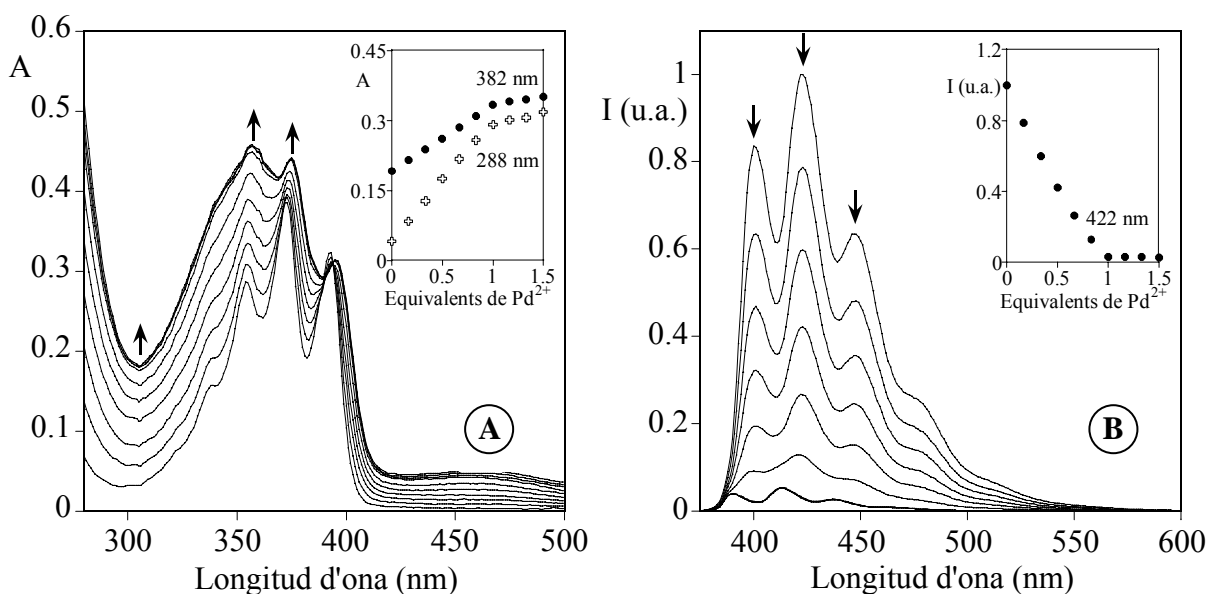


Figura V.8. Valoracions espectrofotomètriques de **NS₃AnH⁺** amb Pd(BF₄)₂ (**A** absorció; **B** emissió). $[\text{NS}_3\text{AnH}^+] = 5,14 \cdot 10^{-5} \text{ M}$; $\lambda_{\text{exc}}: 368 \text{ nm}$. $T^a: 298 \text{ K}$. Dissolvent: diclorometà.

La intensitat d'emissió de **NS₃AnH⁺** disminueix paulatinament amb cada addició de Pd(II) fins al punt que, després d'addicionar un equivalent de catió metàl·lic, aquesta roman invariable a un valor 50 vegades inferior al de **NS₃AnH⁺** (Figura V.8 **B**). Aquest fet referma la hipòtesi que el Pd(II) desplaça els protons de **NS₃AnH⁺** per a generar espècies complexades amb **NS₃An**.

⁹ Capítol V, Apartat 2.1.

3.2 Valoracions espectrofotomètriques amb Co(II), Ni(II) i Zn(II)

La banda antracènica d'absorció de **NS₃An** es desplaça cap a longituds d'ona majors per addició de Co(II), Ni(II) o Zn(II). Aquests canvis es produeixen fins a l'addició de 0,6-0,7 equivalents de sal metàl·lica (Figura V.9 A). La intensitat de la banda d'emissió de **NS₃An** augmenta progressivament fins a l'addició de 0,6-0,7 equivalents de sal metàl·lica. A partir d'aquest punt, i a diferència del que s'ha observat a la valoració amb Pd(II), la intensitat d'emissió roman pràcticament inalterada després de l'addició de més sal metàl·lica. Aquest fet s'atribueix a que les primeres addicions de Co(II), Ni(II) o Zn(II) provoquen la protonació del macrocicle, el qual no es desprotona per addició de més catió metàl·lic. Aquesta hipòtesi ha estat recolzada pel fet que l'addició de Co(II), Ni(II) o Zn(II) no produeix canvis significatius sobre els espectres d'absorció i d'emissió de **NS₃AnH⁺**.

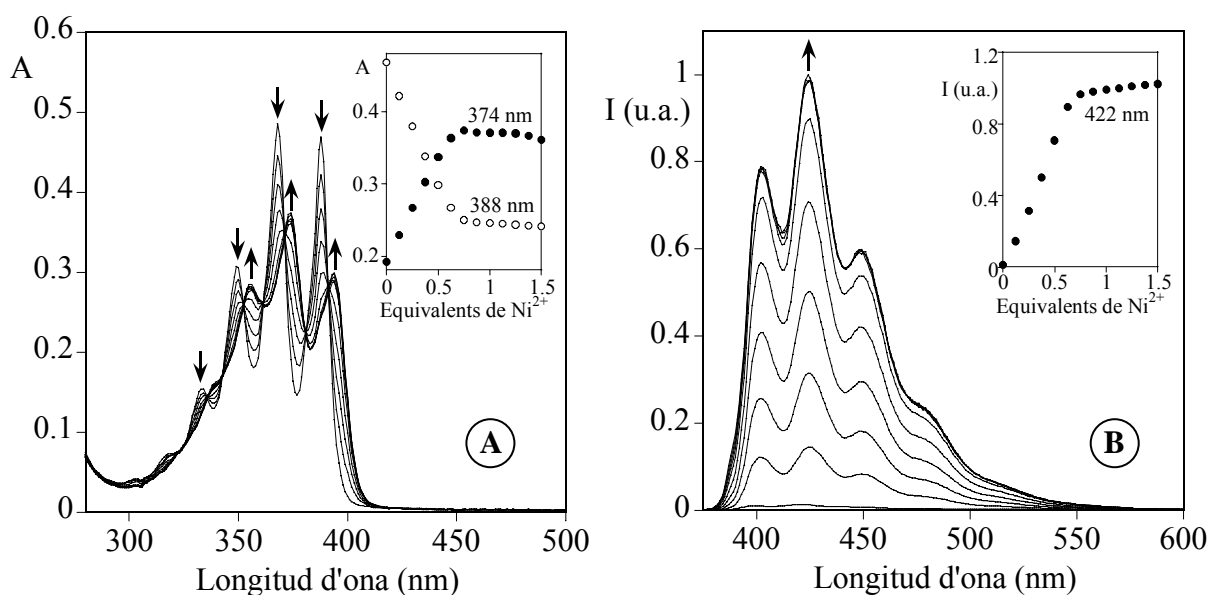


Figura V.9. Valoracions espectrofotomètriques de **NS₃AnH⁺** amb **Ni(BF₄)₂** (A absorció; B emissió). **[NS₃An]** = $5,14 \cdot 10^{-5}$ M; λ_{exc} : 368 nm. T° : 298 K. Dissolvent: diclorometà.

El fet que el Pd(II) pugui desplaçar els protons de **NS₃AnH⁺** mentre que els cations Co(II), Ni(II) i Zn(II) no puguin fer-ho, s'atribueix a que l'afinitat del macrocicle **NS₃An** per aquests cations segueix l'ordre $Pd^{2+} > H^{+} > Co^{2+} \approx Ni^{2+} \approx Zn^{2+}$. Aquesta proposta està d'acord amb la fenomenologia observada tant en solució com en estat sòlid, doncs en estat sòlid només ha estat possible caracteritzar complexos de **NS₃An** amb cations Pd(II).¹⁰ El diferent comportament de **NS₃An** enfront dels diferents cations metàl·lics, suggereix que aquest sistema podria ésser emprat com a quimiosensor luminescent de Pd(II).

¹⁰ Capítol III, Apartat 3.4.

4. PROPIETATS LUMINESCENTS DE NS₃Cum

Les propietats luminescents de NS₃Cum han estat estudiades emprant la mateixa metodologia usada per a estudiar les propietats luminescents dels macrocicles antracènics.¹¹ L'espectre electrònic d'absorció de NS₃Cum es caracteritza per tenir una única banda en la zona del visible ($\lambda = 419$ nm, $\epsilon = 30328$ M⁻¹ cm⁻¹), pròpia de compostos cumarínics.¹² Per altra banda, l'espectre d'emissió de NS₃Cum també presenta una única banda a 465 nm, la qual té un rendiment quàntic de 0,87.¹³

L'addició d'àcid metansulfònic no modifica els espectres electrònics de NS₃Cum, el que reflecteix el poc caràcter bàsic dels àtoms de nitrogen tant del grup amida com de l'amina alifàtica (grup julolidil). Per contra, l'addició de diferents cations metàl·lics varia substancialment els espectres electrònics de NS₃Cum.

4.1 Valoracions espectrofotomètriques amb cations metàl·lics

Els compostos derivats de la Cumarina 343 tenen un sistema de dobles enllaços molt conjugat (Figura V.10), l'alteració del qual pot produir canvis importants sobre els espectres electrònics d'aquests compostos.¹⁴ Els canvis induïts per un catió metàl·lic depenen del grau amb el que aquest modifica els nivells electrònics del fluoròfor. En aquest sentit, si un determinat catió interacciona amb NS₃Cum únicament per la unitat macrocíclica, s'espera que els espectres electrònics d'aquest lligand variïn menys que si el mateix catió interacciona a través dels carbonils de la unitat cumarínica de NS₃Cum.¹⁵

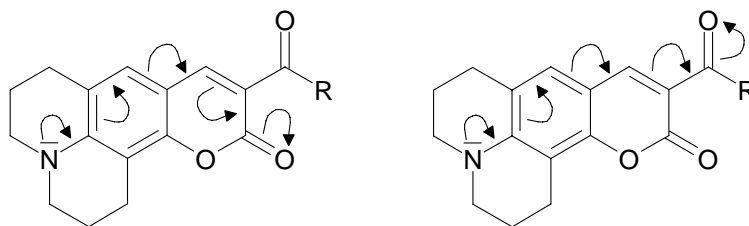


Figura V.10. Conjugació del sistema de dobles enllaços dels compostos derivats de la Cumarina 343.

¹¹ Tamayo, A.; Lodeiro, C.; Escriche, Ll.; Casabó, J.; Covelo, B.; González, P. *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 8105-8115.

