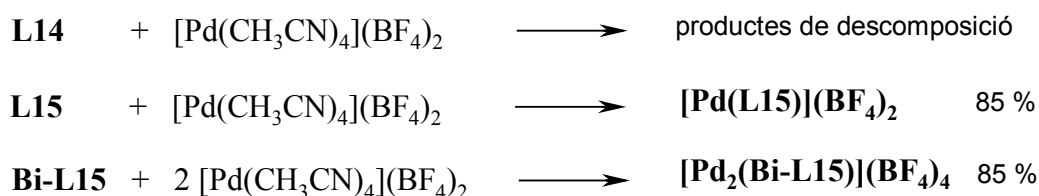


## 4 Macrocicles ferrocènics N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>: L14, L15 i Bi-L15

### 4.1 Complexos de Pd(II)

La síntesi dels complexos es va realitzar mitjançant la barreja d'una solució de  $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_4](\text{BF}_4)_2$  en  $\text{CH}_3\text{CN}$  i una segona dissolució del lligand en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Amb els lligands **L14** i **L15** es va emprar una relació molar metall lligand 1:1 i en el cas del lligand bimaicrocíclic **Bi-L15** una relació 2:1 (Esquema III. 8). No es va obtenir el complex de Pd(II) del lligand **L14**. En realitzar la síntesi es va observar l'aparició d'un precipitat de color negre, recuperant-se part del lligand maicrocíclic sense reaccionar. Tampoc es va poder aïllar cap producte de complexació en emprar acetona o nitrometà com a dissolvents de la sal metàl·lica. En el cas dels lligands **L15** i **Bi-L15** els complexos no van precipitar del medi de reacció i va ser necessari evaporar els dissolvents de síntesi i realitzar rentats amb clorur de metilè i èter etílic per poder-los aïllar.



Esquema III. 8. Reaccions d'obtenció dels complexos dels lligands **L14**, **L15** i **Bi-L15**.

Les anàlisis elementals dels complexos  $[\text{Pd}(\mathbf{L15})](\text{BF}_4)_2$  i  $[\text{Pd}_2(\mathbf{Bi-L15})](\text{BF}_4)_4$  confirmen les estequiometries proposades. Els complexos es van obtenir com a sòlids de color taronja fosc molt solubles en acetona, acetonitril i nitrometà. Els rendiments de síntesi d'aquests complexos són superiors a l'obtingut en la síntesi del complex  $[\text{Pd}(\mathbf{L2})](\text{BF}_4)_2$ .

Les mesures de conductivitat molar en acetonitril mostren valors de 291  $\mu\text{S}$  i 522  $\mu\text{S}$  que indiquen que el complex  $[\text{Pd}(\mathbf{L15})](\text{BF}_4)_2$  és un electròlit 2:1 (teòrics, 220-300  $\mu\text{S}$ ) i que el complex  $[\text{Pd}_2(\mathbf{Bi-L15})](\text{BF}_4)_4$  és un electròlit 4:1 (teòrics, 500  $\mu\text{S}$ ).<sup>4</sup> Els espectres d'infraroig són molt semblants en ambdós complexos, podent-se observar les bandes del lligand lleugerament modificades i una banda molt intensa situada entre 1100  $\text{cm}^{-1}$  i 1000  $\text{cm}^{-1}$  corresponent als anions tetrafluoroborat.<sup>5</sup> El complex  $[\text{Pd}_2(\mathbf{Bi-L15})](\text{BF}_4)_4$  també va ser estudiat per espectroscòpia de masses (ESI(+)-IT) emprant acetonitril com a dissolvent. El pic base de l'espectre correspon al catió  $[\mathbf{M}(\text{BF}_4)]^+$  (1304.1  $m/z$ ) fet que indica la formació del complex.

Les experiències de RMN dels complexos es van realitzar en acetonitril deuterat. Els espectres  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  RMN presenten entre 70 ppm i 20 ppm sis senyals corresponents als carbonis de l'anell maicrocíclic i al carboni metilènic pont  $\text{Cp-CH}_2\text{-N}$ , fet que denota la simetria dels complexos

sintetitzats i la formació d'un únic estereoisòmer simètric. Tots els carbonis apareixen en posicions significativament diferents respecte el lligand lliure fet que indica la coordinació simultània de tots els àtoms donadors al catió Pd(II) (Figura III. 20).

L'assignació dels senyals observats en els espectres de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  RMN i  $^1\text{H}$  RMN es va realitzar per comparació amb els espectres de RMN dels complexos de Pd(II) sintetitzats en el present treball i gràcies a experiències bidimensionals COSY i HMQC.

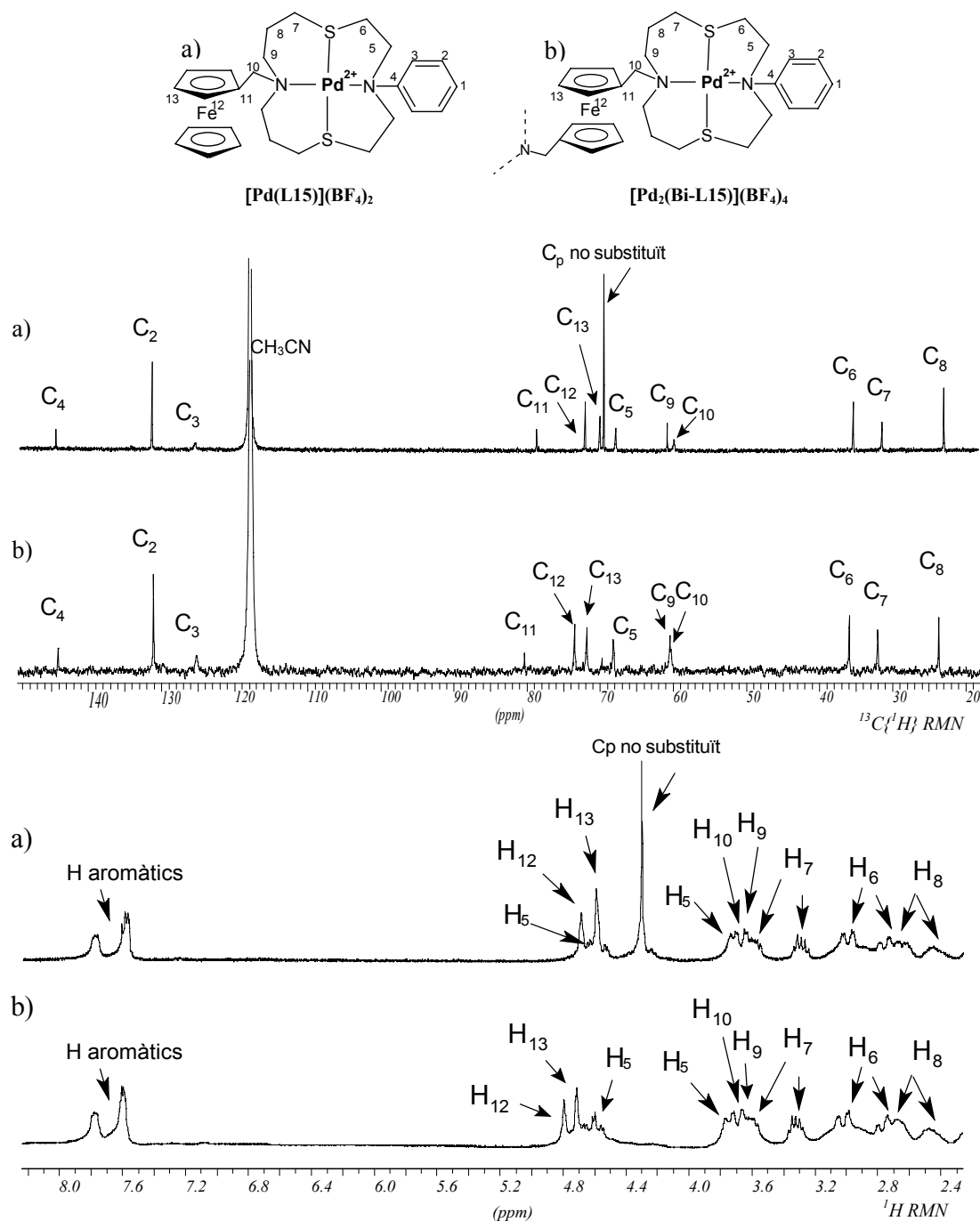


Figura III. 20. Espectres de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  RMN i  $^1\text{H}$  RMN dels complexos  $[\text{Pd}(\text{L15})](\text{BF}_4)_2$  i  $[\text{Pd}_2(\text{Bi-L15})](\text{BF}_4)_4$  realitzats en acetonitril.

Els espectres d'ambdós complexos són pràcticament idèntics i únicament mostren diferències en els senyals corresponents al grup ferrocè. El complex  $[\text{Pd}(\text{L15})](\text{BF}_4)_2$  presenta els senyals corresponents al grup ciclopentadienil no substituït del ferrocè mentre que en el complex  $[\text{Pd}_2(\text{Bi-L15})](\text{BF}_4)$  aquests senyals no apareixen.

L'augment de la rigidesa del macrocicle coordinat fa que els hidrògens de cada grup metilènic de l'anell no siguin magnèticament equivalents observant-se per tant molts més senyals de protó que en els espectres dels lligands lliures. Únicament els hidrògens metilènics situats en la posició  $\text{H}_9$  són isocrons.

Malauradament, tot i els múltiples intents de cristal·lització realitzats, en cap cas es van obtenir monocristalls prou bons com per a realitzar un estudi per difracció de raigs X.

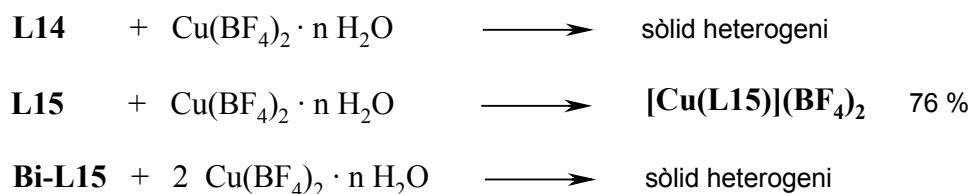
## 4.2 Complexos de Ni(II)

Únicament s'ha assajat la reactivitat dels lligands **L14** i **L15**. No s'ha realitzat l'estudi de complexació del lligand bimaçrocíclic ja que se'n disposava de poca quantitat i els mals resultats obtinguts en la complexació del lligand **L15** envers Ni(II) feien preveure resultats semblants.

Les reaccions es van realitzar de la mateixa manera que en el cas dels lligands **L1** i **L2**, emprant com a sals de Ni(II),  $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ni}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  i  $\text{Ni}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ . En cap cas es van poder caracteritzar els productes obtinguts degut a la seva naturalesa heterogènia.

## 4.3 Complexos de Cu(II)

La síntesi es basa en l'addició del lligand dissolt en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  sobre una dissolució de  $\text{Cu}(\text{BF}_4)_2 \cdot n \text{H}_2\text{O}$  (20-22% en Cu) en etanol absolut. Les reaccions es van realitzar emprant relacions metall-lligand 1:1 amb els lligands **L4** i **L15** i 2:1 amb el lligand bimaçrocíclic (Esquema III. 9). En tots els assaigs realitzats la solució esdevenia de color verd fosc després de l'addició del lligand, però en cap cas s'observava la formació de precipitats. Els productes de complexació es van aïllar per evaporació dels dissolvents de síntesi i posteriors rentats amb clorur de metilè i èter etílic.



Esquema III. 9. Reaccions de complexació assajades.

En el cas lligands **L14** i **Bi-L15** es van obtenir sòlids heterogenis de color blanc-verdós de difícil caracterització. En repetir la síntesi dels complexos d'aquests lligands emprant  $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  es van obtenir els mateixos resultats.

Únicament el producte de complexació del lligand **L15** va respondre a l'estequiometria esperada pel complex  $[\text{Cu}(\text{L15})](\text{BF}_4)_2$ . Aquest es va aïllar com a sòlid de color verd poc soluble en els dissolvents habituals. La màxima solubilitat s'assoleix en acetonitril però, amb el temps, la solució esdevé de color groc degut a la reducció del Cu(II) a Cu(I). Degut als problemes de solubilitat no es van poder realitzar les mesures de conductivitat ni l'estudi per espectrometria UV-VIS del complex.

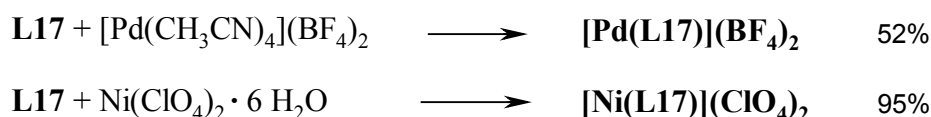
L'obtenció del complex es va confirmar per espectroscòpia de masses ESI(+)-IT ja que es va poder observar el senyal majoritari corresponent al catió  $[\text{Cu}(\text{L15})]^+$  (571.2 m/z). La reducció del Cu(II) a Cu(I) en enregistrar espectres de masses ESI(+)-IT és un fenomen recentment estudiat per L. Gianell i col. en una extensa família de complexos de Cu(II) de lligands tetradentats, i s'atribueix a transferències de càrrega entre el metall complexat i molècules de dissolvent en la fase gasosa.<sup>31</sup>

Les dades de les que es disposa no permeten realitzar una assignació estructural per aquest compost. A més, la reacció no és reproduïble del tot i en molt casos el producte aïllat no mostra anàlisis elementals coincidents amb l'estequiometria esperada. Aquest fet denota que l'obtenció d'aquest complex encara s'ha d'optimitzar.

## 5 Macrocycle ferrocènic L17

### 5.1 Complexos de Pd(II) i de Ni(II)

Els complexos es van sintetitzar per addició de solucions del lligand **L17** en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> sobre solucions de [Pd(CH<sub>3</sub>CN)<sub>4</sub>](BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> i Ni(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O en acetonitril en relació molar 1:1. A l'Esquema III. 10 es mostren les reaccions realitzades així com els rendiments de síntesi obtinguts. En cap cas els complexos van precipitar en el si de la reacció. El complex de Ni(II) es va aïllar després d'evaporar els dissolvents de síntesi i realitzar rentats amb clorur de metilè i èter etílic. El complex de Pd(II) es va aïllar per extracció amb clorur de metilè aprofitant la seva elevada solubilitat en aquest dissolvent. Les anàlisis elementals responen a les estequiometries indicades. Es va assajar la síntesi del complex de Ni(II) emprant acetona en lloc d'acetonitril i es van obtenir els mateixos resultats.



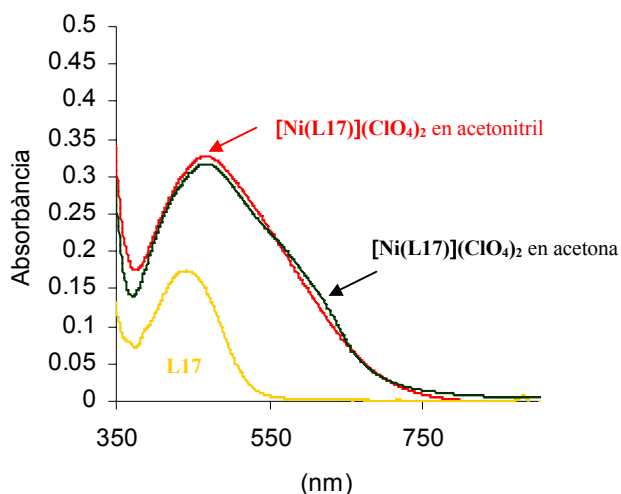
Esquema III. 10. Reaccions d'obtenció del complexos del lligand **L17**.

El complex [Pd(**L17**)](BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> és un sòlid taronja fosc mentre que el complex [Ni(**L17**)](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> és un sòlid de color vermell fosc. Ambdós complexos són solubles en acetonitril, acetona, nitrometà i metanol calent. El complex de Pd(II) també ho és en clorur de metilè. Els complexos [Pd(**L17**)](BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> i [Ni(**L17**)](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> mostren conductivitats molars de 264 μS i 233 μS respectivament, fet que indica que es tracten d'electròlits 2:1 (teòrics, 220-300 μS).<sup>4</sup> Els espectres d'infraroig mostren les bandes característiques del lligand macrocíclic lleugerament desplaçades i bandes amples i intenses corresponents als anions BF<sub>4</sub><sup>-</sup> i ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>.<sup>5</sup>

És important destacar que la presència del grup fosfina en el lligand **L17** és determinant en l'obtenció del complex de Ni(II), ja que amb el lligand ferrocènic corresponent d'entorn N2S2 (**L15**) no es va poder aïllar cap producte de complexació caracteritzable. Aquesta major capacitat complexant dels fosfamacrocicles envers el Ni(II) ja havia estat observada en el cas dels lligands **L4** i **L2**.

El Gràfic III. 4 mostra els espectres UV-VIS del complex [Ni(**L17**)](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> i del lligand **L17**. L'espectre del lligand, enregistrat en una barreja CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>CN 1:1, presenta una banda a 450 nm (ε = 171 mol<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>) corresponent al grup cromòfor ferrocè.<sup>32</sup> L'espectre electrònic del complex, enregistrat en acetonitril, mostra una banda ampla a 472 nm (ε = 326 l·mol<sup>-1</sup>·cm<sup>-1</sup>) formada per la combinació de les transicions d-d del Ni(II) i el grup ferrocè. La posició del màxim de la banda s'ajusta a l'esperat per un entorn planoquadrat del Ni(II).<sup>27,28,29</sup> Es pot descartar una interacció entre

l'acetonitril emprat com a dissolvent en les mesures i el complex, ja que en enregistrar l'espectre electrònic en acetona aquest resulta ser pràcticament idèntic (Gràfic III. 4).