¹² Lim, N. C.; Schuster, J. V.; Porto, M. C.; Tanudra, M. A.; Yao, L.; Freake, H. C.; Brückner, C. *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 2018-2030.

¹³ Mesurat emprant una dissolució d'antracè en ciclohexà com a patró ($\Phi_F = 0,36$). Berlan, I. B. *Handbook of Fluorescence Spectra of Aromatic Molecules*, 2nd ed.; Academic Press: New York, **1971**.

¹⁴ Taziaux, D.; Soumillion, J.-Ph.; Jiwan, J.-L. H. *J. Photochem. Photobiol.* **2004**, *162*, 599-607.

¹⁵ Jiwan, J.-L. H.; Branger, C.; Soumillion, J. Ph.; Valeur, B. *J. Photochem. Photobiol.* **1998**, *116*, 127-133.

El macrocicle **NS₃Cum** ha estat valorat espectrofotomètricament amb Ag(I), Pd(II), Co(II) i Ni(II). Només en el cas de la valoració amb Ag(I) s'ha pogut determinar l'estequiometria del complex format, ja que amb la resta de metalls s'observen processos de cinètica lenta que suggereixen l'existència d'equilibris entre diferents espècies.

4.1.1 Valoracions espectrofotomètriques amb Ag(I)

L'addició de Ag(I) sobre una dissolució de **NS₃Cum** en diclorometà, desplaça la banda d'absorció de **NS₃Cum** des de 419 fins a 426 nm, alhora que n'augmenta lleugerament el coeficient d'extinció molar (Figura V.11 A). L'addició de Ag(I) desplaça la banda d'emissió de **NS₃Cum** des de 465 fins a 475 nm, sense produir canvis importants sobre el rendiment quàntic de fluorescència (Figura V.11 B). Ambdós requadres interiors de la Figura V.11 mostren que els canvis en els espectres electrònics es produeixen fins a l'addició d'un equivalent de Ag(I), el que suggereix que l'estequiometria del producte format és 1:1. El fet que la magnitud d'aquests canvis no sigui gran, s'atribueix a que el catió Ag(I) no interacciona amb **NS₃Cum** a través dels grups carbonil de la cumarina, sinó a través de la unitat macrocíclica.¹⁶

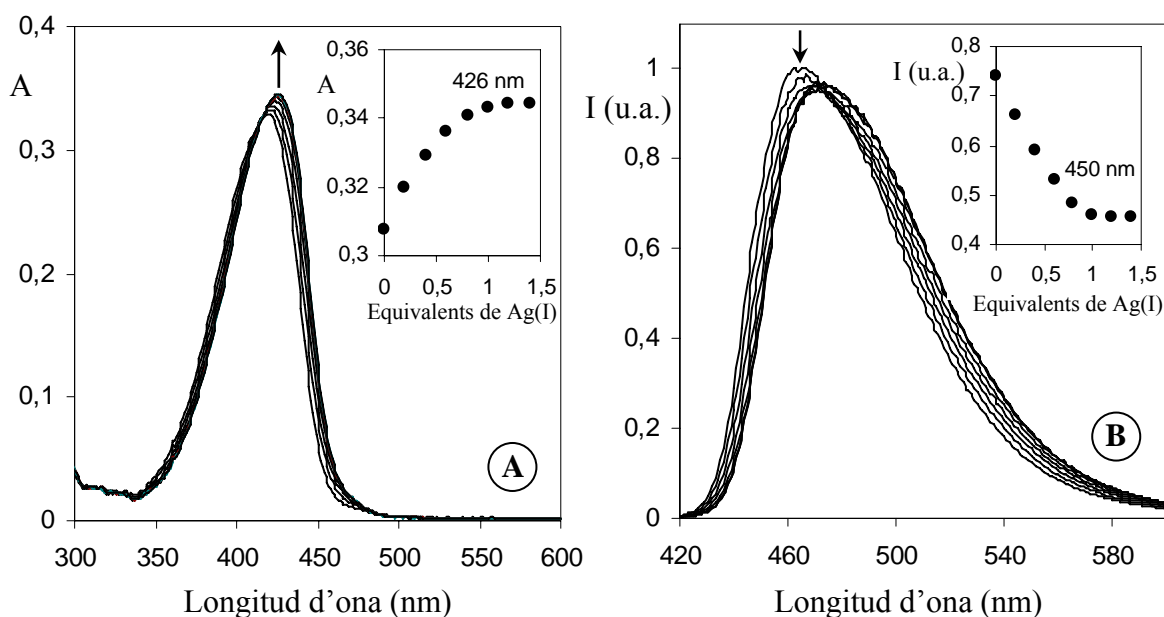


Figura V.11. Valoracions espectrofotomètriques de **NS₃Cum** amb Ag(CF₃SO₃) (**A** absorció; **B** emissió). [**NS₃Cum**]= 1,07 · 10⁻⁵ M; λ_{exc}: 419 nm. T^a: 298 K. Dissolvent: diclorometà.

¹⁶ Amb compostos similars s'han observat desplaçaments de fins a 57 nm quan els cations interaccionen amb els carbonils de la cumarina. Bourson, J.; Pouget, J.; Valeur, B. *J. Phys. Chem.* **1993**, 97, 4552-4557.

4.2 Evolució dels espectres electrònics d'absorció amb el temps

Com ha estat comentat, només en les valoracions espectrofotomètriques amb Ag(I) s'observen processos cinèticament prou ràpids com per a poder determinar l'estequiometria del productes formats. Els espectres de les valoracions amb Pd(II), Co(II) i Ni(II) evolucionen amb el temps, el que impedeix aplicar la mateixa metodologia emprada per a les valoracions amb Ag(I). Per tal d'identificar l'origen dels processos cinètics que provoquen l'evolució dels espectres, s'han realitzat uns estudis preliminars basats en el seguiment dels espectres electrònics d'absorció de **NS₃Cum** + 1eq. de M(II) al llarg del temps.

Cal tenir en compte que el procediment emprat per a enregistrar cada seqüència d'espectres, consisteix a afegir un equivalent de M(II) sobre una cubeta amb una dissolució de **NS₃Cum** en diclorometà, agitar la cubeta alhora que es connecta el cronòmetre, i enregistrar els espectres d'absorció consecutius a diferents temps. Les limitacions intrínseques d'aquest procediment impliquen no poder obtenir els espectres d'absorció a temps "temps zero", doncs per a fer-ho caldria treballar amb un reactor tipus *stop flow* connectat a un espectrofotòmetre.

4.2.1 Evolució de l'espectre d'absorció de **NS₃Cum** + 1eq. de Pd(II)

L'addició d'un equivalent de Pd(II) produeix, inicialment, un lleuger desplaçament de la banda d'absorció de **NS₃Cum** des de 419 nm fins a aproximadament 431 nm. Com en el cas

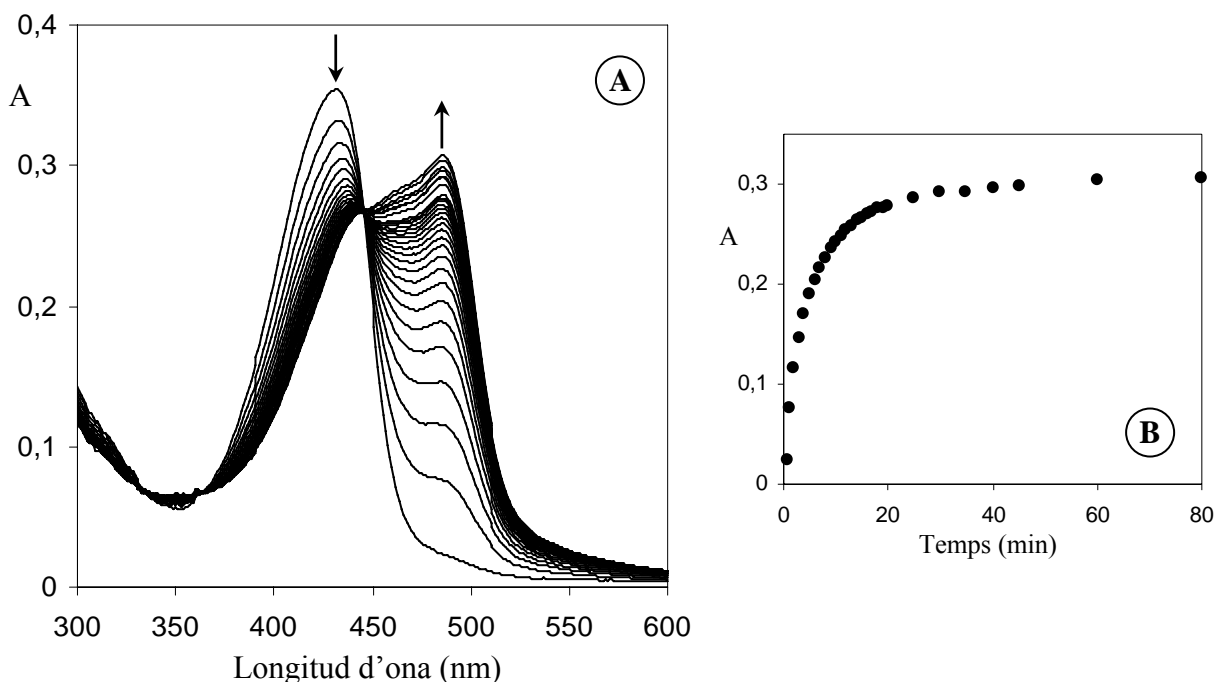


Figura V.12. Espectre electrònic d'absorció de **NS₃Cum** + 1eq. de Pd(BF₄)₂ en funció del temps (A). Absorció a 485 nm en funció del temps (B). [NS₃Cum]= 1,07 10⁻⁵ M. T^a: 298 K. Dissolvent: diclorometà.

del catió Ag(I) , el fet que l'addició de Pd(II) no generi grans canvis sobre l'espectre d'absorció de NS_3Cum , s'atribueix a que el catió metàl·lic inicialment no interacciona amb els grups carbonil de la cumarina, sinó amb els grups donadors de la unitat macrocíclica.

La banda d'absorció de l'espectre inicial disminueix progressivament alhora que es forma una nova banda centrada al voltant de 485 nm. Aquesta nova banda s'associa a interaccions directes entre el catió metàl·lic i els grups carbonil de la cumarina, doncs són aquestes interaccions les que han de modificar més eficientment els nivells electrònics del fluoròfor, induint així a canvis majors sobre l'espectre electrònic d'absorció de NS_3Cum .