Gràfic III. 4. Espectres UV-VIS del lligand **L17** i del seu complex de Ni(II) en acetonitril i acetona.

El caràcter diamagnètic del complex de Ni(II), característic d'un entorn planoquadrat,<sup>16,27,28</sup> va permetre l'estudi per RMN en dissolució d'acetonitril deuterat.

Els espectres de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  RMN mostren un únic senyal a 24.13 ppm en el complex **[Pd(L17)](BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub>** i a 9.72 ppm en el complex **[Ni(L17)](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>**. Els desplaçaments observats són inferiors als dels complexos dels lligands fosfamacro-cíclics **L4** i **L5**, tal i com és d'esperar ja que en aquest cas el fòsfor forma part d'un anell quelat de sis membres.<sup>29,33</sup>

Els espectres de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  RMN d'ambdós complexos són pràcticament idèntics. El fet que s'observin tants pocs senyals confirma l'existència d'una pla de simetria que bisecta els complexos i que passa pels àtoms de nitrogen, fòsfor i pel catió metàl·lic. A la Figura III. 21 es mostren aquests espectres i les assignacions realitzades. Els carbonis  $C_{10}$  i  $C_9$  són els únics que presenten acoblament amb l'àtom de fòsfor, amb constants d'acoblament de 20 i 30 Hz respectivament. Les majors diferències en els espectres s'observen en els senyals corresponents al grup ferrocè. En el cas del complex de Pd(II), els senyals apareixen superposats mentre que en el complex de Ni(II) es poden diferenciar perfectament.

Els espectres de  $^1\text{H}$  RMN (Figura III. 21) es van poder assignar gràcies a correlacions bidimensionals COSY i HMQC. A l'espectre HMQC s'aprecia com cada carboni de l'anell macrocíclic presenta dos pics creuats, fet que indica que els hidrògens de cada grup metilènic són magnèticament diferents. La simplicitat dels espectres de  $^1\text{H}$  RMN enregistrats és una mostra de la rigidesa dels complexos sintetitzats, fet que sembla indicar l'existència d'un únic estereoisòmer en solució.

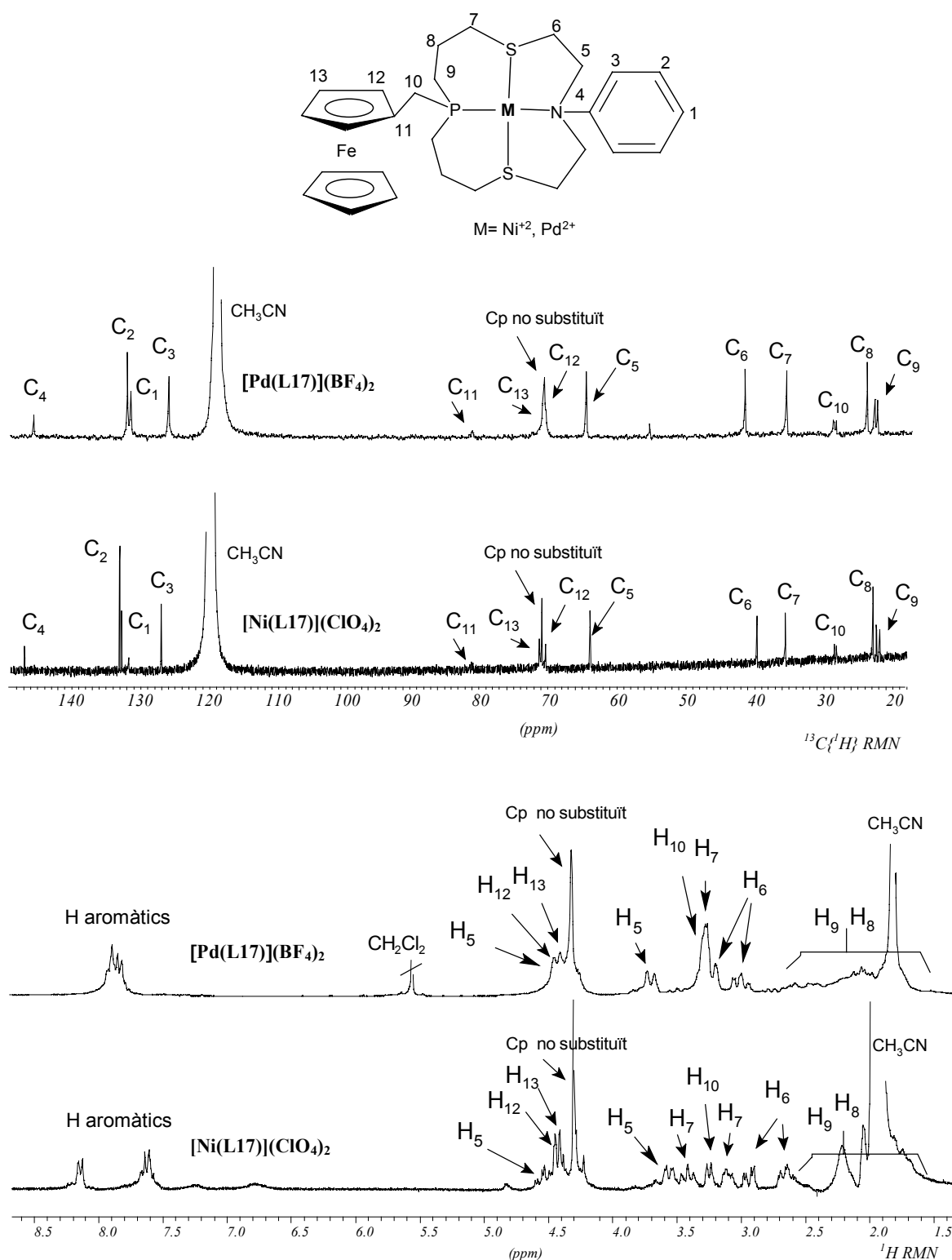


Figura III. 21. Espectres de  $^{13}C\{^1H\}$  RMN i  $^1H$  RMN dels complexos  $[Ni(L17)](ClO_4)_2$  i  $[Pd(L17)](BF_4)_2$  enregistrats en  $CD_3CN$ .

S'ha resolt l'estructura cristal·lina dels complexos després d'obtenir monocristalls per difusió lenta d'èter etílic en solucions concentrades del complex  $[Pd(L17)](BF_4)_2$  en acetona i del complex  $[Ni(L17)](ClO_4)_2$  en una barreja  $CHCl_3-CH_3CN$  1:1. La resolució d'aquestes estructures va permetre

comprovar que les suposicions estructurals realitzades eren correctes, i que en ambdós casos la reacció de complexació produïa únicament l'estereoisòmer **1**(++++).

El complex  $[\text{Pd}(\text{L17})](\text{BF}_4)_2$  cristal·litza amb una molècula d'acetona mentre que el complex  $[\text{Ni}(\text{L17})](\text{ClO}_4)_2$  ho fa amb una molècula de cloroform. A la Taula III. 11 es mostren els paràmetres més importants de les estructures cristal·lines resoltes. En ambdós casos es disposa de les dades estructurals definitives corresponents a les estructures refinades.

	$[\text{Ni}(\text{L17})](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{CHCl}_3$	$[\text{Pd}(\text{L17})](\text{BF}_4)_2 \cdot \text{CH}_3\text{COCH}_3$
<b>fórmula química</b>	$\text{C}_{28}\text{H}_{37}\text{Cl}_5\text{FeNNiPO}_8\text{S}_2$	$\text{C}_{30}\text{H}_{42}\text{B}_2\text{F}_8\text{FeNPPdOS}_2$
<b>pes molecular, g/mol</b>	902.49	863.64
<b>T(K)</b>	173(2)	173(2)
<b><math>\lambda</math> (Å)</b>	0.71073	0.71073
<b>sistema cristal·lí</b>	Monoclínic,	Triclínic
<b>Grup espacial</b>	$P_{21/c}$	P-1
<b>a, Å</b>	16.5998(2)	12.4272(2)
<b>b, Å</b>	9.50850(10)	12.8400 (2)
<b>c, Å</b>	22.7476(3)	12.9154(10)
<b>a, deg</b>	90.00	116.531(10)
<b>b, deg</b>	102.1330(10)	99.548 (10)
<b><math>\gamma</math>, deg</b>	90.00	102.029(10)
<b>V, Å<sup>3</sup></b>	3510.26(7)	1722.56(5)
<b><math>\rho_{\text{calc}}</math>, g/cm<sup>3</sup></b>	1.708	1.665
<b>Z</b>	4	2
<b>mida del cristall, mm</b>	0.28 x 0.26 x 0.16	0.30 x 0.28 x 0.22
<b>R1 [I &gt; 2sigma(I)]</b>	0.0391	0.0390
<b>wR2 [I &gt; 2sigma(I)]</b>	0.0777	0.0921

Taula III. 11. Paràmetres més representatius de les estructures cristal·lines resoltes

A la Figura III. 22 es mostra la distribució dels àtoms del catió  $[\text{Pd}(\text{L17})]^{2+}$  a l'espai.

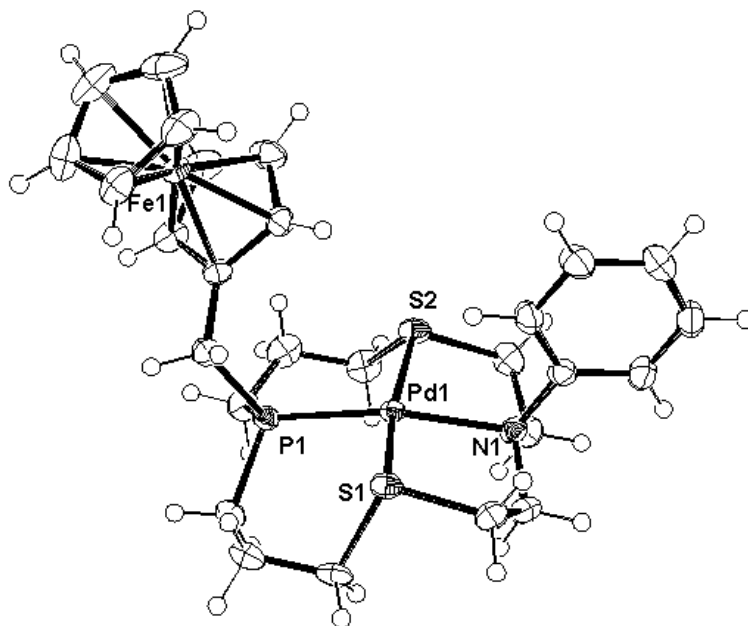


Figura III. 22. Representació ORTEP de l'estructura cristal·lina del catió  $[\text{Pd}(\text{L17})]^{2+}$ .



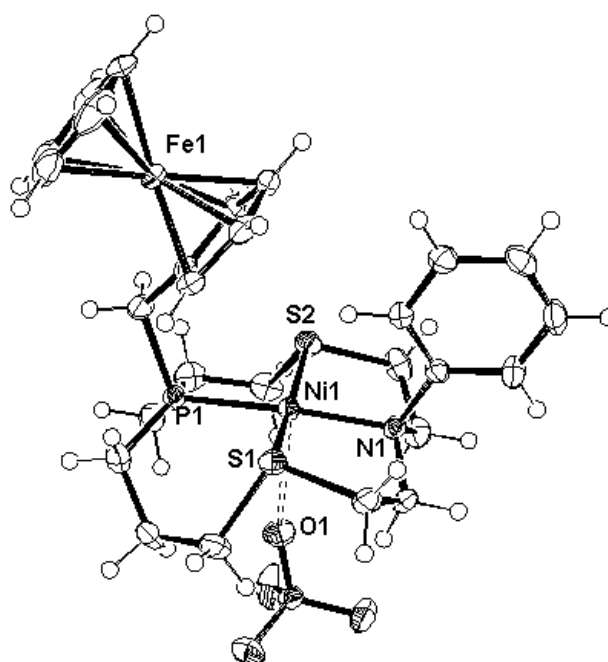
L'àtom de Pd(II) presenta un entorn planoquadrat distorsionat tetraèdricament unit als quatre heteroàtoms de l'anell macrocíclic. A la Taula III. 12 es mostren els angles i les distàncies d'enllaç de l'entorn de coordinació. Les distàncies Pd-S, Pd-N i Pd-P són properes a les que podem trobar a la bibliografia per complexos amb entorns de coordinació similars<sup>24,25</sup> i a les trobades en els complexos [Pd(L4)](BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> i [Pd(L2)](BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> sintetitzats en aquest treball.

Distàncies (Å)	Pd1- N1	2.146(3)
	Pd1- P1	2.256(10)
	Pd1- S2	2.298(10)
	Pd1-S1	2.295(10)
Angles (°)	N1-Pd1-P1	166.04(4)
	N1-Pd1-S2	86.00(4)
	N1-Pd1-S1	87.44(4)
	P1-Pd1-S2	95.82(4)
	P1-Pd1-S1	92.54(4)
	S2-Pd1-S1	169.46(4)

Taula III. 12

Els anells quelats de sis membres formats pels àtoms P-C-C-C-S-Pd adopten conformacions cadira mentre que els anells de cinc membres formats pels àtoms PhN-C-C-S-Pd adopten conformacions en *gauche*. Tal i com s'havia observat en el complex [Pd(L4)](BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> els angles S-Pd-P dels anells quelats de sis membres són més grans que els angles S-Pd-N dels anells quelats de cinc.

Pel que fa al complex de Ni(II), a la Figura III. 23 es mostra la disposició espacial del catió [Ni(L17)]<sup>2+</sup>.


 Figura III. 23. Representació ORTEP de l'estructura cristal·lina del catió [Ni(L17)]<sup>2+</sup>.

L'estructura cristal·lina d'aquest complex consisteix en el catió  $[\text{Ni}(\text{L17})]^{2+}$ , una molècula de cloroform com a dissolvent de cristal·lització i anions perclorat, un dels quals interacciona axialment amb el catió metàl·lic.

La geometria al voltant del catió Ni(II) és planoquadrada lleugerament distorsionada tetraèdricament. A la Taula III. 13 es mostren els angles i les distàncies d'enllaç de l'entorn de coordinació del Ni(II). La planaritat presentada pel Ni(II) és més elevada que en el complex anterior ja que els angles S-Ni-S i N-Ni-P són més propers als  $180^\circ$ . Les distàncies Ni-P, Ni-N, Ni-S són similars a les que podem trobar a la bibliografia en complexos de Ni(II) planoquadrats (Ni-P=2.179 Å,<sup>29</sup> Ni-N=1.964 Å,<sup>13</sup> Ni-S=2.158 Å<sup>29</sup>).

Distàncies (Å)	Ni1- N1	2.001(2)
	Ni1- P1	2.167(8)
	Ni1- S2	2.176(7)
	Ni1-S1	2.164(7)
Angles (°)	N1-Ni1-P1	174.90(6)
	N1-Ni1-S2	89.71(6)
	N1-Ni1-S1	89.17(6)
	P1-Ni1-S2	90.60(3)
	P1-Ni1-S1	91.38(3)
	S2-Ni1-S1	170.17 (3)

Taula III. 13

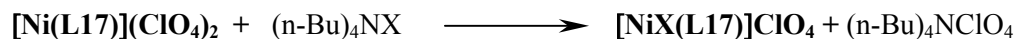
El contacte axial que es produeix entre el centre metàl·lic i l'oxigen d'un dels anions perclorat presenta una distància Ni-O de 2.762 Å. Aquesta distància és superior a la distància mitjana Ni-O de 2.273 Å que trobem en complexos de Ni(II) on sí que hi ha una interacció covalent amb els anions perclorat<sup>12,34</sup> i, per tant, podem considerar que la interacció que es produeix és únicament de caràcter electrostàtic. Les mesures de conductivitat del complex en solució denoten que es tracta d'un electròlit 2:1, fet que prova que la interacció entre l'anió i el centre metàl·lic és feble i que en dissolució no es manté.

Pel que fa a les conformacions dels quatre anells quelats és interessant comentar que un dels anells P-C-C-C-S-Ni adopta una conformació de nau distorsionada mentre que l'altre ho fa en forma de cadira. Els anells quelats de cinc membres adopten l'habitual conformació en *gauche* presentada en la resta d'estructures cristal·lines.

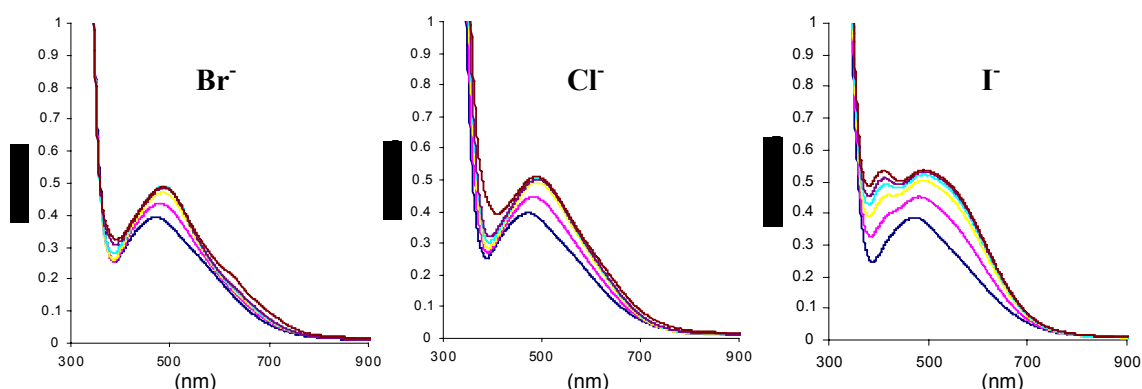
Pel que fa al grup ferrocè, aquest se situa lleugerament encarat cap el catió Ni(II) fet que no descarta una possible interacció a llarga distància entre el grup ciclopentadienil i el centre metàl·lic.

### 5.1.1 Reactivitat del complex $[\text{Ni}(\text{L17})](\text{ClO}_4)_2$

Un cop caracteritzat el complex de Ni(II) es va estudiar la seva reactivitat envers els halurs. El seguiment de la reacció es va realitzar per espectroscòpia UV-VIS.



En els espectres enregistrats (Gràfic III. 5) s'observa que a mesura que s'afegeixen quantitats creixents de solucions concentrades de les sals  $(\text{n-Bu})_4\text{NCl}$ ,  $(\text{n-Bu})_4\text{NBr}$  i  $(\text{n-Bu})_4\text{NI}$  (0.25, 0.5, 0.75, 1 i 2 equivalents), la banda situada a 472 nm del complex planoquadrat  $[\text{Ni}(\text{L17})](\text{ClO}_4)_2$  augmenta d'intensitat i esdevé menys energètica. En tots els casos aquestes variacions es produeixen fins arribar a una relació complex-halur de 1:1. No es formen espècies de Ni(II) octaèdriques després d'afegir excés de sal d'halur ja que no s'observen bandes per sobre de 800 nm.<sup>16</sup>



Gràfic III. 5. Reactivitat del complex  $[\text{Ni}(\text{L17})](\text{ClO}_4)_2$  en presència de 0 (—), 0.25 (—), 0.5 (—), 0.75 (—), 1 (—) i 2 (—) equivalents d'halur. Mesures realitzades en acetonitril.

A la Taula III. 14 s'indiquen la posició i l' $\epsilon$  de les bandes de les transicions d-d del Ni(II) observades després d'afegir un equivalent d'halur.

Complex	$\lambda(\text{nm}), \epsilon (\text{l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1})$
$[\text{NiCl}(\text{L17})]\text{ClO}_4$	490(558)
$[\text{NiBr}(\text{L17})]\text{ClO}_4$	494(598)
$[\text{NiI}(\text{L17})]\text{ClO}_4$	413(511), 507(525)

Taula III. 14

Els espectres UV-VIS no són els esperats per un complex de Ni(II) pentacoordinat. Aquests són molt diferents dels observats en l'estudi de reactivitat del complex  $[\text{Ni}(\text{L4})](\text{ClO}_4)_2$ . En l'estudi realitzat amb aquest complex s'observava la formació de les dues bandes característiques dels complexos pentacoordinats situades a 400 i 650 nm (apartat 3.2.1, pàg. 104 del present capítol) mentre que en aquest cas no s'observa el mateix comportament.

Els complexos  $[\text{NiCl}(\text{L17})]\text{ClO}_4$ ,  $[\text{NiBr}(\text{L17})]\text{ClO}_4$ ,  $[\text{NiI}(\text{L17})]\text{ClO}_4$  es van poder sintetitzar, per addició de  $(n\text{-Bu})_4\text{NCl}$ ,  $(n\text{-Bu})_4\text{NBr}$  i  $(n\text{-Bu})_4\text{NI}$  a solucions de  $[\text{Ni}(\text{L17})](\text{ClO}_4)_2$  en acetonitril. Els complexos es van aïllar com a sòlids microcristal·lins de color porpra intens després d'evaporar el dissolvent de síntesi i recristal·litzar-los amb mescles de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -toluè 1:1. Tots els complexos són solubles en clorur de metilè, cloroform, acetona, nitrometà i acetonitril, donant en tots els casos solucions de color porpra. Els rendiments de síntesi van ser superiors al 50%. Les anàlisis elementals realitzades van confirmar les estequiometries proposades. Les mesures de conductivitat en acetonitril mostren valors de conductivitat situats entre 135  $\mu\text{S}$  i 162  $\mu\text{S}$  que indiquen que els tres complexos sintetitzats són electròlits 1:1 (teòrics, 120-160  $\mu\text{S}$ ). Els espectres UV-VIS van coincidir amb els dels estudis de reactivitat realitzats anteriorment (Taula III. 14).

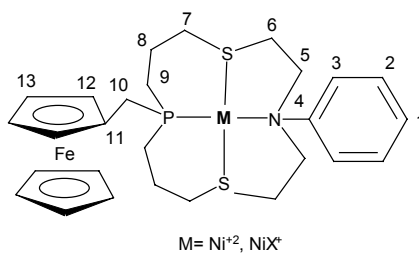
Es van poder estudiar tots els complexos sintetitzats per RMN en dissolució d'acetonitril degut al caràcter diamagnètic presentat per aquests, habitual no només en complexos planoquadrats de Ni(II) sinó també en els pentacoordinats amb sistemes donadors tous.<sup>16,29</sup>

Els espectres de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  RMN dels complexos mostren un únic senyal en forma de singlet. A la Taula III. 15 s'indiquen els desplaçaments en ppm obtinguts per cada complex. Els senyals de  $^{31}\text{P}$  dels complexos de Ni(II) pentacoordinats no difereixen gaire dels del complex de Ni(II) planoquadrat.

Complex	$\delta$ (ppm)
$[\text{NiCl}(\text{L17})]\text{ClO}_4$	11.57
$[\text{NiBr}(\text{L17})]\text{ClO}_4$	11.87
$[\text{NiI}(\text{L17})]\text{ClO}_4$	12.24
$[\text{Ni}(\text{L17})](\text{ClO}_4)_2$	9.72

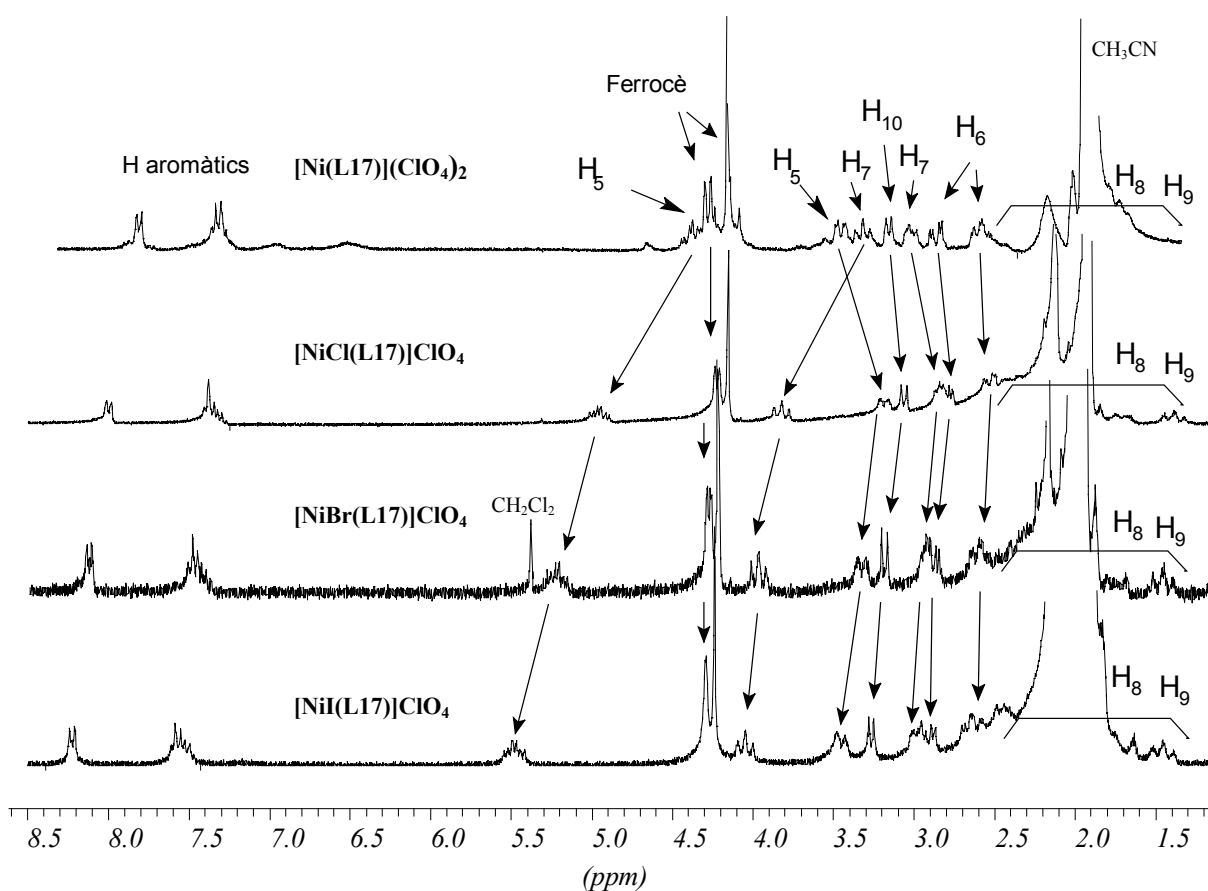
Taula III. 15

Els espectres de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  RMN dels complexos pentacoordinats són pràcticament idèntics i no presenten variacions importants respecte el complex  $[\text{Ni}(\text{L17})](\text{ClO}_4)_2$ . En canvi, els espectres de  $^1\text{H}$  RMN (Figura III. 24) sí que presenten variació dels senyals en cada un dels complexos (Taula III. 16). Les assignacions es van realitzar gràcies a experiències bidimensionals COSY i HMQC i per comparació amb els espectres de RMN del complex  $[\text{Ni}(\text{L17})](\text{ClO}_4)_2$ . No és possible l'assignació dels protons  $H_8$  i  $H_9$  ja que apareixen juntament amb el senyal del dissolvent.



Complex	H <sub>aromàtics</sub>	H <sub>5</sub>	H <sub>6</sub>	H <sub>7</sub>	H <sub>8</sub>	H <sub>9</sub>	H <sub>10</sub>	H <sub>12</sub>	H <sub>13</sub>	H <sub>Cp</sub>
[Ni(L17)](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	8.00-7.50	4.55 (m) 3.60 (m)	2.98 (dd) 2.66 (m)	3.43 (m) 3.10 (m)	2.70-1.50		3.27 (d)	4.47(m)	4.28(m)	4.32 (s)
[NiCl(L17)]ClO <sub>4</sub>	8.30-7.40	5.11 (m) 3.27 (m)	2.89 (m) 2.57 (m)	3.94 (m) 2.91 (m)	2.70-1.50		3.21 (d)	4.34(m)	4.36(m)	4.27(s)
[NiBr(L17)]ClO <sub>4</sub>	8.30-7.40	5.30 (m) 3.37 (m)	2.93 (m) 2.60 (m)	4.03 (m) 2.95 (m)	2.70-1.50		3.24 (d)	4.36(m)	4.38(m)	4.29(s)
[NiI(L17)]ClO <sub>4</sub>	8.30-7.40	5.53 (m) 3.51 (m)	2.99 (m) 2.70 (m)	4.11 (m) 3.01 (m)	2.70-1.50		3.32 (d)	4.35 (m)		4.30(s)

Taula III. 16


 Figura III. 24. Espectres <sup>1</sup>H RMN dels complexos [Ni(L17)](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, [NiCl(L17)]ClO<sub>4</sub>, [NiBr(L17)]ClO<sub>4</sub>, [NiI(L17)]ClO<sub>4</sub> enregistrats en acetonitril deuterat. Les fletxes indiquen l'evolució dels senyals mostrats pel complex [Ni(L17)](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.

Gràcies a aquest estudi podem observar com únicament un dels protons  $H_5$  i  $H_7$  del complex planoquadrat es desplaça cap a camps més baixos en presència d'halur i que la magnitud d'aquesta variació (Taula III. 17) sembla ser funció del tipus d'halur introduït. Els protons  $H_6$ , contràriament als anteriors, es comporten de forma totalment diferent, presentant en tots els espectres pràcticament els mateixos desplaçaments.

Complex	$\Delta\delta$ ( $H_5$ complex - $H_5$ [Ni(L17)]( $ClO_4$ ) <sub>2</sub> )	$\Delta\delta$ ( $H_7$ complex - $H_7$ [Ni(L17)]( $ClO_4$ ) <sub>2</sub> )
[NiCl(L17)]ClO <sub>4</sub>	0.56	0.51
[NiBr(L17)]ClO <sub>4</sub>	0.75	0.60
[NiI(L17)]ClO <sub>4</sub>	0.98	0.68

Taula III. 17. Variació dels desplaçaments dels protons  $H_5$  i  $H_7$ .

La resolució de les estructures cristal·lines dels complexos [NiBr(L17)]ClO<sub>4</sub> i [NiI(L17)]ClO<sub>4</sub> va permetre explicar la causa d'aquest comportament diferenciat entre els protons  $H_5$  i  $H_7$  i els protons  $H_6$ . També va permetre esbrinar per què els espectres UV-VIS d'aquests complexos no presentaven les bandes habituals dels complexos de Ni(II) pentacoordinats.

El monocristalls necessaris es van obtenir per difusió d'èter etílic sobre una dissolució concentrada dels complexos en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.

L'estructura cristal·lina del complex [NiBr(L17)]ClO<sub>4</sub> consisteix en un catió [NiBr(L17)]<sup>+</sup>, un anió ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> i una molècula d'aigua de cristal·lització. A la Taula III. 18 es mostren els paràmetres estructurals i a la Figura III. 25 es mostra la geometria molecular del catió [NiBr(L17)]<sup>+</sup>.

[NiBr(L17)]ClO <sub>4</sub> · 1 H <sub>2</sub> O	
fórmula química	C <sub>27</sub> H <sub>38</sub> BrClFeNNiO <sub>5</sub> PS <sub>2</sub>
pes molecular, g/mol	781.59
T(K)	173 (2)
$\lambda$ (Å)	0.71073
sistema cristal·lí	Monoclínic
Grup espacial	C2
a, Å	17.8907(5)
b, Å	10.7310(4)
c, Å	17.7475(5)
a, deg	90
b, deg	-
$\gamma$ , deg	90
V, Å <sup>3</sup>	3055.77(17)
$\rho_{\text{calc}}$ g/cm <sup>3</sup>	1.699
Z	4
mida del cristall, mm	0.20 x 0.14 x 0.12
R1 [I > 2sigma(I)]	0.0393
wR2 [I > 2sigma(I)]	0.0800

Taula III. 18

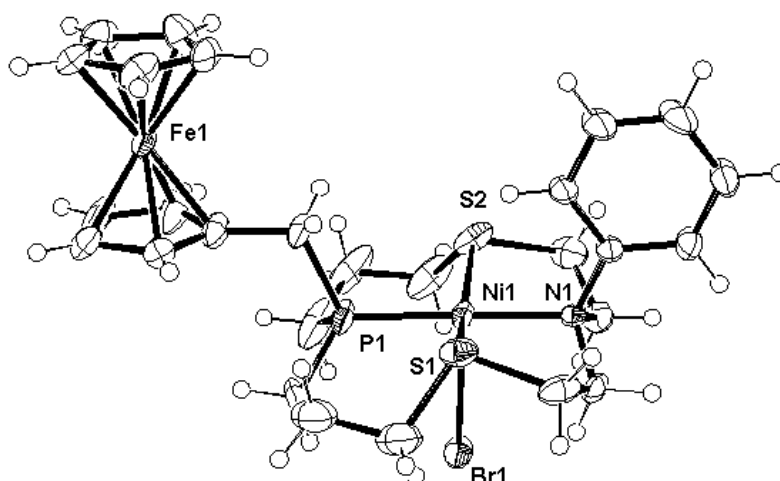


Figura III. 25. Representació ORTEP de l'estructura cristal·lina del catió  $[\text{Ni}(\text{Br})(\text{L17})]^+$ .

També ha estat possible resoldre parcialment l'estructura cristal·lina del complex  $[\text{NiI}(\text{L17})]\text{ClO}_4$ , però la mala qualitat dels cristalls obtinguts no ha permès el seu refinament. Tot i això, la posició dels àtoms més pesants (Ni, I, S i Fe) es pot considerar força acurada.

A la següent Figura III. 26 es mostra la disposició espacial dels àtoms del catió  $[\text{NiI}(\text{L17})]^+$ .

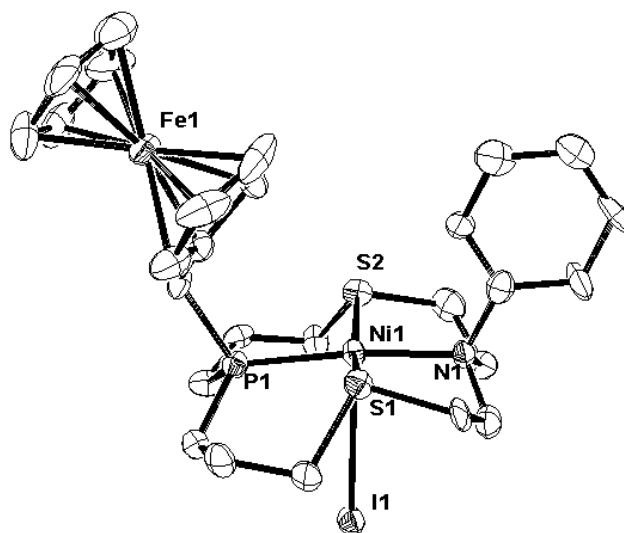


Figura III. 26. Representació ORTEP de l'estructura cristal·lina del catió  $[\text{NiI}(\text{L17})]^+$ .