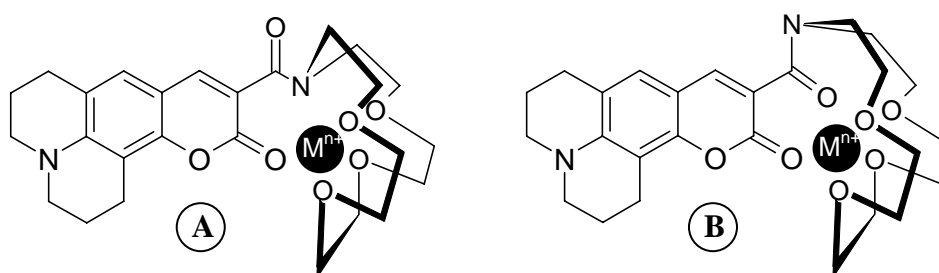


Figura V.13. Interaccions M-L del macrocicle cumarínic **C343-crown** proposades per Bernard Valeur (A), i per Jean-Louis Jiwan (B). $M^{n+} = \text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Ca}^{2+}$ o Mg^{2+} .

L'any 1998, Bernard Valeur i col·laboradors van proposar que la interacció entre determinats cations metàl·lics i el macrocicle cumarínic **C343-crown**, es produeix simultàniament per el grup carbonil de la lactona i per la unitat macrocíclica (Figura V.13 A).¹⁵ L'any 2004 però, Jean-Louis Jiwan i col·laboradors van afegir que en aquesta interacció podria participar-hi a més, el grup carbonil de l'amida (Figura V.13 B).¹⁴ Seguint aquest raonament, és probable que a l'espècie final de la reacció entre Pd(II) i NS_3Cum , es produeixin interaccions M-L tant amb els grups carbonil (com a mínim amb un d'ells), com amb els heteroàtoms de la unitat macrocíclica.

4.2.2 Evolució de l'espectre d'absorció de NS_3Cum + 1eq. de Ni(II) o Co(II)

La Figura V.14 A mostra l'evolució amb el temps de l'espectre d'absorció de NS_3Cum + 1eq. de Ni(II) . El primer espectre enregistrat presenta una banda centrada al voltant de 428 nm i una altra centrada a 476 nm, ambdues amb coeficients d'extinció molar similars. L'evolució d'aquest espectre condueix a la desaparició de la segona banda i a l'augment del coeficient d'extinció molar de la primera. Aquest comportament s'atribueix a que inicialment, la interacció entre el Ni(II) i el NS_3Cum es produeix fonamentalment a través dels grups

carbonil de la unitat cumarínica, tot i que amb el temps, aquesta interacció va perdent força en favor de la interacció entre el Ni(II) i la unitat macrocíclica de **NS₃Cum**.

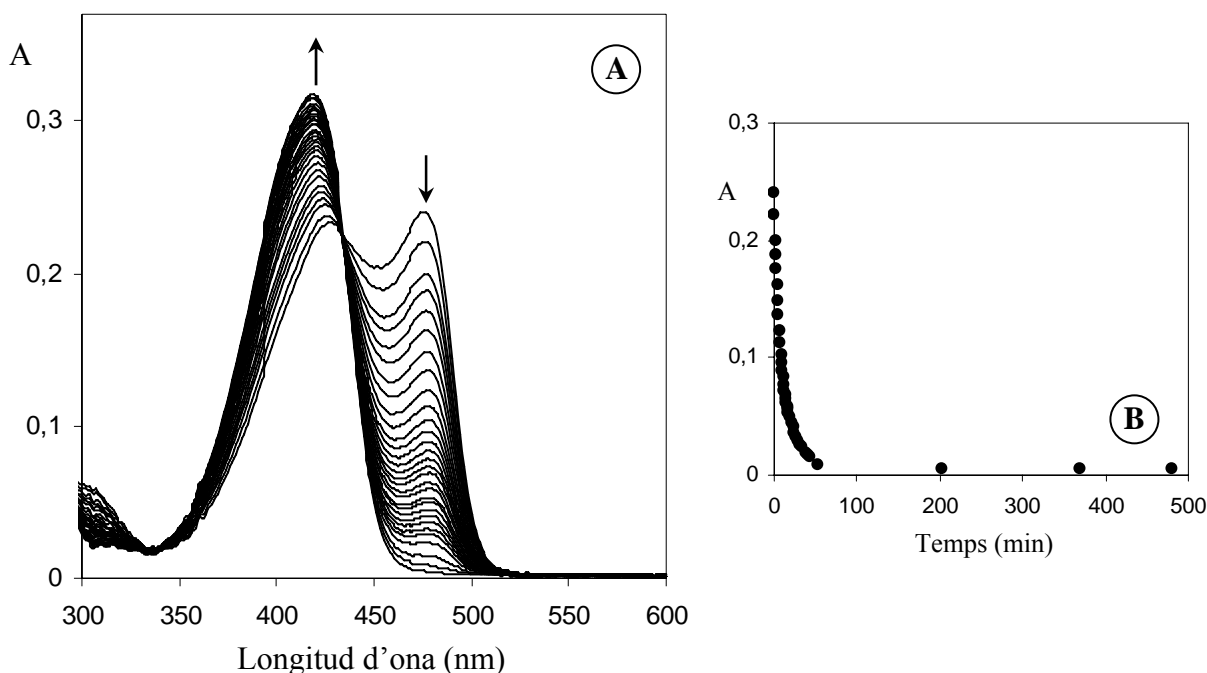


Figura V.14. Espectre electrònic d'absorció de **NS₃Cum** + 1eq. **Ni(BF₄)₂** en funció del temps (A). Absorció a 476 nm en funció del temps (B). [**NS₃Cum**]= $1,07 \cdot 10^{-5}$ M. T^a: 298 K. Dissolvent: diclorometà.

L'addició d'un equivalent de Ni(II) o de Co(II) produeix efectes similars sobre l'espectre d'absorció de **NS₃Cum**. Així mateix, l'evolució dels espectres resultants també és anàloga.

5. PROPIETATS ELECTROQUÍMIQUES DE **PyN₂S₂Fc**

El macrocicle ferrocènic **PyN₂S₂Fc** ha estat caracteritzat per voltamperometria cíclica.¹⁷ El voltamperograma de **PyN₂S₂Fc** presenta una ona pseudoreversible ($\Delta E_a - E_c = 79$ mV) amb un potencial de mitja ona ($E_{1/2}$) de 462 mV, el qual està associat al parell redox ferricini-ferrocè (**Fc⁺/Fc**).

¹⁷ Els voltamperogrames presentats en aquest treball han estat enregistrats en un *potenciostat-galvanostat* 273 *EG&G (Princeton Applied Research)*, emprant una cel·la electroquímica formada per un elèctrode de treball de disc de carbó vitrificat ($\phi = 0,3$ cm), un elèctrode de referència **Ag/AgCl** i un contraelèctrode de fil de platí. Les dissolucions estudiades tenen [**PyN₂S₂Fc**] $\approx 10^{-3}$ M i [(*n*-Bu₄N)(BF₄)] = 0,1 M. El dissolvent emprat és una barreja anhidre d'acetonitril-diclorometà (4:1). El parell **Fc⁺/Fc** del ferrocè ($E_{1/2} = 467$ mV), ha estat usat com a patró extern.

Diversos autors han demostrat que la interacció de determinats macrocicles ferrocènics amb diferents cations varia, en menor o major mesura, el $E_{1/2}$ del parell redox Fc^+/Fc .¹⁸ Aquest tipus de variacions ha estat emprat per a avaluar les interaccions del macrocicle **PyN₂S₂Fc** amb protons i diferents cations metàl·lics.

5.1 Valoracions voltamperomètriques amb àcid

L'addició d'àcid trifluoroacètic modifica el voltamperograma de **PyN₂S₂Fc** fent desaparèixer l'ona amb $E_{1/2} = 462$ mV, i fent aparèixer una altra ona amb $E_{1/2} = 646$ mV (Figura V.15). Ambdues ones s'associen al parell Fc^+/Fc , en el primer cas de l'espècie neutra i en el segon de l'espècie protonada. El fet que el $E_{1/2}$ de l'espècie protonada sigui superior al de la neutra, és degut a que el procés de protonació desestabilitza l'ió ferricini o el que és el mateix, desfavoreix el procés d'oxidació del grup ferrocè.

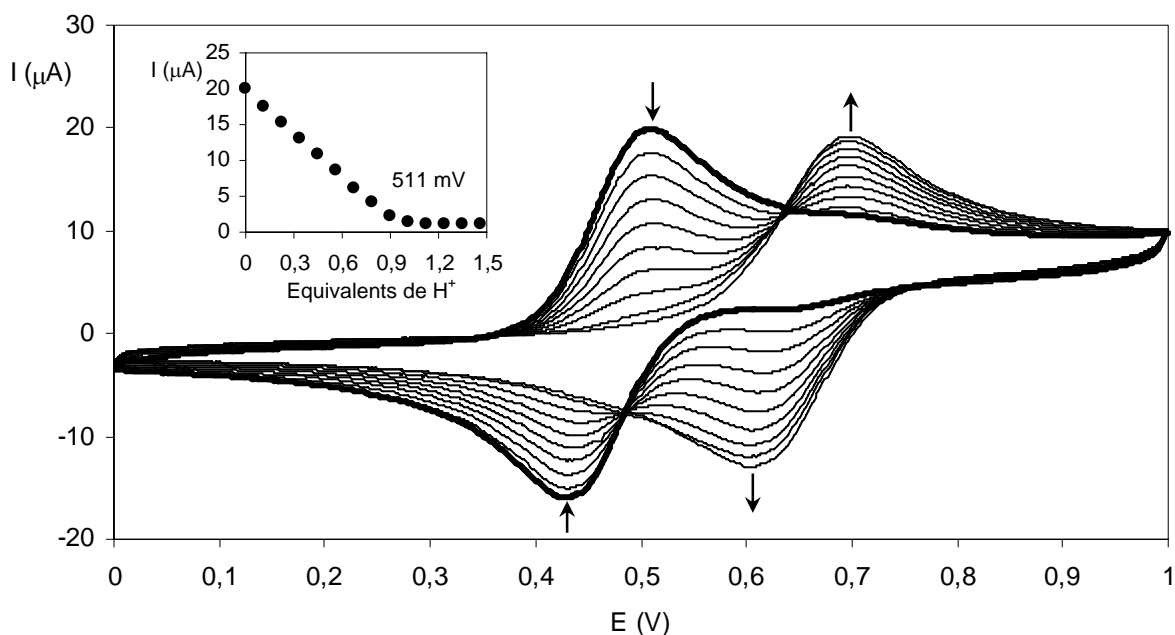


Figura V.15. Valoració voltamperomètrica de **PyN₂S₂Fc** amb CF_3CO_2H . La línia gruixuda indica el primer voltamperograma de la valoració. $[PyN_2S_2Fc] = 8,89 \cdot 10^{-4}$ M. Velocitat: 100 mV s^{-1} . Dissolvent: acetonitril-diclorometà (4:1).