En ambdós complexos el catió Ni(II) presenta un entorn de piràmide de base quadrada amb la posició axial ocupada per l'halur. L'aníó se situa en la posició axial menys impedida, de manera semblant a com se situava un dels anions perclorat en el cas del complex  $[\text{Ni}(\text{L17})](\text{ClO}_4)_2$ .

A la Taula III. 19 es comparen les distàncies i els angles de l'entorn de coordinació del Ni(II) d'aquests complexos amb els observats en el cas del complex  $[\text{Ni}(\text{L17})](\text{ClO}_4)_2$ .

		$[\text{NiBr}(\text{L17})]\text{ClO}_4$	$[\text{Ni}(\text{L17})]\text{ClO}_4$	$[\text{Ni}(\text{L17})](\text{ClO}_4)_2$
Distàncies (Å)	Ni1-N1	1.985(5)	1.991	<b>2.001(2)</b>
	Ni1-P1	2.165(18)	2.187	<b>2.167(8)</b>
	Ni1-S2	2.175(17)	2.180	<b>2.176(7)</b>
	Ni1-S1	2.177(17)	2.181	<b>2.164(7)</b>
Angles (°)	N1-Ni1-P1	178.41(13)	173.11	<b>174.90(6)</b>
	N1-Ni1-S2	88.28(14)	89.04	<b>89.71(6)</b>
	P1-Ni1-S2	91.85(8)	91.86	<b>90.60(3)</b>
	N1-Ni1-S1	87.56(14)	87.32	<b>89.17(6)</b>
	P1-Ni1-S1	92.96(7)	93.86	<b>91.38(3)</b>
	S2-Ni1-S1	155.94(6)	162.02	<b>170.17(3)</b>

Taula III. 19

Les distàncies Ni-N, Ni-S i Ni-P dels complexos pentacoordinats no difereixen gaire de les observades en el complex  $[\text{Ni}(\text{L17})](\text{ClO}_4)_2$ . Si es comparen els angles d'enllaç es pot veure com les diferències més importants s'observen en l'angle S2-Ni1-S1. En el complex planoquadrat aquest angle té un valor de  $170.17(3)^\circ$ , mentre que en els complexos pentacoordinats es tanca lleugerament com a conseqüència de la presència de l'halur. L'angle N1-Ni1-P1 és semblant en tots els complexos, fet que indica que aquest es troba molt més fixat per l'anell macrocíclic i que no és sensible a les variacions de l'entorn de coordinació del Ni(II).

En el complex  $[\text{NiBr}(\text{L17})]\text{ClO}_4$  l'anió bromur es troba a  $2.877(8)$  Å del centre metàl·lic. Una distància molt elevada, superior en  $0.53$  Å, a la suma dels radis covalents dels dos àtoms ( $2.35$  Å). La distància mitjana de l'enllaç Ni-Br és de  $2.46$  Å.<sup>12</sup> A la bibliografia es pot trobar un exemple d'un complex de Ni(II) amb una distància Ni-Br de  $2.947$  Å<sup>28</sup> però en aquest treball no es busca una explicació al motiu d'aquest valor tant elevat. En el cas del complex  $[\text{Ni}(\text{I})(\text{L17})]\text{ClO}_4$  la distància de l'halur amb el centre metàl·lic és encara molt més gran. La distància Ni-I és de  $3.471$  Å,  $0.93$  Å superior a la suma dels radis covalents dels dos àtoms ( $2.54$  Å). La distància mitjana Ni-I que es troba a la bibliografia és de  $2.66$  Å. No existeixen precedents de complexos similars amb distàncies Ni-I tan grans. Únicament les estructures cristal·lines amb àtoms de iodur pont entre dos centres Ni(II) presenten distàncies Ni-I elevades i properes als  $3$  Å.<sup>35</sup>

Les distàncies Ni-X són tan elevades que l'entorn de coordinació del Ni(II) pràcticament no es veu afectat per la presència de l'halur i, per tant, els espectres UV-VIS d'aquests complexos no presenten les bandes esperades per a un complex pentacoordinat. Les distàncies Ni-X elevades semblarien indicar *a priori* que no hi ha una interacció covalent entre l'halur i el Ni(II) i que el fet que



els halurs se situïn en aquesta posició en estat sòlid seria degut únicament a interaccions electrostàtiques. Seguint aquesta idea, els complexos s'haurien de comportar en solució com electròlits 2:1, però aquesta suposició es contradiu directament amb les mesures experimentals de conductivitat, que indiquen que són electròlits 1:1, i amb els espectres de RMN, que suggereixen que l'anió es troba vinculat fortament a la resta del complex.

Per tal de donar una explicació a aquest fet, s'ha examinat amb detall l'estructura cristal·lina resolta pel complex  $[\text{NiBr}(\text{L17})]\text{ClO}_4$ , podent observar com sis hidrògens de l'anell macrocíclic es disposen en forma de corona al voltant de l'anió bromur. L'existència d'aquesta corona d'hidrògens al voltant de l'anió és clau per poder donar una explicació a les mesures de conductivitat i d'espectroscòpia electrònica realitzades.

A la Figura III. 27 es pot observar com hidrògens  $H_5$ ,  $H_7$  i  $H_9$  es troben situats molt a prop de l'halur mentre que els hidrògens  $H_6$  i  $H_8$  estan molt allunyats. La distància entre els hidrògens  $H_5$ ,  $H_7$  i  $H_9$  i l'anió bromur és propera a la suma dels radis de Van der Waals d'aquests dos àtoms (3.05 Å).

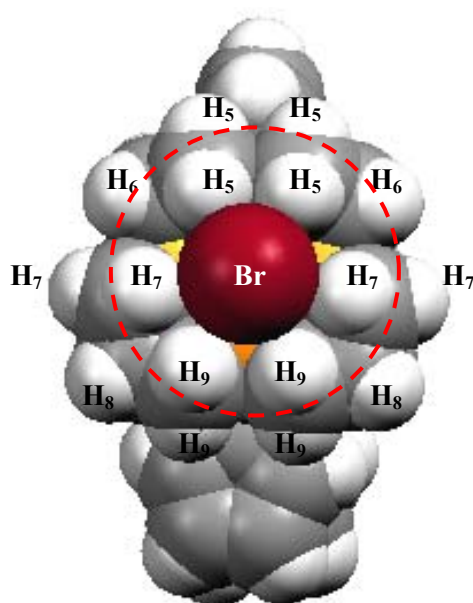


Figura III. 27. Detall de l'estructura cristal·lina del complex  $[\text{NiBr}(\text{L17})]^+$ . Els hidrògens metilènics  $H_5$ ,  $H_7$  i  $H_9$  que es troben pròxims a l'halur formen una corona (---) al voltant d'aquest.

L'existència d'interaccions entre els hidrògens  $H_5$ ,  $H_7$  i  $H_9$  de la corona i l'halur ens permet explicar per què en els espectres de  $^1\text{H}$  RMN els protons  $H_5$  i  $H_7$  es troben influenciats per l'halur i, en canvi els hidrògens  $H_6$ , que es troben allunyats de l'halur, no presenten variacions en els seus desplaçaments. El motiu pel qual aquests hidrògens es desplacen a camps més baixos es pot explicar si es pensa que el caràcter electroatraient dels halurs desapantalla els protons propers.

La disposició dels protons  $H_5$ ,  $H_7$  i  $H_9$  i les interaccions que s'estableixen amb l'halur eviten que aquest s'apropi a l'àtom de Ni(II) amb una distància d'enllaç menor, essent aquest el motiu pel

qual la distància Ni-Br i Ni-I és tan elevada. En el cas del complex  $[\text{Ni}(\text{L17})]\text{ClO}_4$ , com ja s'ha comentat, no es disposa de dades estructurals refinades i per aquest motiu no s'ha pogut calcular la posició dels protons en l'estructura cristal·lina del complex. Tot i això, si ens fixem en la Figura III. 27 és de suposar que els hidrògens situats en les posicions  $H_5$ ,  $H_7$  i  $H_9$  també es disposin en forma de corona al voltant de l'anió iodur, i impedeixin l'aproximació d'aquest al catió metàl·lic.

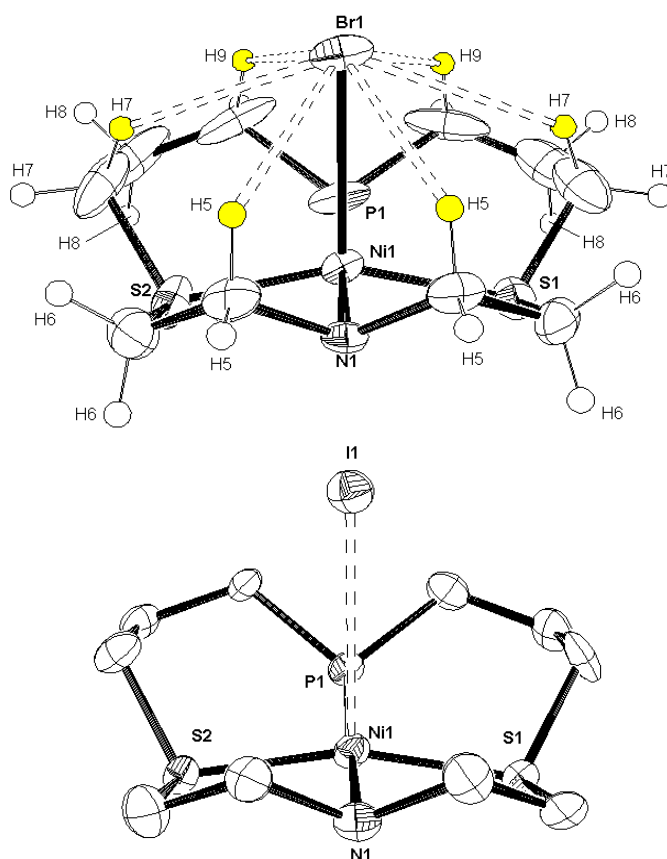


Figura III. 28. Representació ORTEP dels àtoms de l'anell macrocíclic, de l'àtom de Ni(II) i de l'halur proper.

L'existència d'aquestes interaccions amb la corona també serveix per explicar per què els complexos es comporten com electrolíts 1:1 en solució d'acetonitril.

S'ha realitzat una cerca d'estructures cristal·lines de complexos de Ni(II) pentacoordinats amb la mateixa corona d'hidrògens al voltant de l'halur i únicament s'ha pogut trobar un exemple (Figura III. 29).<sup>36</sup> En aquest cas, però, les distàncies H-Br són superiors a la suma dels radis de Van der Waals d'aquests àtoms, fet que fa pensar que en aquest cas no es produeix cap tipus d'interacció entre els hidrògens de la corona i l'halur. A més a més, la distància Ni-Br en aquest complex és de 2.669 Å, fet que indica que l'aproximació de l'halogen al centre metàl·lic no està tan impedita.

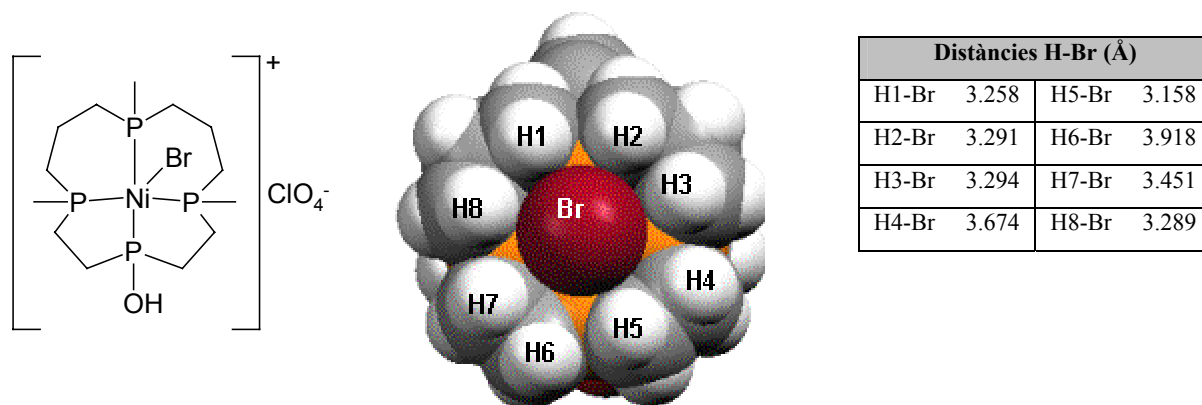


Figura III. 29. Representació ORTEP d'un complex pentacoordinat de Ni(II) amb el mateix sistema d'hidrògens en corona.

El complex  $[\text{Pd}(\text{L17})](\text{BF}_4)_2$  presenta el mateix sistema de sis hidrògens en corona i, per tant, és probable que la interacció entre l'halur i la corona d'hidrògens també es produeixi (Figura III. 30). Al tractar-se d'un complex de Pd(II) és molt difícil que els halurs ocupin una cinquena posició de coordinació en el metall. Per tant aquest sistema permetria esbrinar si les interaccions entre l'halur i els hidrògens són prou fortes per mantenir l'halur unit al complex en solució o bé si és necessària l'existència d'interaccions de tipus covalent amb el centre metàl·lic.

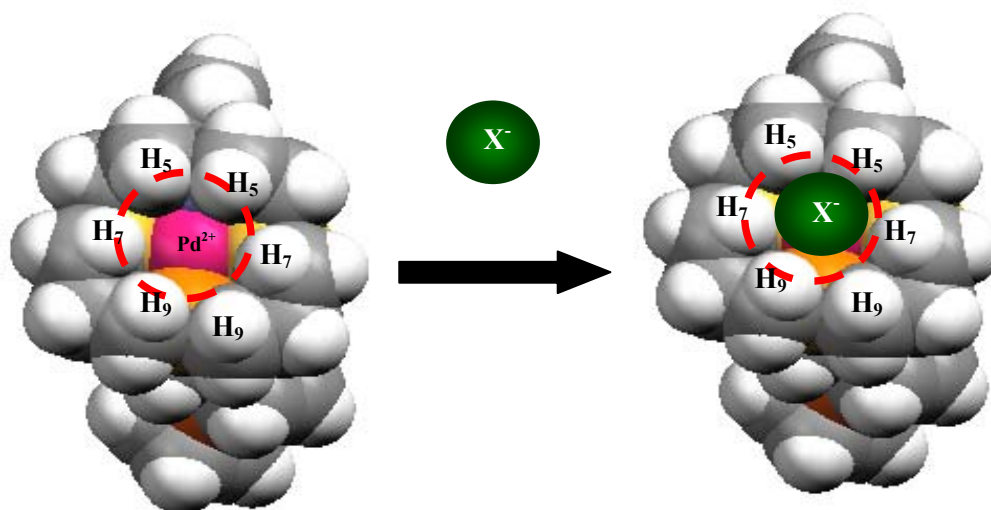


Figura III. 30. Possible interacció de l'halur amb la corona d'hidrògens (- - -).

A la Figura III. 31 es mostren els espectres de  $^1\text{H}$  RMN obtinguts després d'afegir un equivalent dels diferents halurs en forma de sals de clorur, bromur i iodur de tetrabutilamoni sobre solucions del complex  $[\text{Pd}(\text{L17})](\text{BF}_4)_2$  en acetonitril deuterat. En aquests espectres es pot apreciar perfectament com en tots els casos es produeixen variacions importants dels desplaçaments dels protons  $H_5$  i  $H_7$ , mentre que els senyals corresponents als protons  $H_6$  es mantenen pràcticament invariables.

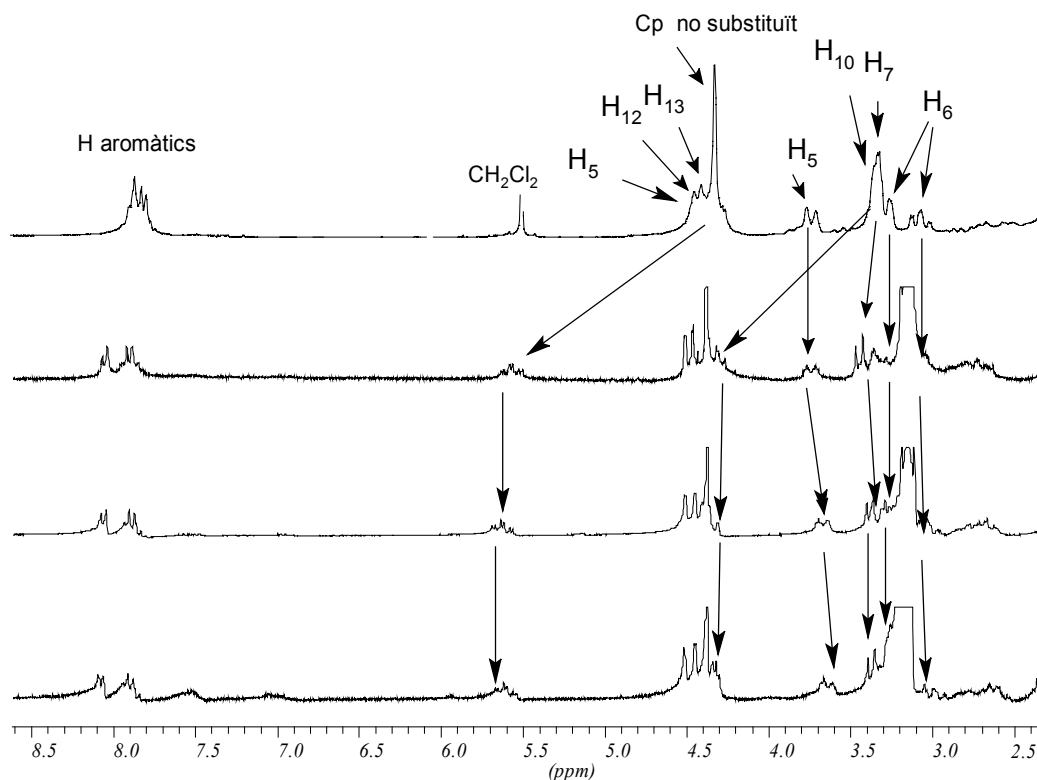


Figura III. 31. Espectres  $^1\text{H}$  RMN enregistrats després d'afegir un equivalent dels diferents halurs en forma de sal de tetrabutilamoni sobre solucions del complex  $[\text{Pd}(\text{L17})](\text{BF}_4)_2$  en acetonitril deuterat. Les fletxes indiquen l'evolució dels senyals dels protons  $\text{H}_5$ ,  $\text{H}_7$  i  $\text{H}_6$ .

La variació dels senyals dels protons  $\text{H}_5$  i  $\text{H}_7$  indica, per tant, que en aquest cas també es produeixen interaccions entre els halurs i la corona d'hidrògens, podent afirmar que aquestes són prou fortes com per mantenir els halurs vinculats al complex en solució.

La magnitud del desplaçament (Taula III. 20) induïda pels halurs sobre els hidrògens  $\text{H}_5$  i  $\text{H}_7$  és la mateixa per a tots els halurs estudiats. Aquest comportament és diferent de l'observat en els complexos de Ni(II) on els halurs produeixen desplaçaments diferents dels hidrògens  $\text{H}_5$  i  $\text{H}_7$ . També és important destacar que la magnitud d'aquests desplaçaments és curiosament força similar a les observades en el cas del complex  $[\text{Ni}(\text{L17})]\text{ClO}_4$ .

Halur	$\text{H}_5 \Delta\delta$ (ppm)	$\text{H}_7 \Delta\delta$ (ppm)
$\text{Cl}^-$	1.23	0.83
$\text{Br}^-$	1.25	0.85
$\text{I}^-$	1.20	0.84

Taula III. 20

Per tal de donar una explicació a les diferències observades entre els complexos de Pd(II) i Ni(II) i la interacció que aquests estableixen amb els halurs es pot formular la següent hipòtesi.

En els complexos de Ni(II), el clorur i el bromur estableixen interaccions amb un cert caràcter covalent amb el centre metàl·lic fet que fa que la seva densitat electrònica es vegi afectada i, per tant, no produeixin la mateixa variació en els desplaçaments dels protons  $H_5$  i  $H_7$ . En canvi, en el cas del iodur no hi ha interaccions de tipus covalent amb el Ni(II) (la distància Ni-I és molt elevada) i, per tant, els hidrògens de la corona es veuen més afectats ja que l'anió presenta tota la seva densitat electrònica. En canvi, en el cas del complex de Pd(II) com que no hi ha interaccions entre el metall i l'anió, en tots els casos l'halur presenta la mateixa densitat electrònica i afecta als hidrògens de la corona de la mateixa manera, produint desplaçaments semblants als observats en el cas del complex **[Ni(L17)]ClO<sub>4</sub>**.

Per tal de donar més força a la hipòtesi formulada s'ha iniciat una col·laboració amb el Grup de Modelització Molecular de Sistemes amb Metalls de Transició de la Unitat Química Física de la Universitat Autònoma de Barcelona amb l'objectiu d'estudiar per modelització les interaccions que s'estableixen entre els halurs i els complexos de Ni(II) i Pd(II).

## 6 Resum de l'estudi realitzat

A la Taula III. 21, es mostren els assaigs de complexació realitzats. Les caselles en negre indiquen que s'ha obtingut el complex i s'ha pogut caracteritzar, en gris que s'ha realitzat l'assaig però no s'ha pogut obtenir un producte caracteritzable, i en blanc que no s'ha realitzat l'assaig de complexació. Els complexos dels que s'ha pogut resoldre l'estructura cristal·lina s'indiquen mitjançant l'acrònim E.C. (estructura cristal·lina).

Lligand	Nº de baules	Sistema donador	Pd(II)	Cu(II)	Ni(II)
L1	12	N2S2		E.C.	
L2	14	N2S2	E.C.	E.C.	
L3	12	NS2P			
L4	14	N2S2	E.C.		
L5	12	NS2P	E.C.		
L14	12	N2S2			
L15	14	N2S2			
Bi-L15	14	N2S2			
L17	14	NS2P	E.C.		E.C.

Taula III. 21. Estudis de complexació realitzats.

Si ens fixem en la Taula III. 21 podem veure com la majoria de complexos que s'han aconseguit caracteritzar corresponen a complexos de Pd(II).

Pel que fa a la capacitat complexant l'estudi sembla indicar que els lligands N2S2 tenen una capacitat inferior per formar els complexos de Ni(II) que els corresponents complexos NS2P.

Finalment, i pel que fa referència a la formació d'estereoisòmers, en la majoria de casos les reaccions afavoreixen la formació d'un únic estereoisòmer. Únicament en el cas del complex de Pd(II) del lligand L4 s'ha observat clarament la formació de diferents estereoisòmers.

## 7 Bibliografia

- 
- <sup>1</sup> Galijasevic, S.; Krylova, K.; et al. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2003**, p. 1577.
  - <sup>2</sup> Abel, E. W.; Bhargava, S. K.; Orrell, K. G. *Prog. Inorg. Chem.* **1984**, n. 32, p. 1.
  - <sup>3</sup> Kerr, P. G.; Leung, P.; Wild, S. B. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, n. 109, p. 4321.
  - <sup>4</sup> Geary, W.J. *Coord. Chem. Rev.* **1971**, n. 7, p.81.
  - <sup>5</sup> Nakamoto, K. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*. 4<sup>a</sup> ed New York: John Wiley & Sons, **1986**. ISBN 0-471-19406-9.
  - <sup>6</sup> Lindoy, L.F.; Tokel, N. E.; Anderson, L. B.; Busch, D. H. *J. Coord. Chem.* **1971**, n. 1, p. 7.
  - <sup>7</sup> IvorySoft Cientific Software; gNMR Version 3.6 for Windows.
  - <sup>8</sup> Billo, E. J.; Connolly, P. J.; Sardella, D.J.; Jasinski, J. P.; Butcher, R. J. *Inorg. Chim. Acta.* **1995**, n. 230, p. 19.
  - <sup>9</sup> Chak, B.; McAuley, A.; Whitcombe, T. W. *Inorg. Chim. Acta.* **1996**, n. 246, p. 349.
  - <sup>10</sup> McAuley, A.; Whitcombe, T.W.; Zawarotko, M. J. *Inorg. Chem.* 1991, n. 30, p. 3513.
  - <sup>11</sup> Blake, A. J.; Holder, A. J.; et al. *J. Organometallic Chem.* **1987**, n. 323, p. 261.
  - <sup>12</sup> Allen, F. H. *Acta Crystallogr.* **2002**, B58, p. 380.
  - <sup>13</sup> Boeyens, J. C.A. *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* **1983**, n. 39, p. 846.
  - <sup>14</sup> Kaden, T. A.; Siegfried, L. *Helve. Chim. Acta.* **1984**, v. 67, fasc. 1, n. 4, p. 29.
  - <sup>15</sup> Atkinson, N.; Blake, A. J.; et al. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1992**, p. 2933.
  - <sup>16</sup> Lever A.B.P. *Inorganic Electronic Spectroscopy*. Amsterdam: Elsevier publishing company, **1968**. ISBN: 0-444-42389-3.
  - <sup>17</sup> Sutton. D. *Electronic Spectra of Transition Metal Complexes*. Londres: McGraw-Hill, **1968**.
  - <sup>18</sup> Porfield, P. W. R.; Ceccarelli, C.; et al. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, n. 107, p. 2399.
  - <sup>19</sup> Addison, A. W.; Rao, T.; et al. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1984**, p. 1349.
  - <sup>20</sup> Felix, V.; Delgado, R.; et al. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1994**, p. 3099.
  - <sup>21</sup> Romeo, R.; Arena, G.; Scolaro, L. M.; Plutino, M. R. *Inorg. Chim. Acta.* **1995**, n. 241, p. 81.

- <sup>22</sup> Muñoz, J. A. “*Síntesis y estudio complejante de nuevos ligandos acíclicos y macrocíclicos que incorporan fósforo como heteroátomo*”. Tesi Doctoral presentada a la Universitat Autònoma de Barcelona. **1996**.
- <sup>23</sup> Escriche, L.; Muñoz, J.A.; Kivekäs, R.; Sillampää, R.; Casabó, J. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, p. 3258.
- <sup>24</sup> Smith, C. J.; Reddy, V. S.; Karra, S. R.; et al. *Inorg. Chem.* **1997**, n. 36, p. 1786.
- <sup>25</sup> Atkinson, I. M.; Chartres, J. D.; Groth, A. M.; Lindoy, L. F. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2001**, p. 2801.
- <sup>26</sup> Leung, P.; Liu, A.; Mok, K. F.; White, A. J. P.; Williams, D. J. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, p. 1277.
- <sup>27</sup> Yokoyama, T.; Kitagawa, H.; Iwasawa, H.; Zenki, M. *Inorg. Chim. Acta.* **1996**, n. 253, p. 1.
- <sup>28</sup> Darenbourg, M. Y.; Font, I.; Mills, D.K.; Pala, M.; Reibenspies, J. H. *Inorg. Chem.* **1992**, n. 31, p. 4965.
- <sup>29</sup> Kyba, E. P.; Davis, R. E.; et al. *Inorg. Chem.* **1987**, n. 26, p. 1647.
- <sup>30</sup> de Miguel, M. Treball de Recerca presentat a la Universitat Autònoma de Barcelona el **2002**.
- <sup>31</sup> Gianelli, L.; Amendola, V.; et al. *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **2001**, n. 15, p. 2347.
- <sup>32</sup> Togni, A.; Hayashi, T. *Ferrocenes*. 1<sup>a</sup> ed., Weinheim: VCH, **1995**. ISBN 3-527-290486-6.
- <sup>33</sup> Garrou, P. E.; *Chem. Rev.* **1981**, v. 81, p. 229.
- <sup>34</sup> Chen, L.; Cotton, F. A. *J. Mol. Struct.* **1998**, n. 470, p. 161.
- <sup>35</sup> Changlin, L.; Weeiyu, F.; Xu, H. *Chem. J. Internet.* **2000**, n. 2, p. 47.
- <sup>36</sup> Brauer, D. J. ; Dörrenbach, F.; Lebbe, T; Stelzer, O.; *Chem. Ber.* **1992**, n. 125, p. 1785.

**CAPÍTOL IV:**  
**ESTUDIS VOLTAMPEROMÈTRICS**



<b>1</b>	<b>Voltamperometria cíclica dels macrocicles ferrocènics</b>	<b>135</b>
1.1	<i>Experimental</i>	135
1.2	<i>Caracterització voltamperomètrica dels lligands ferrocènics tipus N2S2</i>	136
1.2.1	Comportament electroquímic dels lligands en presència de cations metàl·lics	141
1.3	<i>Caracterització voltamperomètrica dels macrocicles L17 i L18</i>	149
1.3.1	Complexos [Pd(L17)](BF <sub>4</sub> ) i [Ni(L17)](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	151
1.3.2	Complexos [NiCl(L17)]ClO <sub>4</sub> , [NiBr(L17)]ClO <sub>4</sub> i [NiI(L17)]ClO <sub>4</sub>	153
<b>2</b>	<b>Bibliografia</b>	<b>156</b>

# 1 Voltamperometria cíclica dels macrocicles ferrocènics

Els macrocicles ferrocènics sintetitzats **L14**, **L15**, **L16**, **L17**, **L18** i **Bi-L15** s'han caracteritzat per voltamperometria cíclica. L'objectiu d'aquests estudis és determinar les variacions de potencial del parell redox  $Fc^+/Fc$  dels lligands en presència de diferents cations metàl·lics, amb la finalitat de determinar la viabilitat d'aquests com a ionòfors redox en elèctrodes amperomètrics. Cal recordar que per a que un sistema d'aquest tipus sigui considerat un bon "signaling agent", el parell redox  $Fc^+/Fc$  ha de presentar pertorbacions elevades i diferenciades en presència dels diferents cations metàl·lics.

## 1.1 Experimental

Totes les experiències s'han realitzat en un aparell *EG&G (Princeton Applied Research) potenciostat/galvanostat Model 273* emprant com a software de control el programa *PowerCV 2.35.1*.

S'ha emprat una cel·la electroquímica convencional, formada per un elèctrode de treball de disc de carbó vitrificat (0.7 cm de diàmetre), un contra-elèctrode de fil de platí i un elèctrode de referència  $Ag^+/Ag$ . L'elèctrode de referència està format per una solució interna 1 mM d' $AgBF_4$  i 0.1 M de  $n-Bu_4NBF_4$  en acetonitril i un pont salí de  $n-Bu_4NBF_4$  0.1 M en el mateix dissolvent.

Les mesures s'han realitzat emprant solucions de  $n-Bu_4NBF_4$  (0.1 M) com electròlit inert i del compost a estudiar (5 mM) en acetonitril. En tots els casos la velocitat dels escombrats de potencial ha estat de  $100\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  i aquests sempre s'han iniciat i finalitzat a potencials negatius. Totes les mesures s'han enregistrat a temperatura ambient i sota atmosfera de nitrogen. En el cas del fosfamacrocycle **L17** les mesures es van realitzar emprant com a dissolvent una mescla  $CH_3CN-CH_2Cl_2$  (1:1) prèviament desoxigenada.

Els estudis de protonació i complexació dels lligands s'han realitzat mitjançant l'addició de petites quantitats de solucions 0.100 M de TFA i de  $Ni(ClO_4)_2\cdot 6H_2O$ ,  $Co(ClO_4)_2\cdot 6H_2O$ ,  $Fe(ClO_4)_2\cdot 6H_2O$ ,  $[Pd(CH_3CN)_4](BF_4)_2$ ,  $Cu(ClO_4)_2\cdot 6H_2O$ ,  $Pb(ClO_4)_2$ ,  $NaClO_4$ ,  $Zn(NO_3)_2$  i  $Cd(NO_3)_2$  en acetonitril. Els assaigs amb  $Hg(NO_3)_2$  s'han realitzat a partir d'una dissolució 0.100 M d'aquesta sal en etanol.

En tots els voltamperogrames cíclics (VC) s'ha usat el parell redox  $Fc^+/Fc$  del ferrocè com a referència externa. Aquest parell redox mostra un  $E_{1/2}$  de 52 mV vs  $Ag^+/Ag$  en les condicions habituals de treball. La intensitat màxima del pic anòdic ( $I_a$ ) d'una dissolució de ferrocè 5 mM és de  $8 \times 10^{-5}$  A i per tant tots els processos amb una intensitat similar (sempre i quan la seva concentració sigui propera a 5 mM) s'han considerat a un sol electró. L'error en les mesures s'ha considerat de  $\pm 5$  mV en tots els casos.<sup>1</sup>

## 1.2 Caracterització voltamperomètrica dels lligands ferrocènics tipus N2S2

L'estudi dels lligands ferrocènics amb el sistema donador N2S2 (Figura IV. 1) es va iniciar determinant en primer lloc el potencial  $E_{1/2}$  del parell  $Fc_L^+/Fc_L$  de cadascun dels lligands.

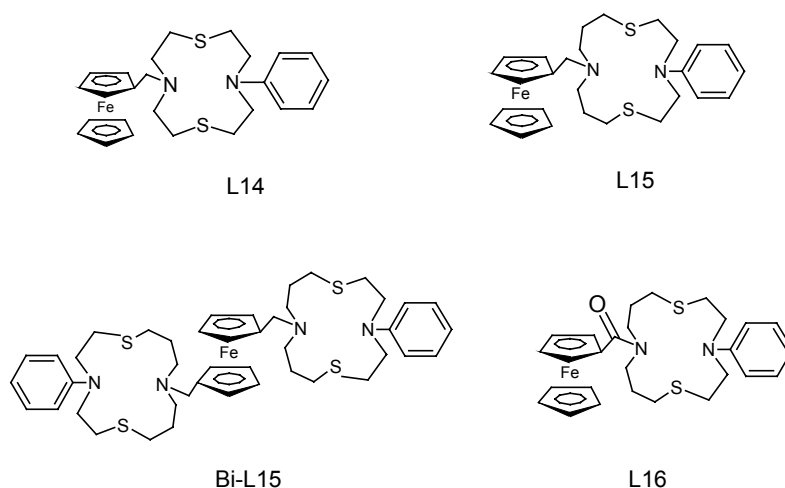


Figura IV. 1 . Lligands ferrocènics de tipus N2S2 estudiats.