El requadre interior de la Figura V.15 indica que un equivalent d'àcid és suficient per a completar la valoració voltamperomètrica de **PyN₂S₂Fc**, el que reflecteix l'elevat caràcter bàsic d'aquest macrocicle.

¹⁸ a) Beer, P. D.; Gale, P. A.; Chen, G. Z. *Coord. Chem. Rev.* **1999**, *185*, 3-36. b) Caltagirone, C; Bencini, A.; Demartin, F.; Devillanova, F. A.; Garau, A.; Isaia, F.; Lippolis, V.; Mariani, P.; Papke, U.; Tei, L.; Verani, G. *Dalton Trans.* **2003**, *5*, 901-909.

Aquest caràcter bàsic es manifesta quan s'enregistra el voltamperograma de **PyN₂S₂Fc** en un dissolvent no anhidre, ja que en aquest cas s'observa tant l'ona de l'espècie neutre com la de l'espècie protonada. Aquest fet indica que les molècules de **PyN₂S₂Fc** són prou bàsiques com per a ésser protonades per les molècules d'aigua presents en el medi.

5.2 Valoracions voltamperomètriques amb cations metàl·lics

L'addició de diferents cations metàl·lics varia substancialment el voltamperograma del macrocicle **PyN₂S₂Fc**. La Figura V.16 mostra les valoracions voltamperomètriques de **PyN₂S₂Fc** amb Ag(I), Ni(II) i Fe(II). Tal i com reflecteixen els requadres interiors d'aquesta figura, els canvis es produeixen fins a l'addició d'un equivalent de catió metàl·lic, el que suggereix la formació d'espècies amb estequiometria 1:1.

L'addició de cations metàl·lics produeix fonamentalment, un desplaçament en el $E_{1/2}$ del parell Fc^+/Fc de **PyN₂S₂Fc**. Si bé en tots els casos el sentit del desplaçament és el mateix (desplaçament anòdic), la magnitud d'aquest depèn fortament de quin sigui el catió metàl·lic afegit. Així doncs mentre el catió Ag(I) produeix un desplaçament anòdic de 35 mV, els cations Zn(II), Fe(II) i Co(II) produeixen desplaçaments superiors a 200 mV (Taula V.1).

Catió afegit	$E_{1/2}^a$ (mV)	$\Delta E_{1/2}^b$ (mV)	$E_a - E_c$ (mV)
-	462	-	79
H ⁺	646	184	90
Ag(I)	497	35	78
Cd(II)	539	77	98
Ni(II)	596	134	94
Zn(II)	667	205	84
Fe(II)	675	213	87
Co(II)	676	214	81

Taula V.1. Dades electroquímiques de les valoracions de **PyN₂S₂Fc** amb diferents cations. ^a Respecte a l'elèctrode de referència Ag/AgCl i al patró extern ferrocè. ^b Diferència respecte al $E_{1/2}$ de l'espècie lliure.

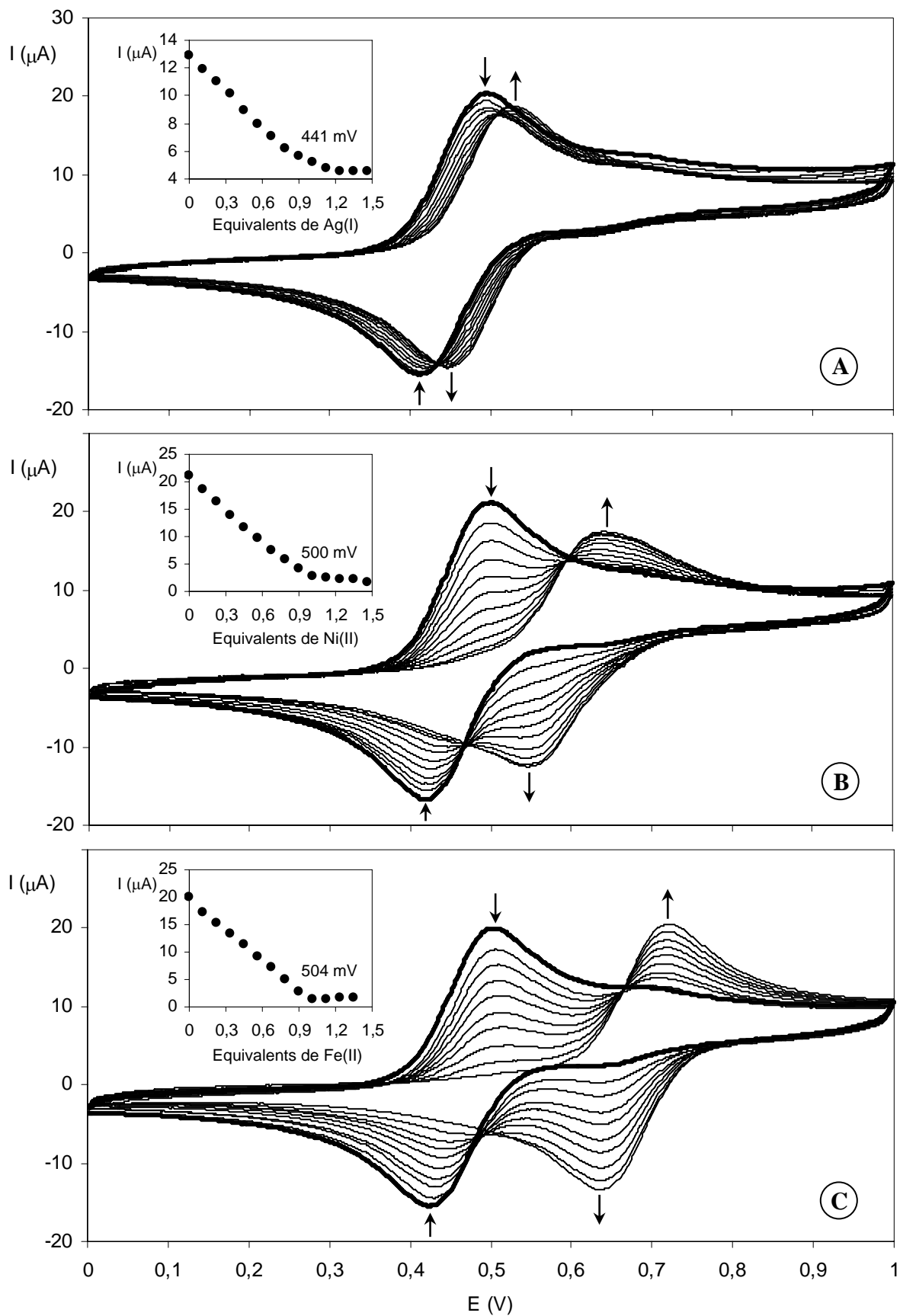
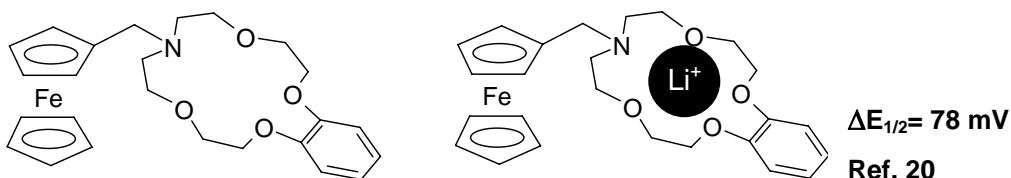


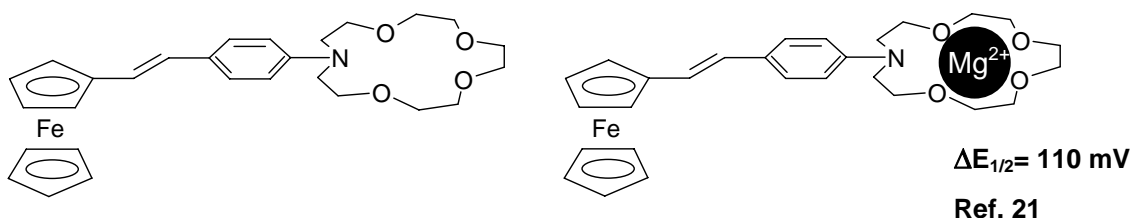
Figura V.16. Valoració voltamperomètrica de $\text{PyN}_2\text{S}_2\text{Fc}$ amb $\text{Ag}(\text{NO}_3)$ (A), $\text{Ni}(\text{BF}_4)_2$ (B), i $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_2$ (C). La línia gruixuda indica el primer voltamperograma de la valoració. $[\text{PyN}_2\text{S}_2\text{Fc}] = 8,89 \cdot 10^{-4} \text{ M}$. Velocitat: 100 mV s^{-1} . Dissolvent: acetonitril-diclorometà (4:1).

El fet que l'addició d'un catió faci variar més el $E_{1/2}$ de **PyN₂S₂Fc** que l'addició d'un altre, s'atribueix a la diferent interacció electrostàtica que es produeix entre cada catió i la unitat ferrocènica de **PyN₂S₂Fc**, en el sentit que a major càrrega del catió i/o a menor distància entre aquest i la unitat ferrocènica, major variació del $E_{1/2}$ de **PyN₂S₂Fc**.