En enregistrar els voltamperogrames cíclics entre uns potencials de  $-1.00$  V i  $1.00$  V es va observar el procés redox corresponent al grup ferrocè dels lligands ( $Fc_L^+/Fc_L$ ) juntament amb altres processos d'oxidació irreversibles. Aquests processos d'oxidació, en base a la informació bibliogràfica existent,<sup>2</sup> els podem atribuir als grups amina presents a l'anell macrocíclic. En tots els casos, en realitzar cicles d'escombrat consecutius entre els potencials anteriorment esmentats es produïa l'atenuació total dels voltamperogrames degut a l'adsorció d'espècies formades durant els processos redox sobre la superfície de l'elèctrode de treball. L'existència de fenòmens d'adsorció es va confirmar pel fet que després de polir l'elèctrode de treball amb pasta de diamant i eliminar les substàncies adsorbides aquest tornava a mostrar-se operatiu.

El voltamperograma del lligand **L14** (Figura IV. 2) presenta un primer procés d'oxidació corresponent a la formació del catió  $Fc_L^+$ , juntament amb dos processos d'oxidació dels grups amina situats a  $327$  mV i  $641$  mV. També s'observen dos processos de reducció a  $-75$  mV i  $180$  mV. Si se superposen els diferents cicles enregistrats es pot veure com, degut als processos d'adsorció anteriorment esmentats, les intensitats dels processos disminueixen gradualment fins a desaparèixer després d'enregistrar el vintè voltamperograma.

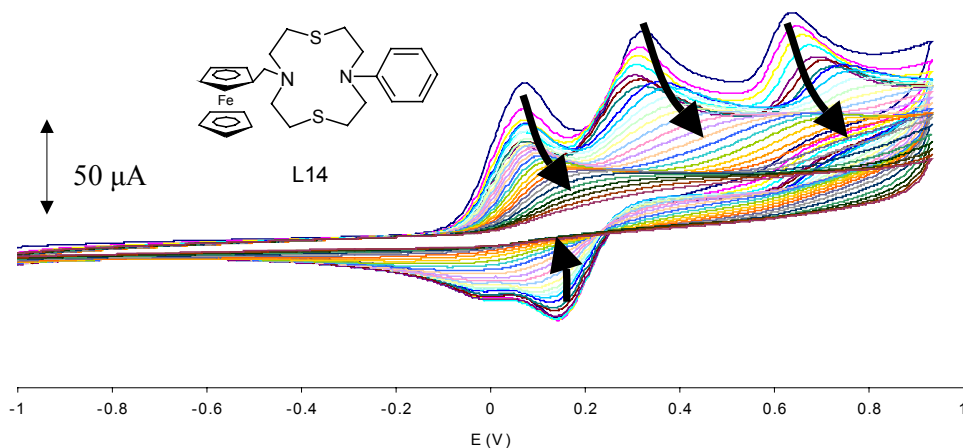


Figura IV. 2. Voltamperogrames cíclics consecutius del lligand **L14** (5 mM en acetonitril). Velocitat d'escombrat,  $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ . Les fletxes indiquen l'evolució dels processos observats.

En el cas del lligand **L15** (Figura IV. 3) s'observen dos processos d'oxidació situats a 58 mV i 575 mV, i dos de reducció, situats a  $-80 \text{ mV}$  i  $180 \text{ mV}$ . El primer procés correspon a l'oxidació del grup ferrocè del lligand. Aquest lligand presenta processos d'adsorció més acusats que el macrocicle anterior produint-se l'atenuació total dels processos redox després d'enregistrar el desè cicle.

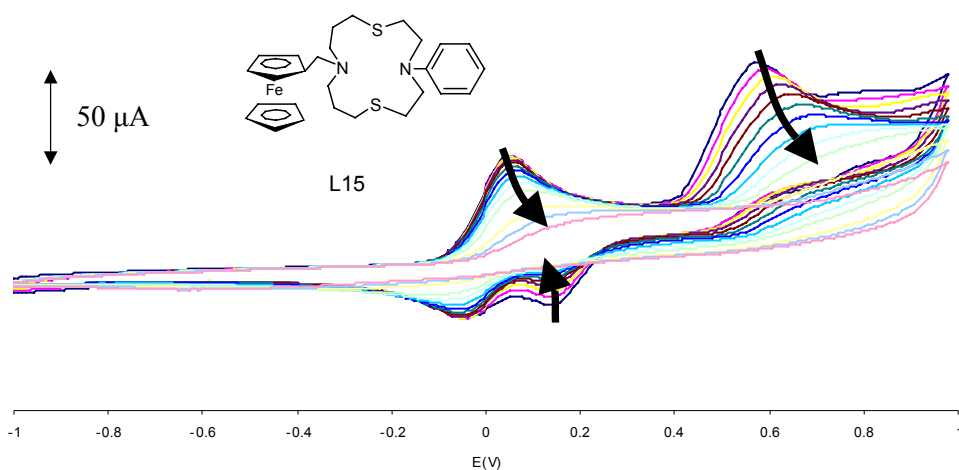


Figura IV. 3. Voltamperogrames cíclics consecutius del lligand **L15** (5 mM en acetonitril). Velocitat d'escombrat,  $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ . Les fletxes indiquen l'evolució dels processos observats.

El lligand **Bi-L15** (Figura IV. 4) mostra el procés d'oxidació corresponent al grup ferrocè a  $97 \text{ mV}$ . El segon procés, corresponent a l'oxidació dels grups amina i situat a  $573 \text{ mV}$ , és d'intensitat més elevada que en la resta de lligands degut a la presència d'un major nombre de grups amina en el lligand bimacrocíclic.

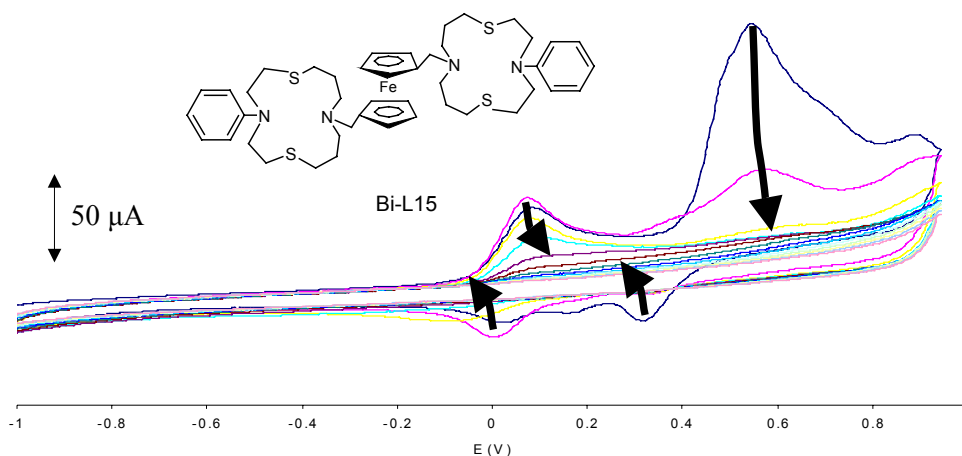


Figura IV. 4. Voltamperogrames cíclics consecutius del lligand **Bi-L15** en acetonitril. Velocitat d'escombrat,  $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ . Les fletxes indiquen l'evolució dels processos observats. Concentració del lligand inferior a  $5 \text{ mM}$ .

Finalment, el lligand **L16** mostra un comportament clarament diferenciat respecte els altres ja que presenta processos d'adsorció molt menys acusats (Figura IV. 5).

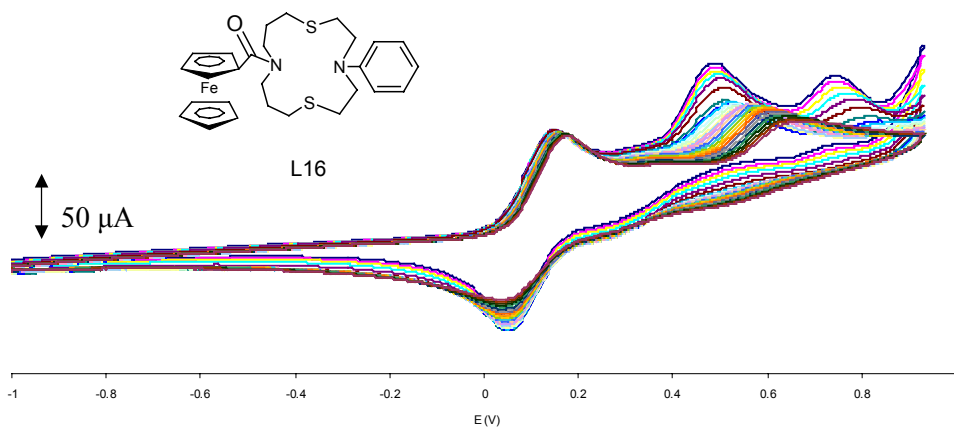


Figura IV. 5. Voltamperogrames cíclics consecutius del lligand **L16** ( $5 \text{ mM}$  en acetonitril). Velocitat d'escombrat,  $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ .

Els processos d'oxidació irreversibles corresponents als grups amina dels lligands lliures i, en conseqüència els fenòmens d'adsorció, desapareixen dels voltamperogrames cíclics dels lligands complexats. A la Figura IV. 6 s'han superposat els voltamperogrames cíclics del complex  $[\text{Pd}(\text{L15})](\text{BF}_4)_2$  i del lligand **L15** podent-se apreciar com el procés d'oxidació del lligand lliure, situat a  $575 \text{ mV}$ , desapareix en el complex. Aquest comportament ja havia estat observat en altres sistemes azamacrocíclics funcionalitzats amb grups ferrocè.<sup>2</sup>

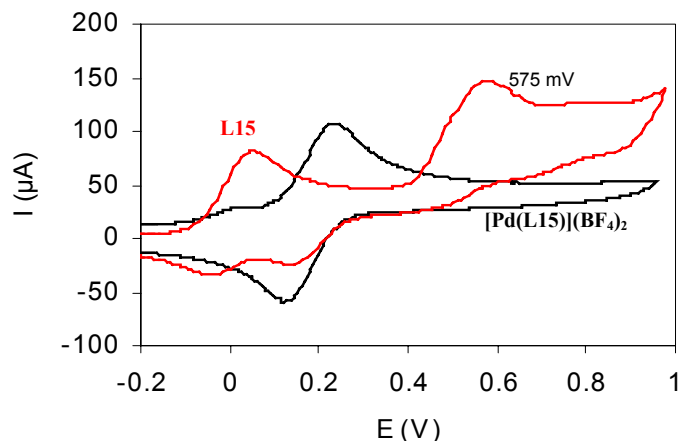


Figura IV. 6. Voltamperogrames cíclics del lligand **L15** i del complex  $[\text{Pd}(\text{L15})](\text{BF}_4)_2$  en acetonitril.  
Velocitat d'escombrat,  $100 \text{ mV s}^{-1}$ .

Els processos d'adsorció dificulten la determinació del potencial  $E_{1/2}$  del parell  $\text{Fc}_L^+/\text{Fc}_L$  dels lligands. Per aquest motiu es va limitar en cada cas l'escombrat de potencial fins el punt d'inici dels diferents processos d'oxidació irreversibles. En aquestes condicions, el parell  $\text{Fc}_L^+/\text{Fc}_L$  es va observar en tots els casos de manera quasi-reversible i sense adsorció (Figura IV. 7), fet que va permetre determinar el potencial  $E_{1/2}$  ( $\text{Fc}_L^+/\text{Fc}_L$ ) de tots els lligands sintetitzats.

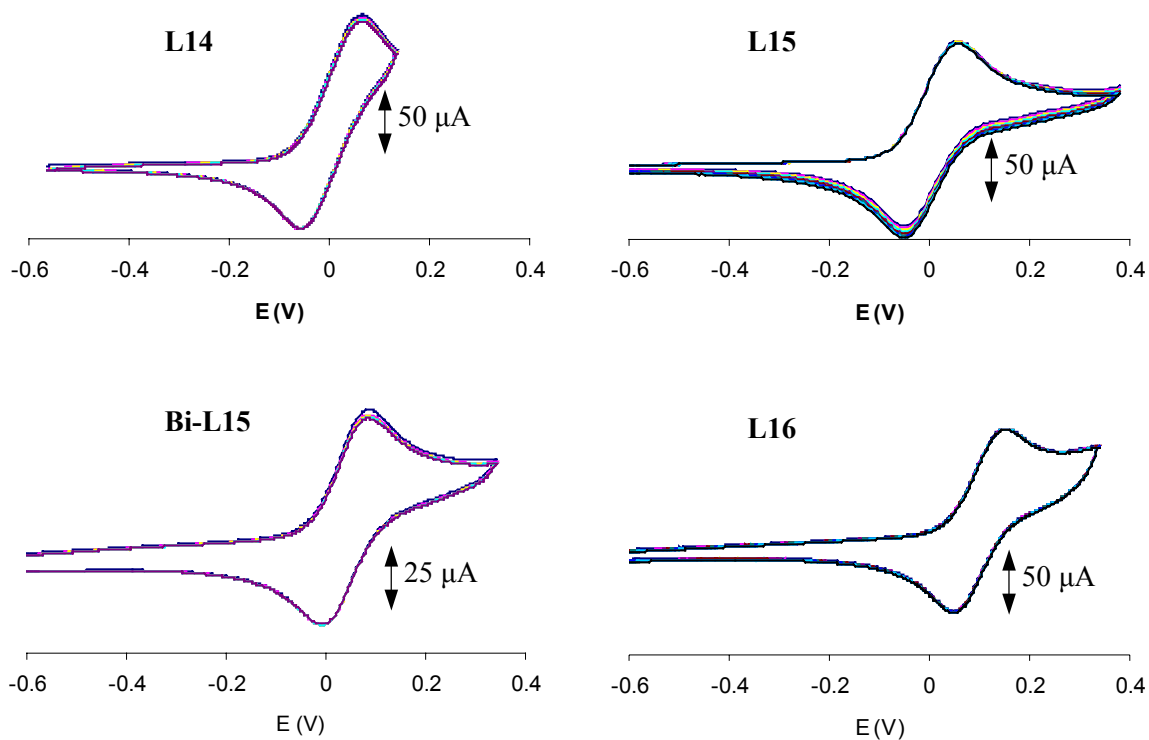


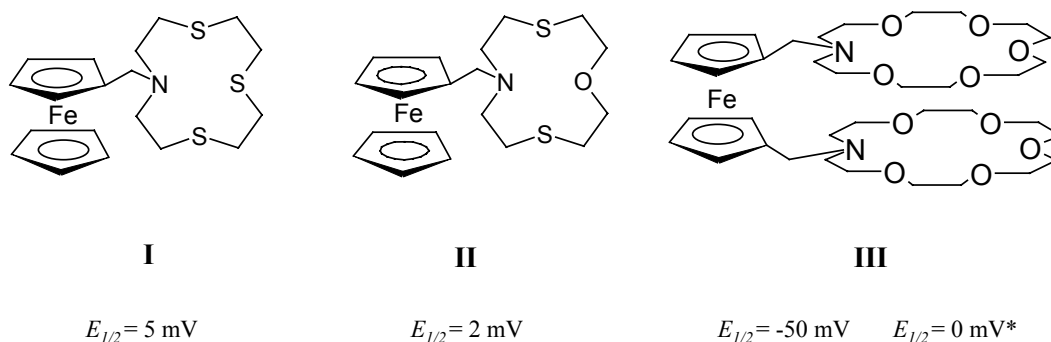
Figura IV. 7. Voltamperogrames cíclics consecutius dels lligands **L14**, **L15**, **Bi-L15** i **L16** en acetonitril.  
Velocitat d'escombrat,  $100 \text{ mV s}^{-1}$ .

A la Taula IV. 1. es mostren els valors dels potencials pels pics anòdics ( $E_a$ ), catòdics ( $E_c$ ), la diferència de potencial entre els dos ( $\Delta E_{(a-c)}$ ) i els valors de  $E_{1/2}$  dels lligands. També s'indiquen les intensitats  $I_a$  i  $I_c$  i la relació entre elles ( $|I_a/I_c|$ ). En el cas del lligand **Bi-L15**, el valor de  $I_a$  és més petit que l'esperat per a un procés a un electró perquè la concentració emprada per realitzar les mesures era inferior a 5 mM, com a conseqüència de la baixa solubilitat del lligand.

Lligand	$E_a$ (mV)	$E_c$ (mV)	$\Delta E_{(a-c)}$ (mV)	$I_a$ (A)	$I_c$ (A)	$ I_a/I_c $	$E_{1/2}$ (mV)
<b>L14</b>	73	-61	134	$9 \times 10^{-5}$	$\approx 9 \times 10^{-5}$	$\approx 1$	6
<b>L15</b>	58	-60	118	$8 \times 10^{-5}$	$\approx 8 \times 10^{-5}$	$\approx 1$	-1
<b>Bi-L15</b>	97	-20	117	$3 \times 10^{-5}$	$\approx 3 \times 10^{-5}$	$\approx 1$	38
<b>L16</b>	155	46	109	$9 \times 10^{-5}$	$\approx 9 \times 10^{-5}$	$\approx 1$	101
<b>Fc</b>	115	-12	127	$8 \times 10^{-5}$	$8 \times 10^{-5}$	1	52

Taula IV. 1.