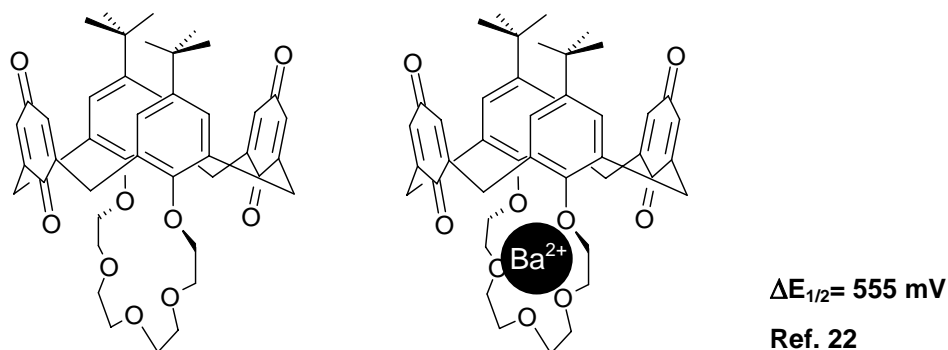
Interacció electrostàtica a través de l'espai



Interacció a través d'enllaços conjugats



Interacció per coordinació directa



Canvi conformacional induït per la complexació

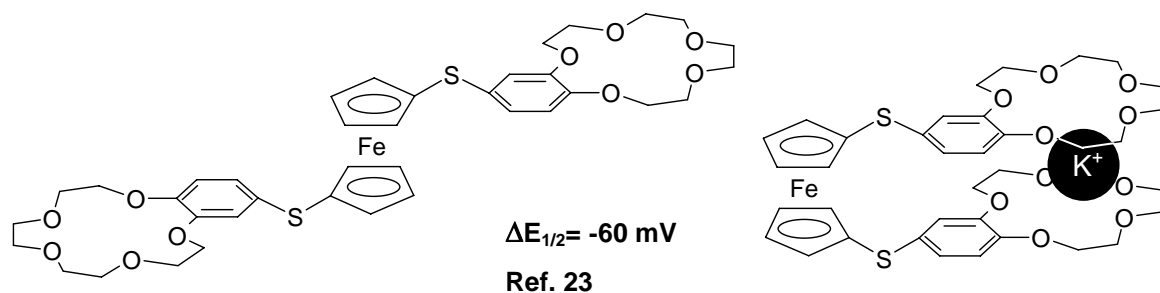


Figura V.17. Exemples dels quatre mecanismes de reconeixement catiónic coneguts per a lligands amb grups electroquímicament actius. $\Delta E_{1/2} = E_{1/2}(ML) - E_{1/2}(L)$.

Aquesta hipòtesi es basa en el fet que dels quatre mecanismes de reconeixement catiònic coneguts per a lligands amb grups electroquímicament actius,¹⁹ en el lligand **PyN₂S₂Fc** només es pot donar el mecanisme de “*interaccions electrostàtiques a través de l’espai*”, ja que aquest lligand no compleix els requeriments estructurals necessaris per a que es produeixi cap altre mecanisme (Figura V.17). Aquesta hipòtesi explicaria perquè el catió monovalent Ag(I) modifica menys el $E_{1/2}$ del grup ferrocè que la resta de cations (tots ells divalents). Així mateix, la hipòtesi proposada suggereix que una vegada complexats, els cations Cd(II) i Ni(II) es mantenen més allunyats de la unitat ferrocènica que els cations Zn(II), Fe(II) o Co(II).

¹⁹ Beer, P. D.; Gale, P. A.; Chen, G. Z. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 12, 1897-1909.

²⁰ Jin, S.; Wang, D.; Jin, X.; Chen, G. Z. *Chem. Phys. Chem.* **2004**, 5, 1623-1629.

²¹ Beer, P. D.; Blackburn, C.; McAleer, J. F.; Sikanyika, H. *Inorg. Chem.* **1990**, 29, 378-381.

²² Beer, P. D.; Gale, P. A.; Chen, Z.; Drew, M. G. B.; Heath, J. A.; Ogden, M. I.; Powell, H. R. *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 5880-5893.

²³ Beer, P. D.; Danks, J. P.; Heseck, D.; McAleer, J. F. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1993**, 23, 1735-1737.

CAPÍTOL VI

CONCLUSIONS

1. Conclusions de la síntesi de macrocicles	113
2. Conclusions de la síntesi de complexos	115
3. Conclusions de propietats i reactivitat dels complexos de Ni(II) amb PyN₂S₂H	116
4. Conclusions de propietats dels macrocicles funcionalitzats	116

1. CONCLUSIONS DE LA SÍNTESI DE MACROCICLES

1. El compost dihalogenat *N,N*-bis(3-cloropropil)amina (**1**), pot ésser sintetitzat a partir de *N,N*-bis(3-hidroxipropil)amina i clorur de tionil emprant cloroform com a dissolvent. D'aquesta manera s'evita l'ús de benzè, dissolvent emprat en la síntesi descrita a la bibliografia.
2. El compost dihalogenat **1** es degrada en presència d'ions carbonat per a generar 3-(3-cloropropil)-[1,3]oxazin-2-ona.
3. El mètode d'obtenció del ditiol 2,6-bis(mercaptometil)piridina (**2**), es pot escurçar respecte al descrit a la bibliografia si el producte final s'aïlla en un embut de decantació, en comptes d'extreure'l amb diclorometà i destil·lar el residu resultant en un destil·lador Kugelrohr. S'ha comprovat a més, que en aquestes dues etapes es produeixen processos de degradació parcial del producte i evitant-les doncs, s'augmenta el rendiment d'obtenció del mateix.
4. El macrocicle **PyN₂S₂H** es pot obtenir per addició lenta i simultània de **1** i **2** sobre una suspensió de CsOH en DMF. El mètode de síntesi és equivalent al descrit per Richard Kellogg per a la síntesi general de tiamacrocicles, però utilitza CsOH coma a base en comptes de Cs₂CO₃.
5. El macrocicle **NS₃H** s'obté per addició lenta i simultània de **1** i del ditiol comercial 2,2'-tiodietanetiol (**3**), sobre una suspensió de CsOH en DMF. Aquest mètode de síntesi millora els dos mètodes descrits a la bibliografia, tant en nombre d'etapes com en rendiment sintètic.
6. La *N,N*-bis(3-cloropropil)-9-antracenilmetilamina (**5**), es pot obtenir per reacció de **1** amb 9-(clorometil)antracè en presència de KI. En aquesta reacció, la presència dels ions iodur no condueix a la degradació de 9-(clorometil)antracè, malgrat a la bibliografia es troba descrita la síntesi d'un producte de cicloaddició per reacció de dues molècules de 9-(clorometil)antracè en presència d'ions iodur.
7. La reacció de 9,10-bis(clorometil)antracè (**6**), amb *N,N*-dimetilaminoborohidrur de liti a 0±5°C, genera tant productes de reducció com de substitució. Segons la bibliografia, els *N,N*-dialquilaminoborohidrurs de liti tenen tanta més tendència a generar productes de substitució com més baixa sigui la temperatura. Seguint aquest raonament, per tal que la reacció entre **6** i *N,N*-dimetilaminoborohidrur de liti generi una major proporció de *N,N,N',N'*-tetrametil-9,10-bis(aminometil)antracè (**7**), caldria que la temperatura de la reacció fos inferior a -5°C.

8. El macrocicle antracènic **PyN₂S₂An** es pot obtenir per reacció entre **PyN₂S₂H** i 9-(clorometil)antracè (**4**). El rendiment de la reacció augmenta del 19 al 68% si s'afegeixen 0,6 equivalents de KI al medi de reacció. Un altre mètode d'obtenció de **PyN₂S₂An** consisteix a ciclar el ditiol **2** amb el compost antracènic diclorat **5**, el que permet obtenir **PyN₂S₂An** amb un rendiment del 40%.

9. El bimaicrocicle antracènic (**PyN₂S₂)₂An** s'obté amb un rendiment del 61% per reacció de **PyN₂S₂H** amb **6** en presència de KI, i amb un rendiment del 53% per reacció de **PyN₂S₂H** amb iodur de *N,N,N,N',N',N'*-hexametil-9,10-antracenildimetilamoni (**8**). Aquest fet indica que el clorur de **6** catalitzats amb KI, són millors grups sortints que els grups trimetilamina de **8**.

10. El macrocicle antracènic **PyN₂S₂AnCH₃** es pot obtenir per reacció de **PyN₂S₂H** amb iodur de *N,N,N*-trimetil-10-metil-9-antracenilmetanamoni (**10**), amb un rendiment del 55%. El fet que aquest rendiment sigui major al de la reacció entre **PyN₂S₂H** i 9-(clorometil)antracè (19%), reflecteix que l'ió clorur es pitjor grup sortint que la trimetilamina.

11. El macrocicle antracènic **NS₃An** es pot obtenir tant funcionalitzant el macrocicle **NS₃H** amb **4**, com ciclant el ditiol **3** amb el derivat dicloroantracènic **5**.

12. Els compostos cumarínics **NEt₂Cum** i **NS₃Cum** s'obtenen per reacció del clorur d'àcid de la **Cumarina 343** amb la *N,N*-dietilamina i el macrocicle **NS₃H**, respectivament. El clorur d'àcid de la **Cumarina 343** s'ha fet reaccionar *in situ* amb les respectives amines en lloc aïllar-lo. D'aquesta manera se n'ha millorat el rendiment de síntesi, ja que fins i tot els rendiments globals d'obtenció de **NEt₂Cum** i **NS₃Cum** via clorur d'àcid (85 i 82%, respectivament), són superiors al rendiment de síntesi del clorur d'àcid descrit a la bibliografia (77%).

13. El derivat dicloroferrocènic *N,N*-bis(3-cloropropil)ferrocenilmetilamina (**13**), es pot obtenir per reacció del dicloro **1** amb iodur de *N,N,N*-trimetil-ferrocenilmetilamoni (**12**). Aquest compost permet obtenir nous macrocicles ferrocènics amb una única etapa de reacció.

14. El macrocicle ferrocènic **PyN₂S₂Fc** es pot obtenir per funcionalització de **PyN₂S₂H** amb **12**, i per ciclació del **2** amb **13**, essent els rendiments d'ambdues reaccions del 71 i del 48%, respectivament.

15. El macrocicle ferrocènic **NS₃Fc** s'obté amb un rendiment del 58%, a partir de la reacció de ciclació entre el ditiol **3** i el derivat dicloroferrocènic **13**.

2. CONCLUSIONS DE LA SÍNTESI DE COMPLEXOS

16. El macrocicle **PyN₂S₂H** reacciona amb Pd(BF₄)₂·4CH₃CN per a generar un complex planoquadrat de Pd(II), en el qual els quatre heteroàtoms del macrocicle es troben coordinats al centre metàl·lic. En aquest complex la coordinació és de tipus endocíclica i el macrocicle adopta una disposició de tipus planar.

17. La reacció entre el macrocicle **PyN₂S₂H** i Ni(ClO₄)₂·6H₂O en etanol o acetonitril genera complexos octaèdrics de Ni(II) amb fórmula [Ni(solv)₂(**PyN₂S₂H**)](ClO₄)₂ (solv= molècula de dissolvent). Per deshidratació d'aquests complexos es pot obtenir un complex planoquadrat amb fórmula [Ni(**PyN₂S₂H**)](ClO₄)₂.

18. El macrocicle **PyN₂S₂H** forma un complex octaèdric amb l'ió Co(II). El macrocicle **PyN₂S₂H**, que actua com a lligand tetradentat, adopta una disposició plegada que deixa dues posicions lliures amb disposició relativa *cis*, les quals són ocupades per anions o molècules de dissolvent.

19. La reacció entre el macrocicle **NS₃H** i Ni(BF₄)₂·6H₂O en etanol, produeix el complex octaèdric [Ni(H₂O)₂(**NS₃H**)](BF₄)₂. Aquest complex es pot deshidratar per escalfament a pressió reduïda, per a obtenir un complex planoquadrat amb fórmula [Ni(**NS₃H**)](BF₄)₂.

20. Els macrocicles **PyN₂S₂An**, **PyN₂S₂AnCH₃** i **NS₃An** reaccionen amb Pd(BF₄)₂·4CH₃CN per a generar el complexos mononuclears [Pd(L)](BF₄)₂ (L= **PyN₂S₂An**, **PyN₂S₂AnCH₃** o **NS₃An**). El bimaicrocicle (**PyN₂S₂**)₂**An** però, reacciona amb Pd(BF₄)₂·4CH₃CN per a generar el complex dinuclear {Pd₂[(**PyN₂S₂**)₂**An**]}(BF₄)₄.

21. El macrocicle **PyN₂S₂An** reacciona amb Cu(ClO₄)₂·6H₂O per a generar el complex pentacoordinat [Cu(ClO₄)(**PyN₂S₂An**)](ClO₄). La geometria del complex és piramidal de base quadrada distorsionada, i està definida per els quatre heteroàtoms d'una molècula de **PyN₂S₂An** en el pla basal i un d'oxigen d'una molècula de perclorat en la posició apical.

22. La reacció del macrocicle **PyN₂S₂Fc** amb Pd(BF₄)₂·4CH₃CN genera un complex planoquadrat de Pd(II). Per contra, la reacció d'aquest macrocicle amb Ni(ClO₄)₂·6H₂O no genera cap producte de complexació, sino que es produeix la protonació de l'amina alifàtica de **PyN₂S₂Fc**, probablement com a conseqüència de la presència de molècules d'aigua activades per ions Ni(II).

3. CONCLUSIONS DE PROPIETATS I REACTIVITAT DELS COMPLEXOS DE Ni(II) AMB $\text{PyN}_2\text{S}_2\text{H}$

23. La geometria planoquadrada del catió complex $[\text{Ni}(\text{PyN}_2\text{S}_2\text{H})]^{2+}$ esdevé octaèdrica per addició d'aigua, acetonitril o piridina, com a conseqüència de la coordinació de dues molècules de dissolvent.

24. L'addició de fluorur, clorur o bromur de tetrabutilamoni sobre el complex $[\text{Ni}(\text{PyN}_2\text{S}_2\text{H})]^{2+}$ genera les espècies dinuclears $[\{\text{Ni}(\text{PyN}_2\text{S}_2\text{H})\}_2(\mu\text{-X})_2]^{2+}$ (X= F, Cl o Br). Per contra, l'addició de iodur de tetrabutilamoni sobre el mateix complex genera l'espècie mononuclear $[\text{NiI}(\text{solv})(\text{PyN}_2\text{S}_2\text{H})]^+$ (solv= molècula de dissolvent).

25. El color d'una dissolució de $[\text{Ni}(\text{PyN}_2\text{S}_2\text{H})](\text{BF}_4)_2$ en nitrometà canvia de vermell a violeta, blau, groc-verdós o rosa per addició d'acetonitril, etanol, piridina o 2,2'-bipiridina, respectivament. El color vermell d'una dissolució de $[\text{Ni}(\text{PyN}_2\text{S}_2\text{H})](\text{BF}_4)_2$ en nitrometà esdevé cian per addició de fluorur, clorur o bromur, mentre que esdevé verd intens per addició de iodur. Aquest fet suggereix que el complex $[\text{Ni}(\text{PyN}_2\text{S}_2\text{H})](\text{BF}_4)_2$ podria ésser emprat com a quimiosensor òptic d'ions iodur.

26. Els cations metàl·lics dels tres complexos dinuclears de Ni(II) $[\{\text{Ni}(\text{PyN}_2\text{S}_2\text{H})\}_2(\mu\text{-X})_2]^{2+}$ (X= F, Cl o Br), presenten interaccions magnètiques intramoleculars: antiferromagnètiques en el cas del complex amb fluorurs, i ferromagnètiques en els cassos dels clorurs i bromurs. Aquests darrers presenten a més, interaccions intermoleculars de tipus antiferromagnètic que fan disminuir els valors de $\chi_m T$ a temperatures inferiors a 20 K.

4. CONCLUSIONS DE PROPIETATS DELS MACROCICLES FUNCIONALITZATS

27. El macrocicle antracènic NS_3An presenta un procés de transferència electrònica fotoinduïda entre l'amina i l'estat excitat de l'antracè, que passiva parcialment la seva fluorescència. Aquest procés desapareix quan l'amina es protona, el que es tradueix en un augment considerable de la intensitat de fluorescència. El macrocicle NS_3An doncs, genera un sistema "off-on" si se'l vincula a un procés de protonació.

28. En els macrocicles antracènics $\text{PyN}_2\text{S}_2\text{An}$, $\text{PyN}_2\text{S}_2\text{AnCH}_3$ i $(\text{PyN}_2\text{S}_2)_2\text{An}$ es produeixen processos de transferència electrònica fotoinduïda entre les amines alifàtiques i les unitats antracèniques, que passiven parcialment la fluorescència dels macrocicles. Quan aquestes amines es protonen els processos desapareixen, el que es tradueix en un augment considerable de les intensitats de fluorescència. La posterior protonació de les unitats piridíniques produeix

un altre tipus de transferència electrònica fotoinduïda, en aquest cas entre l'estat excitat de l'antracè i el catió piridini, que fa disminuir novament la intensitat de fluorescència. Els macrocicles **PyN₂S₂An**, **PyN₂S₂AnCH₃** i **(PyN₂S₂)₂An** doncs, generen sistemes "off-on-off" si se'ls vincula a processos consecutius de protonació.

29. A totes les valoracions espectrofotomètriques estudiades dels macrocicles **PyN₂S₂An** i **NS₃An**, es produeixen processos de protonació. En el cas del macrocicle **PyN₂S₂An** a més, s'estableixen processos de complexació amb Pd(II) i Cu(II), però no amb Co(II), Ni(II) o Zn(II). Aquest fet s'atribueix a que els cations Pd(II) i Cu(II) tenen la capacitat de desplaçar els protons de les molècules macrocícliques protonades, mentre que els ions Co(II), Ni(II) i Zn(II) no la tenen. En el cas del macrocicle **NS₃An**, només s'han observat processos de complexació amb Pd(II), el que suggereix que aquest macrocicle podria ésser emprat com a quimiosensor luminescent de Pd(II).

30. A les valoracions espectrofotomètriques de **NS₃Cum** amb Pd(II), Co(II) i Ni(II) es produeixen processos de cinètica lenta que indiquen l'existència d'equilibris entre diferents espècies. Només en el cas de la valoració amb Ag(I) s'ha pogut determinar l'estequiometria del complex format (1:1).

31. La interacció entre el macrocicle **NS₃Cum** i els cations Pd(II) es produeix inicialment, a través de la cavitat macrocíclica de **NS₃Cum**, tot i que amb el temps també es produeix com a mínim, a través d'un dels grups carbonil del lligand.

32. Inicialment, les interaccions entre macrocicle **NS₃Cum** i els cations Co(II) o Ni(II) es produeixen com a mínim, a través d'un dels grups carbonil de **NS₃Cum**. Amb el temps, aquestes interaccions es van afèblint per a produir-se finalment, només a través de la cavitat macrocíclica del lligand.

33. El macrocicle ferrocènic **PyN₂S₂Fc** pateix processos de protonació parcial quan es dissol en dissolvents no anhidres. La protonació del macrocicle desplaça anòdicament el $E_{1/2}$ del parell Fc^+/Fc en 184 mV.

34. La interacció de **PyN₂S₂Fc** amb Ag(I), Cd(II), Ni(II), Zn(II), Fe(II) i Co(II) desplaça anòdicament el $E_{1/2}$ del parell Fc^+/Fc del macrocicle en: 35, 77, 134, 205, 213 i 214 mV, respectivament. El diferent comportament electroquímic de **PyN₂S₂Fc** enfront d'aquests ions suggereix que aquest macrocicle podria ésser emprat com a quimiosensor electroquímic de diferents cations metàl·lics.

CAPÍTOL VII

EXPERIMENTAL PENDENT DE

PUBLICACIÓ

1. Macrocicle NS₃H	123
1.1 Síntesi de [Ni(H ₂ O) ₂ (NS ₃ H)](BF ₄) ₂	123
1.2 Síntesi de [Ni(NS ₃ H)](BF ₄) ₂	123
2. Compostos amb funcionalitzacions cumaríniques	123
2.1 Síntesi de NEt ₂ Cum	123
2.2 Síntesi de NS ₃ Cum	124
3. Macrocicles amb funcionalitzacions ferrocèniques	125
3.1 Síntesi del precursor 13	125
3.2 Síntesi de PyN ₂ S ₂ Fc	125
3.3 Síntesi de NS ₃ Fc	126
3.4 Síntesi de [Pd(PyN ₂ S ₂ Fc)](BF ₄) ₂	127

1. MACROCICLE NS₃H

1.1 Síntesi de [Ni(H₂O)₂(NS₃H)](BF₄)₂

Una dissolució de NS₃H (100 mg, 0,40 mmol) en cloroform (4 mL), s'afegeix lentament i amb agitació mecànica sobre una dissolució de Ni(BF₄)₂·6H₂O (135 mg, 0,40 mmol) en etanol (4 mL). La solució blava resultant es concentra fins a *ca.* 3 mL, i s'hi afegeix èter dietílic fins que precipita un sòlid blau i aquesta queda incolora. Es filtra el precipitat i es renta amb èter. El complex es recristal·litza per difusió d'èter dietílic sobre dissolucions d'aquest en etanol. Rendiment 162 mg, 80%. Anàlisi elemental calculat per C₁₀H₂₁NS₃NiB₂F₄·2H₂O: C, 23,11; H, 4,85; N, 2,69; S, 18,50. Experimental: C, 22,56; H, 4,99; N, 2,61; S, 18,03. Conductivitat (CH₃CH₂OH, 1·10⁻³ M): 87 μS cm⁻¹. MS-ESI (m/z): 155,0 [Ni(NS₃H)]²⁺.

1.2 Síntesi de [Ni(NS₃H)](BF₄)₂

Un Schlenk amb una petita quantitat del complex [Ni(H₂O)₂(NS₃H)](BF₄)₂ es submergeix en un bany d'oli a 100°C, mentre es manté sota buit de bomba d'oli. Passada una hora, el sòlid blau es deshidrata totalment per a esdevenir un sòlid de color vermell ataronjat. Conductivitat (CH₃NO₂, 1·10⁻³ M): 160 μS cm⁻¹. ¹H RMN (250MHz, CD₃NO₂): δ= 1,96 (m, 4H, H_{2,9}), 2,63 (m, 4H, H_{1,10}), 2,74 (s, 8H, H_{4,5,6,7}), 3,29 (m, 4H, H_{3,8}) ppm. ¹³C{¹H} RMN (250 MHz, CD₃NO₂): δ= 24,15 (C_{2,9}), 28,52 (C_{3,8}), 30,86, 31,41 (C_{4,5,6,7}), 48,50 (C_{1,10}) ppm.

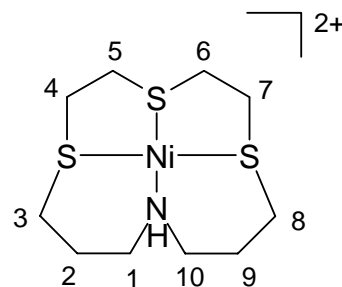


Figura X.1. Catió [Ni(NS₃H)]²⁺ amb la numeració emprada per a l'assignació.

2. COMPOSTOS AMB FUNCIONALITZACIONS CUMARÍNIQUES

2.1 Síntesi de NEt₂Cum

Gota a gota i sota atmosfera de nitrogen, s'afegeix clorur d'oxalil (0,23 mL, 2,64 mmol) sobre un baló amb **Cumarina 343** (0,15 g, 0,53 mmol), DMF (50 μL) i diclorometà sec (20 mL). La solució resultant es reflueix dues hores i es rotaevapora a sequedat. Sobre aquest residu s'afegeix gota a gota, una solució de dietilamina acabada de destil·lar (0,27 mL, 2,63 mmol), en diclorometà sec (20mL). La dissolució resultant es reflueix dues hores i es renta amb àcid clorhídric 1M (3 × 20 mL) i aigua (2 × 20 mL). La fase orgànica s'asseca amb Na₂SO₄

anhidre i s'evapora a sequedat. El residu es purifica per cromatografia en columna utilitzant sílice com a fase estacionària i cloroform com a eluent. Rendiment 0,15 g, 85%. Anàlisi elemental calculat per $C_{20}H_{24}N_2O_3$: C, 70,55; H, 7,10; N, 8,25. Experimental: C, 70,65; H, 7,45; N, 7,90. 1H RMN (250MHz, $CDCl_3$): δ = 1,19 (m, 6H, $H_{18,20}$), 1,96 (m, 6H, $H_{8,11}$), 2,75 (t, $^3J_{H,H}$ = 6,09 Hz, 3H, H_7), 2,87 (t, $^3J_{H,H}$ = 6,35 Hz, 2H, H_{12}), 3,29 (m, 8H, $H_{9,10,19}$), 3,52 (m, 2H, H_{17}), 6,85 (s, 1H, H_5), 7,65 (s, 1H, H_3) ppm. $^{13}C\{^1H\}$ RMN ($CDCl_3$): δ = 12,85 (C_{20}), 14,15 (C_{18}), 20,18, 20,41 ($C_{8,11}$), 21,34 (C_{12}), 27,44 (C_7), 39,47 (C_{19}), 43,25 (C_{17}), 49,66, 50,02 (C_{9-10}), 106,28 (C_{13}), 107,59 (C_4), 117,24 (C_2), 118,75 (C_6), 125,49 (C_5), 143,07 (C_3), 146,62 (C_{14}), 151,95 (C_{15}), 159,47 (C_1), 167,08 (C_{16}) ppm. UV-vis (CH_2Cl_2) λ = 411 nm (ϵ = 28070 $M^{-1} cm^{-1}$). IR (en pastilla de KBr): 3439, 2964, 2935, 2849, 1701, 1617, 1560, 1518, 1461, 1366, 1312, 1269, 1215, 1169, 1118, 838, 792, 595 cm^{-1} .

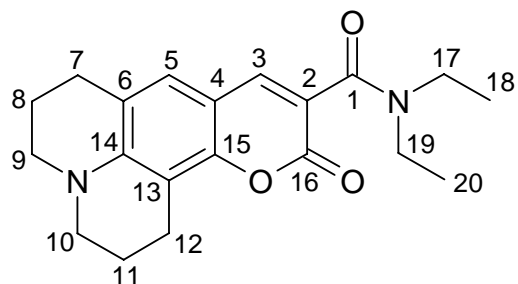


Figura X.2. Compost **NEt₂Cum** amb la numeració emprada per a l'assignació.

2.2 Síntesi de NS₃Cum

Aquest macrocicle ha estat sintetitzant seguint el mateix procediment descrit per al compost **NEt₂Cum** però emprant 0,35 g de **Cumarina 343** (1,23 mmol), 0,50 mL de clorur d'oxalil (5,73 mmol), i substituint la dietilamina pel macrocicle funcionalitzable **NS₃H** (0,92 g, 3,65 mmol). Rendiment 0,52 g, 82%. Anàlisi elemental calculat per $C_{26}H_{34}N_2O_3S_3$: C, 60,20; H, 6,60; N, 5,40; S, 18,55. Experimental: C, 59,85; H, 6,30; N, 5,20; S, 18,20. 1H RMN (250MHz, $CDCl_3$): δ = 1,97 (m, 8H, $H_{8,11,18,25}$), 2,47 (t, 2H, H_{24}), 2,66 (t, 2H, H_{19}), 2,77 (m, 10H, $H_{7,20-23}$), 2,87 (t, 2H, H_{12}), 3,30 (m, 4H, $H_{9,10}$), 3,41 (t, 2H, H_{26}), 3,62 (t, 2H, H_{17}), 6,87 (s, 1H, H_5), 7,65 (s, 1H, H_3) ppm. $^{13}C\{^1H\}$ RMN ($CDCl_3$): δ = 20,14, 20,30 ($C_{8,11}$), 21,24 (C_{12}), 27,43 (C_7), 28,85 (C_{25}), 29,10 (C_{18}), 30,98-31,96 (C_{19-24}), 45,34 (C_{26}), 49,43 (C_{17}), 49,65, 50,04 ($C_{9,10}$), 106,17 (C_{13}), 107,48 (C_4), 116,24 (C_2), 118,94 (C_6), 125,65 (C_5), 144,00 (C_3), 146,93 (C_{14}), 152,05 (C_{15}), 159,42 (C_1), 167,00 (C_{16}) ppm. UV-vis (CH_2Cl_2)

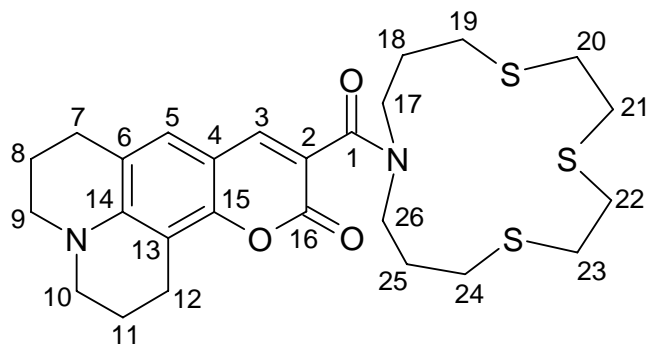


Figura X.3. Macrocicle **NS₃Cum** amb la numeració emprada per a l'assignació.

$\lambda = 419 \text{ nm}$ ($\epsilon = 30328 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), $(\text{CH}_3\text{CN}) \lambda = 411 \text{ nm}$ ($\epsilon = 28485 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$). IR (en pastilla de KBr): 3429, 2925, 2848, 1707, 1618, 1602, 1561, 1519, 1444, 1367, 1309, 1264, 1213, 1168, 1032 cm^{-1} .

3. MACROCICLES AMB FUNCIONALITZACIONS FERROCÈNIQUES

3.1 Síntesi del precursor 13

Un baló amb el dicloro **1** (4,00 g, 23,54 mmol), el precursor ferrocènic **12** (9,04 g, 23,54 mmol), 200 mL d'acetonitril i 30 mL de diclorometà, es reflueix durant 6 hores. S'afegeix Na_2CO_3 (1,25g, 11,77 mmol) i es torna a refluir durant 15 minuts. S'evapora totalment el dissolvent i s'afegeixen 100 mL de cloroform. La mescla resultant es renta amb aigua ($3 \times 100 \text{ mL}$). La fase orgànica s'asseca amb Na_2SO_4 anhidre i s'evapora a sequedat. El residu es purifica per cromatografia en columna utilitzant sílice com a fase estacionària i cloroform com a eluent. Rendiment 3,22 g, 37%. Anàlisi elemental calculat per $\text{C}_{17}\text{H}_{23}\text{Cl}_2\text{FeN}$: C, 55,47; H, 6,30; N, 3,80. Experimental: C, 55,12; H, 6,55; N, 3,64. ^1H RMN (250MHz, CDCl_3): $\delta = 1,51$ (m, 4H, $\text{H}_{7,10}$), 2,49 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 6,71 \text{ Hz}$, 4H, $\text{H}_{6,9}$), 3,46 (s, 2H, H_5), 3,57 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 6,45 \text{ Hz}$, 4H, $\text{H}_{8,11}$), 4,11 (m, 9H, $\text{H}_{1,2,2',3,3'}$) ppm. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN (CDCl_3): $\delta = 30,44$ ($\text{C}_{7,10}$), 43,15 ($\text{C}_{8,11}$), 50,06 ($\text{C}_{6,9}$), 53,15 (C_5), 67,92, 68,43, 69,97 ($\text{C}_{1,2,2',3,3',4}$) ppm. IR (en pastilla de KBr): 3316, 2925, 2919, 1675, 1424, 1265, 1191, 1122, 693. MS-CI (m/z): 369,1 [**13**+H] $^+$.

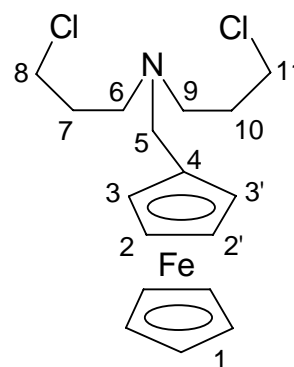


Figura X.4. Precursor **13** amb la numeració emprada per a l'assignació.

3.2 Síntesi de $\text{PyN}_2\text{S}_2\text{Fc}$

Preparació a partir de **13**: Una dissolució de **13** (0,99 g, 2,69 mmol) en DMF (50 mL), i una dissolució de **2** (0,45 g, 2,69 mmol) en DMF (50 mL), s'afegeixen simultàniament a 3 mL/h sobre una suspensió de Cs_2CO_3 en DMF (1,78 g, 5,50 mmol, 800 mL). Després de l'addició, s'agita durant 24 hores sota atmosfera de nitrogen. S'evapora el dissolvent i s'extreu la fracció soluble amb èter dietílic ($3 \times 100 \text{ mL}$). Les dissolucions d'èter s'assequen amb Na_2SO_4 anhidre i s'evaporen a sequedat. El residu resultant es purifica per cromatografia en columna utilitzant sílice com a fase estacionària i cloroform com a eluent. Rendiment 0,60 g, 48%.

Preparació a partir de $\text{PyN}_2\text{S}_2\text{H}$: Un baló amb Na_2CO_3 anhidre (0,52 g, 6.12 mmol), **12** (0,43 g, 1,90 mmol), **PyN₂S₂H** (0,44 g, 1,62 mmol) i CH_3CN (75 mL), es refluxa durant 24 hores. La mescla es filtra i s'evapora a sequedat. Es dissol el residu en diclorometà (100 mL), i es renta la solució resultant amb aigua (3×100 mL). S'asseca la fase orgànica amb Na_2SO_4 anhidre i s'evapora a sequedat. El residu es purifica per cromatografia en columna emprant sílice com a fase estacionària i cloroform com a eluent. Rendiment 0,54 g, 71%. Anàlisi elemental calculat per $\text{C}_{24}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{S}_2\text{Fe} \cdot \text{H}_2\text{O}$: C, 59,50; H, 6,66; N, 5,78; S, 13,24. Experimental: C, 59,81; H, 6,36; N, 5,58; S, 12,90. ^1H RMN (250MHz, CDCl_3): $\delta = 1,51$ (m, 4H, $\text{H}_{7,17}$), 2,29 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 6,18$ Hz, 4H, $\text{H}_{6,18}$), 2,47 (m, 4H, $\text{H}_{8,16}$), 3,32 (s, 2H, H_5), 3,78 (s, 4H, $\text{H}_{9,15}$), 4,02 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 5,55$ Hz, 2H, $\text{H}_{3,3'}$), 4,04 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 5,55$ Hz, 2H, $\text{H}_{2,2'}$), 4,06 (s, 5H, H_1), 7,24 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 7,70$ Hz, 2H, $\text{H}_{11,13}$), 7,64 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 7,70$ Hz, 1H, H_{12}) ppm. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN (CDCl_3): $\delta = 27,24$ ($\text{C}_{7,17}$), 29,07 ($\text{C}_{8,16}$), 37,92 ($\text{C}_{9,15}$), 51,72 ($\text{C}_{6,18}$), 53,35 (C_5), 67,70 ($\text{C}_{2,2'}$), 68,34 (C_1), 69,97 ($\text{C}_{3,3'}$), 121,46 ($\text{C}_{11,13}$), 137,61 (C_{12}), 158,74 ($\text{C}_{10,14}$) ppm. IR (en pastilla de KBr): 3445, 2923, 2840, 1590, 1570, 1455, 1327, 1221, 1106, 1021, 819, 753, 479 cm^{-1} . UV-vis (CH_2Cl_2) $\lambda = 435$ nm ($\epsilon = 125 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$). MS-CI (m/z): 466,9 [**PyN₂S₂Fc**+H] $^+$.

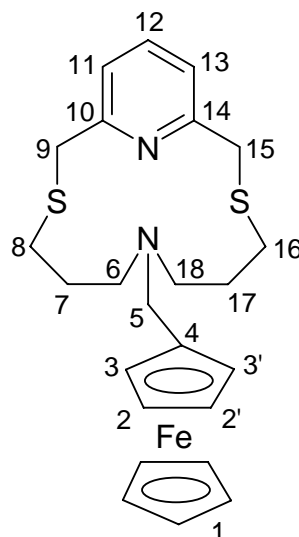


Figura X.5. Macrocicle **PyN₂S₂Fc** amb la numeració emprada per a l'assignació.

3.3 Síntesi de **NS₃Fc**

Aquest macrocicle ha estat sintetitzat seguint el mateix procediment descrit per a la síntesi de **PyN₂S₂Fc** a partir de **13**, però substituint el ditiol **2** pel ditiol **3** (0,83 g, 5,38 mmol), i emprant 1,98 g de **13** (5,38 mmol). Rendiment 1,40 g, 58%. Anàlisi elemental calculat per $\text{C}_{21}\text{H}_{31}\text{FeNS}_3$: C, 56,11; H, 6,95; N, 3,12; S, 21,40. Experimental: C, 56,38; H, 6,60; N, 3,04; S, 21,06. ^1H RMN (250MHz, CDCl_3): $\delta = 1,69$ (m, 4H, $\text{H}_{7,14}$), 2,43 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 6,35$ Hz, 4H, $\text{H}_{6,15}$), 2,73 (m, 4H, $\text{H}_{8,13}$),

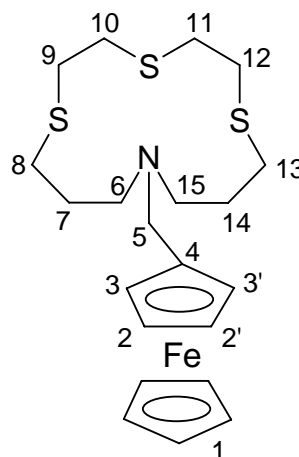


Figura X.6. Macrocicle **NS₃Fc** amb la numeració emprada per a l'assignació.

3,43 (s, 2H, H₅), 4,10 (s, 8H, H_{1,2,2',3,3'}) ppm. ¹³C{¹H} RMN (CDCl₃): δ= 28,21 (C_{7,14}), 29,62 (C_{8,13}), 31,07 (C_{10,11}), 31,70 (C_{9,12}), 51,96 (C_{6,15}), 54,52 (C₅), 67,90 (C_{2,2'}), 68,43 (C₁), 70,01 (C_{3,3'}) ppm. MS-ESI (m/z): 450,1 [NS₃Fc+H]⁺.

3.4 Síntesi de [Pd(PyN₂S₂Fc)](BF₄)₂

Una dissolució de **PyN₂S₂Fc** (50 mg, 0,11 mmol) en diclorometà (4 mL), s'afegeix gota a gota sobre una dissolució de Pd(BF₄)₂·4CH₃CN (47 mg, 0,11 mmol) en acetonitril (4mL). La solució resultant s'agita 2 hores a temperatura ambient, i es concentra fins a ca. 3 mL.

S'afegeix lentament èter dietílic fins a precipitar completament el complex, el qual es filtra i es renta amb èter dietílic. Rendiment 58 mg, 73%. Anàlisi elemental calculat per C₂₄H₃₀N₂S₂FePdB₂F₈: C, 38,62; H, 4,05; N, 3,75; S, 8,59. Experimental: C, 38,41; H, 4,19; N, 3,74; S, 8,13. ¹³C{¹H} RMN (CDCl₃): δ= 25,09 (C_{7,17}), 33,58 (C_{8,16}), 38,79 (C_{9,15}), 47,62 (C_{6,18}), 60,71 (C₅), 70,06 (C₁), 70,17, 70,68 (C_{2,2',3,3'}), 72,15 (C₄), 123,80 (C_{11,13}), 142,04 (C₁₂), 163,57 (C_{10,14}) ppm. IR (en pastilla de KBr): 3420, 2924, 1602, 1570, 1466, 1300, 1125, 1084, 1027, 533, 521 cm⁻¹. MS-ESI (m/z): 659,8 [Pd+PyN₂S₂Fc+BF₄]⁺.

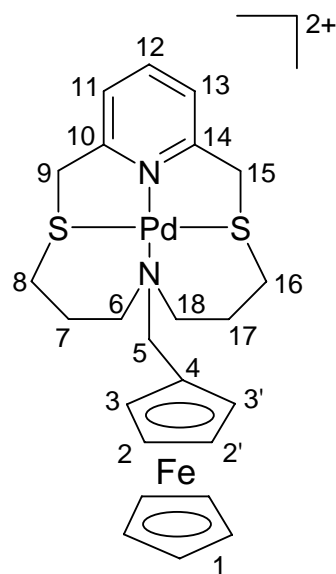


Figura X.7. Catió [Pd(PyN₂S₂Fc)]²⁺ amb la numeració emprada per a l'assignació.

ANNEX

PUBLICACIONS DE TESI

ARTICLE 1

“Color Tuning of a Nickel Complex with a Novel N₂S₂ Pyridine-Containing Macrocyclic Ligand” Tamayo, A.; Casabó, J.; Escriche, Ll.; Lodeiro, C.; Covelo, B.; Brondino, C. D.; Kivekäs, R.; Sillampää, R. *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 1140-1149.

ARTICLE 2

“New Fluorescence PET Systems Based on N₂S₂ Pyridine-Anthracene-Containing Macrocyclic Ligands. Spectrophotometric, Spectrofluorimetric, and Metal Ion Binding Studies” Tamayo, A.; Lodeiro, C.; Escriche, Ll.; Casabó, J.; Covelo, B.; González, P. *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 8105-8115.

ARTICLE 3

“Synthesis, Complexation and Spectrofluorometric Studies of a New NS_3 Anthracene-Containing Macrocyclic Ligand” Tamayo, A.; Escriche, Ll.; Casabó, J.; Covelo, B.; Lodeiro, C. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, *15*, 2997-3004.

ARTICLE 4

“Structural and Magnetic Properties of a Complete Halide Series of Ni(II) Complexes with a Pyridine-Containing 14-Membered Macrocycle” Tamayo, A.; Escriche, Ll.; Lodeiro, C.; Ribas-Ariño, J.; Ribas, J.; Covelo, B.; Casabó, J. *Inorg. Chem.* (publicat *on line* el 15 d’Agost de **2006**).