A la Taula IV. 1. es pot apreciar com els valors de  $\Delta E_{(a-c)}$  i  $|I_a/I_c|$  dels lligands són propers als del ferrocè en les mateixes condicions de treball. Això permet considerar tots els processos observats com quasi-reversibles.<sup>1</sup> Els lligands **L14** i **L15** presenten valors de  $E_{1/2}$  semblants als macrocicles similars **I** i **II** (Figura IV. 8) estudiats per F. A. Devillanova.<sup>3</sup> En canvi, el lligand **Bi-L15** presenta un valor de  $E_{1/2}$  de 38 mV, molt diferent al del compost **III** (Figura IV. 8), l'únic lligand bimaicrocíclic amb ponts metil que es pot trobar a la bibliografia.<sup>2</sup> El macrocicle **L16** presenta un valor de  $E_{1/2}$  superior al mostrat pel macrocicle amb pont metil **L15** degut a l'efecte electroatraient del grup amida que desestabilitza la formació del catió  $Fc_L^+$ .<sup>1</sup>


 Figura IV. 8. Macrocicles ferrocènics relacionats i potencials  $E_{1/2}$  presentats pel parell  $Fc_L^+/Fc_L$ .

\* $E_{1/2}$  vs  $Ag^+/Ag$

### 1.2.1 Comportament electroquímic dels lligands en presència de cations metàl·lics

Tal i com es pot trobar a la bibliografia,<sup>4,5</sup> és d'esperar que, en afegir quantitats creixents de sals metàl·liques a una dissolució de lligand, l'ona quasi-reversible corresponent al parell  $Fc_L^+/Fc_L$  desapareixi gradualment i sigui reemplaçada per una nova ona quasi-reversible a un potencial  $E_{1/2}$  més positiu corresponent al parell  $Fc_L^+/Fc_L$  dels complexos formats. La intensitat de la nova ona augmentarà fins que s'hagi afegit la quantitat de catió metàl·lic necessària per complexar tot el lligand inicial. L'ona corresponent al parell  $Fc_L^+/Fc_L$  dels complexos  $[M(L)]^{n+}$  formats apareix a potencials més positius. La presència propera del catió metàl·lic carregat positivament desestabilitza electrostàticament a través de l'espai la formació del catió  $Fc^+$  i, per tant, calen potencials més positius per produir l'oxidació d'aquest i menys negatius per reduir-lo. La magnitud d'aquest desplaçament,  $\Delta E(E_{1/2\ complex} - E_{1/2\ L})$ , depèn de la distància a la què es troba el catió metàl·lic del grup ferrocè i de la seva càrrega efectiva, motiu pel qual aquest tipus de compostos són emprats com a ionòfors redox en èlectrodes voltamperomètrics.<sup>2,4</sup>

No s'ha pogut realitzar l'estudi del comportament electroquímic del lligand **L14** enfront de diferents sals metàl·liques perquè a un potencial molt proper del parell  $Fc_L^+/Fc_L$  del lligand es produeix un procés d'oxidació irreversible ( $E_a = 327\ mV$ ) i per tant el parell redox del grup ferrocè dels complexos formats apareixeria superposat amb aquest procés d'oxidació (Figura IV. 9). Aquest fet, juntament amb la impossibilitat d'aïllar els complexos de  $Ni^{2+}$ ,  $Pd^{2+}$  i  $Cu^{2+}$  d'aquest lligand, ens va fer abandonar el seu estudi.

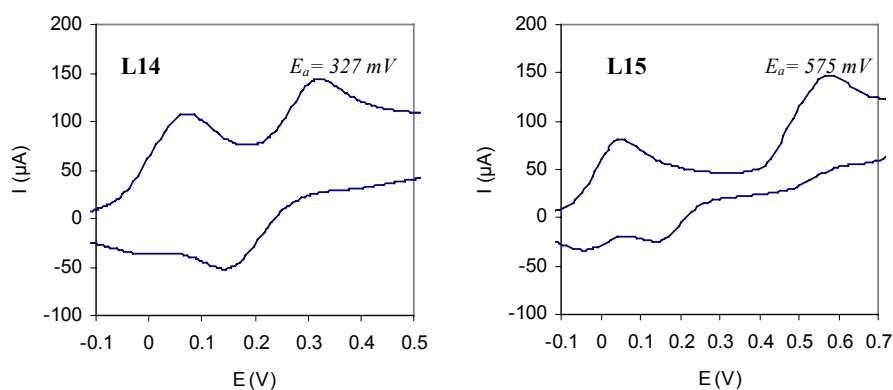


Figura IV. 9. Detall dels voltamperogrames dels lligands **L14** i **L15** en acetonitril. Velocitat d'escombrat  $100\ mV \cdot s^{-1}$ .

A diferència del lligand **L14**, el lligand **L15** no presenta aquesta problemàtica perquè el procés d'oxidació irreversible es troba a potencials més elevats ( $E_a = 575\ mV$ ) (Figura IV. 9).

Abans de realitzar cap estudi, però, és molt important conèixer la magnitud de la pertorbació induïda en el parell redox  $Fc_L^+/Fc_L$  per efecte de la protonació. Els lligands amb grups amina poden ser protonats pels cations metàl·lics degut a les seves característiques àcides i a la presència de molècules d'aigua en les sals metàl·liques hidratades emprades. Es pot donar el cas que els canvis



observats en els voltamperogrames cíclics després d'afegir un determinat catió metàl·lic no siguin deguts a processos de complexació sinó de protonació. Aquest fenomen va ser estudiat per P. D. Beer i col. en una família de receptors ferrocènics acíclics de tipus amínic, observant com els lligands amb capacitat coordinant baixa podien ser protonats per les característiques àcides dels cations metàl·lics.<sup>6</sup>

A partir del VC resultant de l'addició de 0.5 equivalents de TFA (Figura IV. 10) a una solució del lligand **L15** es va determinar un valor de  $\Delta E$  ( $E_{1/2 L15 \text{ protonat}} - E_{1/2 L15}$ ) de 160 mV. Aquest valor és similar al presentat pel compost **II** (Figura IV. 8).

El macrocicle **L15** presenta dos nitrògens susceptibles de ser protonats. En afegir l'àcid, primer es protona el nitrogen substituït amb el grup ferrocenilmetil degut al seu caràcter més bàsic induït pel grup ferrocè i, per tant, la nova ona que apareix en els voltamperogrames cíclics és deguda a la formació de l'espècie **[L15H]<sup>+</sup>** (Figura IV. 11). Es va poder comprovar per <sup>1</sup>H RMN la formació de l'espècie **[L15H]<sup>+</sup>** (Figura IV. 11) mitjançant l'addició de 0.5 equivalents de TFA sobre una solució del lligand en acetonitril deuterat i aigua (9:1).

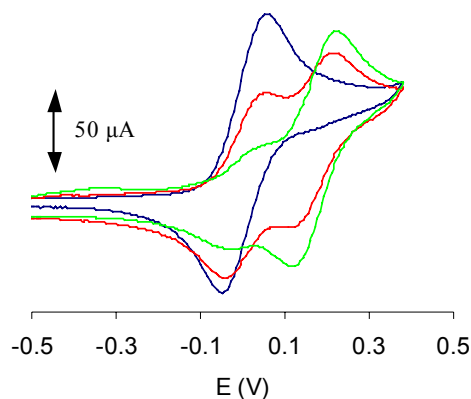


Figura IV. 10. VC del lligand **L15** (---) després de l'addició de 0.5 equivalents (---) i 1 equivalent (---) de TFA. Velocitat d'escombrat 100 mV·s<sup>-1</sup>. VCs enregistrats en acetonitril.

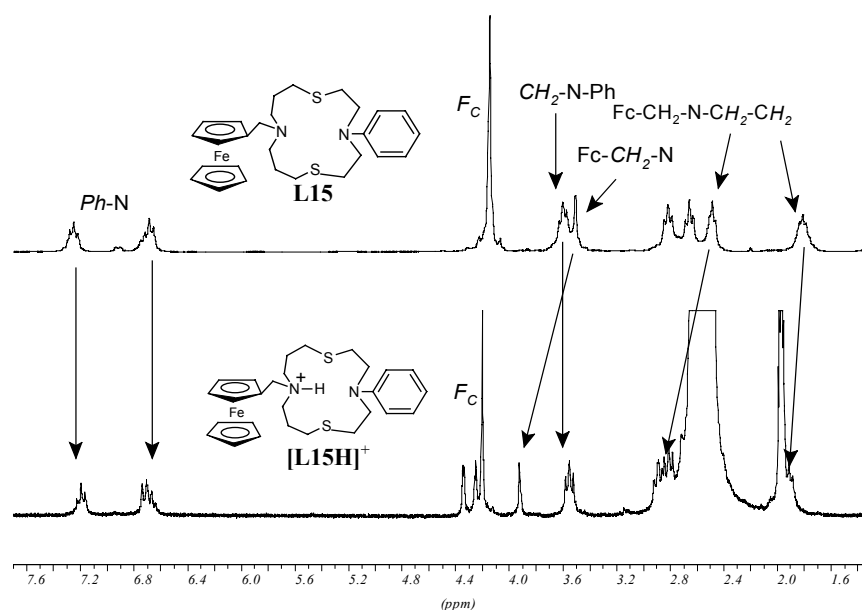


Figura IV. 11. Comparació dels espectres <sup>1</sup>H RMN del lligand **L15** i de l'espècie protonada **[L15H]<sup>+</sup>**. Les fletxes indiquen com únicament es produeixen variacions dels senyals corresponents als grups metilens propers al nitrogen substituït amb el grup ferrocenilmetil. Els senyals corresponents al grup Ph-N i al metilè CH<sub>2</sub>-N-Ph no experimenten variacions.

Un cop determinada la variació del parell  $F_{c_L^+}/F_{c_L}$  induïda per efecte de la protonació es va estudiar el comportament del parell  $F_{c_L^+}/F_{c_L}$  en presència de  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Pd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  i  $\text{Na}^+$ . En tots els VCs enregistrats és de destacar que el procés  $F_{c_L^+}/F_{c_L}$  corresponent al lligand lliure no desapareix completament. Aquest es manté, fins i tot, després d'afegir un excés de catió metàl·lic, fet que indica l'existència d'equilibris en dissolució.

A la Figura IV. 12 i a la Figura IV. 13 es mostren els VCs obtinguts després d'afegir 0 equivalents, 0.5 equivalents i 1 equivalent de catió metàl·lic sobre una solució del lligand **L15**.

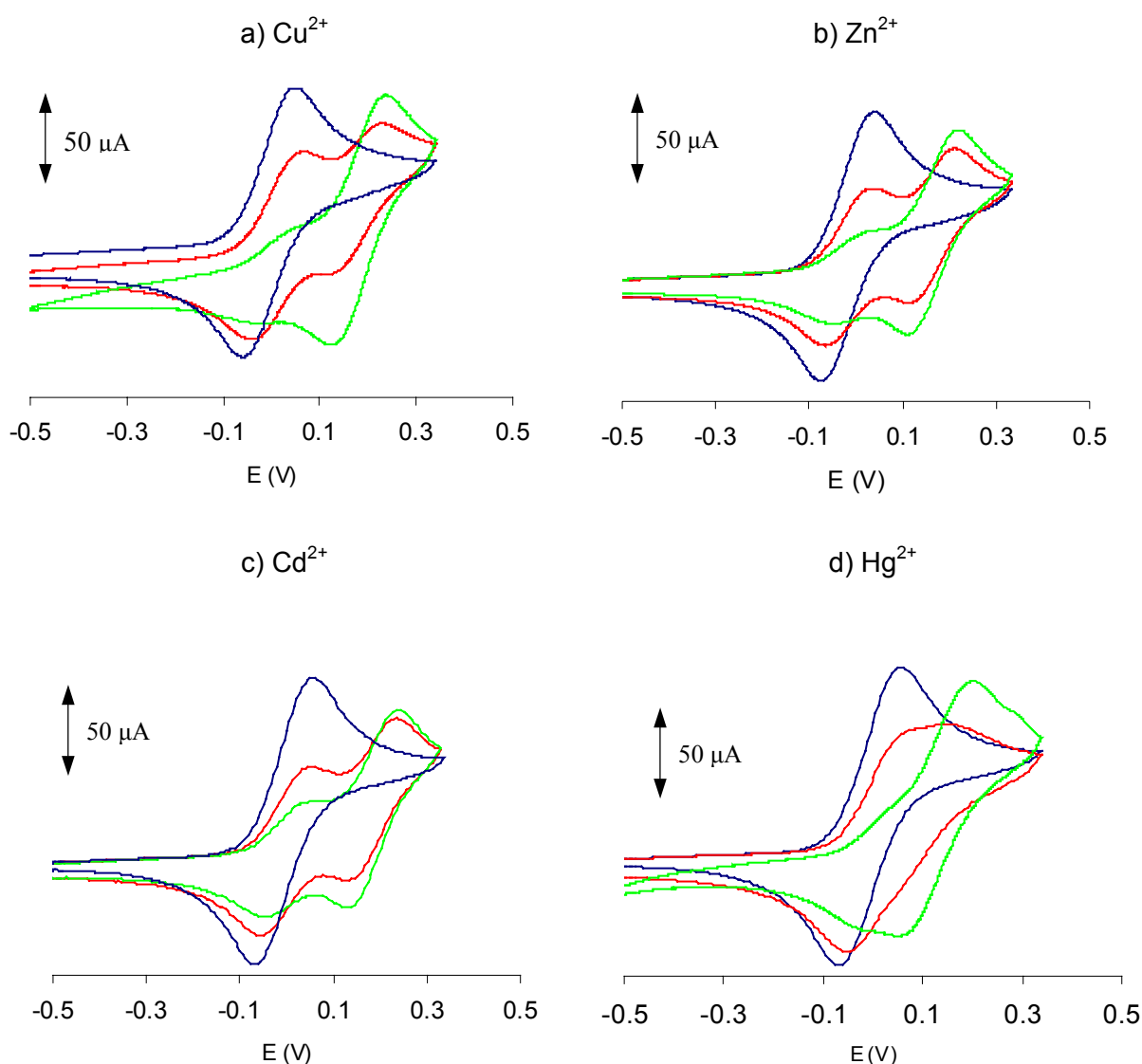


Figura IV. 12. VCs de (a) **L15**+ $\text{Cu(II)}$ , (b) **L15**+  $\text{Zn}^{2+}$ , (c) **L15** +  $\text{Cd}^{2+}$  i (d) **L15** +  $\text{Hg}^{2+}$ . La línia blava correspon al lligand lliure, la vermella al lligand + 0.5 equivalents de catió, i la verda al lligand + 1 equivalent de catió metàl·lic. Velocitat d'escombrat,  $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ .

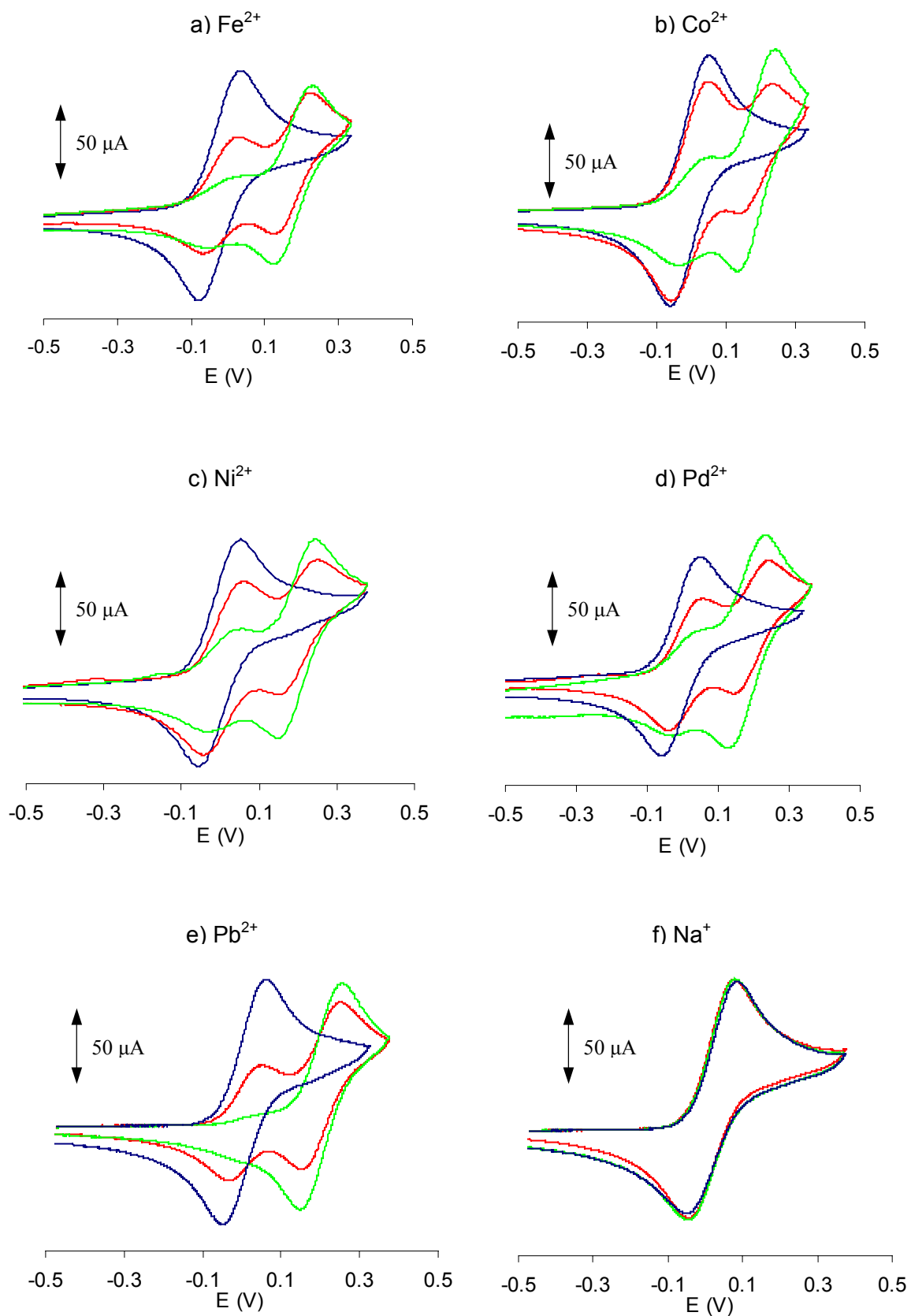
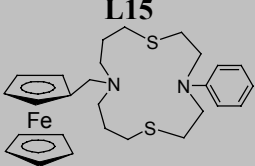
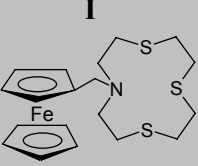
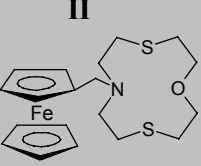


Figura IV. 13. VCs de (a)  $\text{L15} + \text{Fe}^{2+}$ , (b)  $\text{L15} + \text{Co}^{2+}$ , (c)  $\text{L15} + \text{Ni}^{2+}$ , (d)  $\text{L15} + \text{Pd}^{2+}$ , (e)  $\text{L15} + \text{Pb}^{2+}$  i (f)  $\text{L15} + \text{Na}^{+}$ . La línia blava correspon al lligand lliure, la vermella al lligand + 0.5 equivalents de catió metàl·lic, i la verda al lligand + 1 equivalent de catió metàl·lic. Velocitat d'escombrat  $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ .

	$E_{1/2}$ complex (mV)	$E_{1/2}$ L15 (mV)	$\Delta E$ ( $E_{1/2}$ complex - $E_{1/2}$ L15) (mV)
Cu <sup>2+</sup>	180	-4	184
Zn <sup>2+</sup>	184	2	182
Cd <sup>2+</sup>	181	-4	185
Hg <sup>2+</sup>	131	-2	134
Fe <sup>2+</sup>	194	-1	195
Co <sup>2+</sup>	188	-2	190
Ni <sup>2+</sup>	197	-1	198
Pd <sup>2+</sup>	185	-2	187
Pb <sup>2+</sup>	201	4	197
Na <sup>+</sup>	2	2	0
H <sup>+</sup>	158	-2	160

Taula IV. 2

	<b>L15</b> 	<b>I</b> 	<b>II</b> 
<b>Catió</b>	$\Delta E$ ( $E_{1/2}$ complex - $E_{1/2}$ L15)	$\Delta E$ ( $E_{1/2}$ complex - $E_{1/2}$ compost I)	$\Delta E$ ( $E_{1/2}$ complex - $E_{1/2}$ compost II)
Cu <sup>2+</sup>	184	200	230
Zn <sup>2+</sup>	182	220	200
Cd <sup>2+</sup>	185	130	90
Hg <sup>2+</sup>	134	80	40
Pb <sup>2+</sup>	197	210	200
	$\Delta E$ ( $E_{1/2}$ protonat - $E_{1/2}$ L15)	$\Delta E$ ( $E_{1/2}$ protonat - $E_{1/2}$ compost I)	$\Delta E$ ( $E_{1/2}$ protonat - $E_{1/2}$ compost II)
H <sup>+</sup>	160	120	170

Taula IV. 3. Valors en mV.

A la Taula IV. 2 es recullen els valors de  $\Delta E(E_{1/2} \text{ complex} - E_{1/2} \text{ L15})$  calculats a partir dels VCs enregistrats després d'afegir 0.5 equivalents de catió metàl·lic.

L'addició de Na<sup>+</sup> no produeix modificacions en el parell redox  $Fc_L^+/Fc_L$  mentre que la resta de metalls estudiats sí que indueixen pertorbacions. Si es compara el valor de  $\Delta E$  ( $E_{1/2} \text{ complex} - E_{1/2} \text{ L15}$ ) amb el de  $\Delta E$  ( $E_{1/2} \text{ L15 protonat} - E_{1/2} \text{ L15}$ ) es pot veure com en tots els casos aquest valor és significativament diferent, fet que indica que les variacions observades són degudes a processos de complexació. El fet

que els valors observats en ambdós processos siguin del mateix rang es pot entendre si es pensa que en el lligand protonat la càrrega positiva es troba molt més a prop del grup ferrocè que en els complexos, compensant així la diferència de càrregues.<sup>4,6</sup>

La magnitud del desplaçament obtingut pel parell  $F_{CL}^+/F_{CL}$  és força semblant en tots els metalls a excepció del  $Hg^{2+}$ , que és un 30% inferior al valor mitjà de  $\Delta E(E_{1/2 \text{ complex}} - E_{1/2 L15})$  presentat per la resta. Els valors més grans de  $\Delta E(E_{1/2 \text{ complex}} - E_{1/2 L15})$ , propers a 200 mV, s'obtenen amb els cations  $Ni^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Co^{2+}$  i  $Pb^{2+}$  mentre que amb els metalls  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$  i  $Pd^{2+}$  s'obtenen valors lleugerament inferiors. Els valors observats de  $\Delta E(E_{1/2 \text{ complex}} - E_{1/2 L15})$  són elevats en tots els casos, fet que indica que el metall produeix importants pertorbacions sobre el grup ferrocè.

Tot i això, si es comparen els resultats obtinguts enfront  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Hg^{2+}$  i  $Pb^{2+}$  amb els dels compostos **I** i **II** estudiats per F. A. Devillanova<sup>3</sup> (Taula IV. 3) es pot veure com en el nostre cas, les pertorbacions induïdes pels diferents cations metàl·lics són semblants. Aquest fet que indica que el nostre lligand no discrimina electroquímicament els cations estudiats i que, per tant, el seu ús en un sensor amperomètric es fa difícil.

Sense dades estructurals és complicat explicar per què el  $Hg^{2+}$  indueix pertorbacions més petites tant en el nostre lligand com en els compostos **I** i **II**, tot i que es podria pensar que està relacionat amb la coordinació adoptada pel  $Hg^{2+}$  en els complexos.

Es va enregistrar el VC del complex  $[Pd(L15)](BF_4)_2$ . El valor de  $E_{1/2}$  de 182 mV pel parell  $F_{CL}^+/F_{CL}$  (Figura IV. 14) s'ajusta a l'obtingut mitjançant l'addició de Pd(II) sobre una solució del lligand. El VC d'aquest complex també presenta el procés redox del parell  $Pd^{2+}/Pd^+$  a un  $E_{1/2}$  de -950 mV.<sup>7,5</sup>

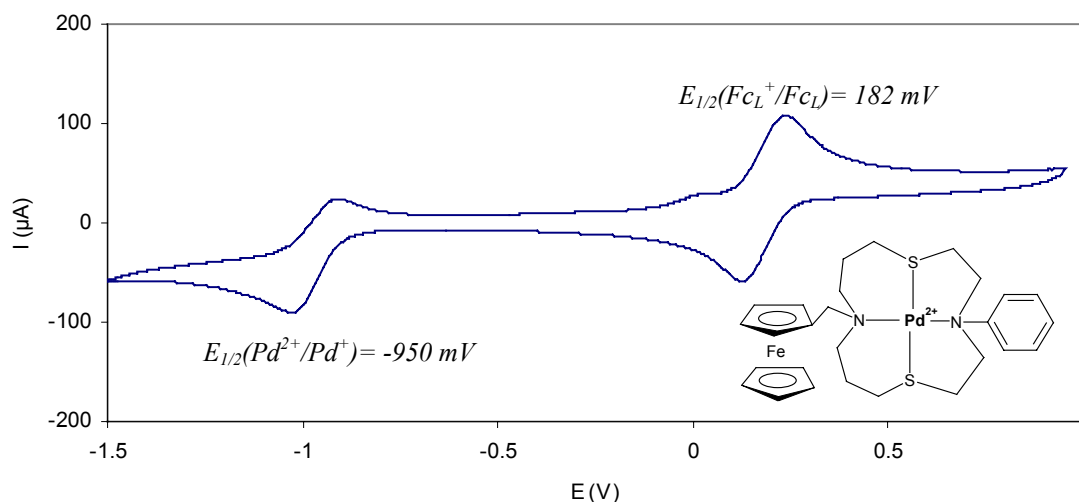


Figura IV. 14. VC del complex  $[Pd(L15)](BF_4)_2$  enregistrat en acetonitril. Velocitat d'escombrat,  $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ .

El següent lligand estudiat va ser el bimaçrocicle **Bi-L15**. La seva baixa solubilitat en acetonitril va obligar a utilitzar una mescla  $\text{CH}_3\text{CN}-\text{CH}_2\text{Cl}_2$  1:1 per enregistrar el seu voltamperograma. Els complexos del lligand formats després de l'addició de les diferents sals metàl·liques són poc solubles en aquesta barreja de dissolvents, fet que va impossibilitar realitzar un estudi més complet.

Es va enregistrar el VC del complex  $[\text{Pd}_2(\text{Bi-L15})](\text{BF}_4)_4$  (Figura IV. 15) en acetonitril obtenint-se, un valor de  $E_{1/2}$  pel parell  $\text{Fc}_L^+/\text{Fc}_L$  de 399 mV. El procés de reducció  $\text{Pd}^{2+}/\text{Pd}^+$  es produeix a un potencial  $E_c$  idèntic a l'observat en el cas complex  $[\text{Pd}(\text{L15})](\text{BF}_4)_2$ , tot i que en aquest cas la reducció no és reversible.

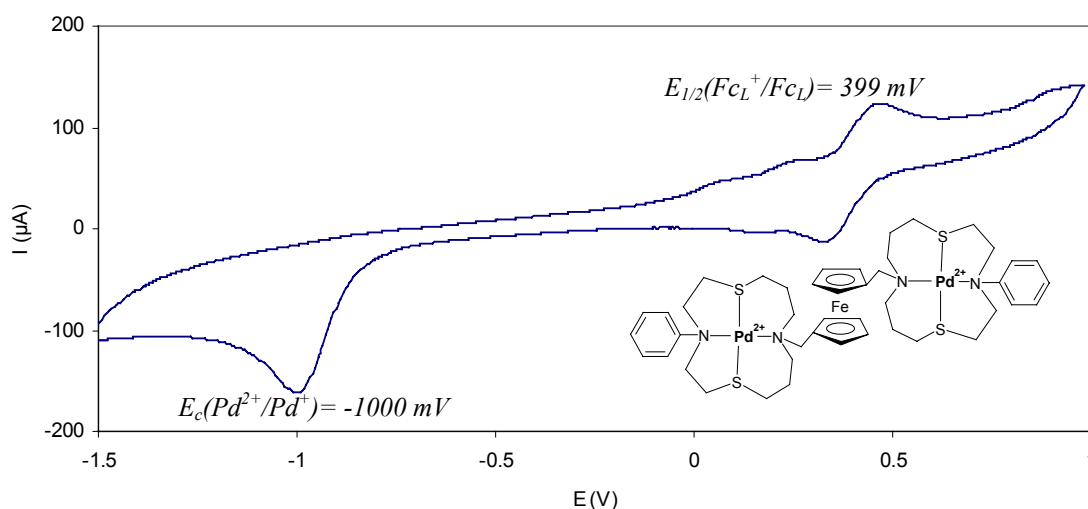


Figura IV. 15. VC del complex  $[\text{Pd}_2(\text{Bi-L15})](\text{BF}_4)_4$  enregistrar en acetonitril. Velocitat d'escombrat  $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ .

Per tal de realitzar un estudi comparatiu, es va enregistrar el VC d'una solució del lligand bimaçrocíclic protonat  $[\text{Bi-L15H}_2]^{2+}$  (Figura IV. 16) obtinguda després d'addicionar els equivalents de TFA necessaris.

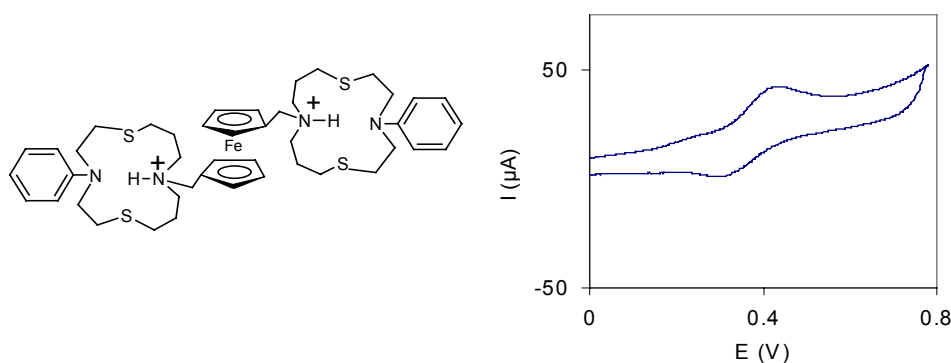


Figura IV. 16. VC del bimaçrocicle protonat  $[\text{Bi-L15H}_2]^{2+}$  en acetonitril. Velocitat d'escombrat  $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ .

A la Taula IV. 4 es mostren els valors de  $E_{1/2}$  obtinguts pels complexos de  $\text{Pd}^{2+}$  i les espècies protonades dels lligands **Bi-L15** i **L15**. Es pot veure com els valors obtinguts en el cas del lligand bimaqurocíclic són aproximadament dues vegades més grans que els obtinguts amb el lligand **L15**. Aquest fet es pot atribuir a la presència del doble de càrregues positives properes al grup ferrocè, que fan que augmenti en la mateixa proporció la desestabilització del catió  $\text{Fc}^+$ . Aquest resultat és molt interessant ja que indica que els lligands bimaqurocíclics són uns molt bons candidats com a “signaling agents” perquè produeixen unes variacions del parell  $\text{Fc}_L^+/\text{Fc}_L$  molt més elevades que els derivats monomaqurocíclics.

	$E_{1/2}$ (mV)
$[\text{Pd}_2(\text{Bi-L15})](\text{BF}_4)_4$	399
$[\text{Bi-L15H}_2]^{2+}$	365
$[\text{Pd}(\text{L15})](\text{BF}_4)_2$	180
$[\text{L15H}]^+$	158

Taula IV. 4

Per finalitzar l'estudi dels lligands ferrocènics de tipus N2S2 també es va estudiar la variació del parell redox  $\text{Fc}_L^+/\text{Fc}_L$  del lligand **L16** enfront  $\text{Pd}^{2+}$  i  $\text{H}^+$  (Figura IV. 17), observant-se com en ambdós casos les successives addicions no produïen variacions en els voltamperogrames cíclics enregistrats.

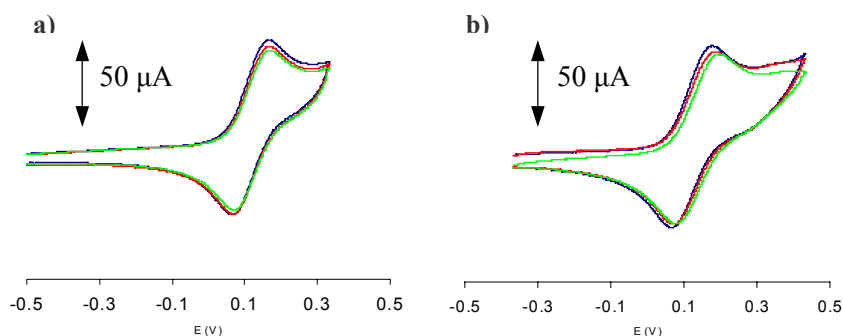


Figura IV. 17. VCs de: (a) **L16**+TFA i (b) **L16**+ $\text{Pd}^{2+}$ . La línia blava correspon al lligand lliure, la vermella al lligand+ 0.5 equivalents d'agent valorant, i la verda al lligand + 1 equivalent d'agent valorant. Velocitat d'escombrat,  $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ .

Aquest comportament diferenciat del lligand **L16** respecte el lligand **L15** es pot explicar si pensem que la complexació o la protonació del lligand **L16** es produeix lluny del grup ferrocè degut a la inèrcia enfront aquests processos dels nitrògens amídics (Figura IV. 18). Aquest fet, unit a l'efecte apantallant del grup carbonil que dificulta les interaccions a través de l'espai entre el ferrocè i els cations propers,<sup>1</sup> permet suposar que els processos de complexació o protonació on intervé el lligand **L16** afecten poc al grup ferrocè.

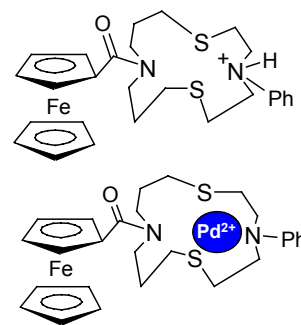


Figura IV. 18. Modes de protonació i complexació esperats pel lligand **L16**.

### 1.3 Caracterització voltamperomètrica dels macrocicles L17 i L18

Els lligands **L17** i **L18** (Figura IV. 19) són els primers macrocicles sintetitzats fins al moment amb una funcionalització ferrocènica introduïda a través del fòsfor. L'estudi voltamperomètric realitzat ha permès conèixer com afecta la presència del fòsfor en la pertorbació induïda pels metalls sobre el parell redox del ferrocè respecte el macrocicle homòleg d'entorn N2S2 **L15**.

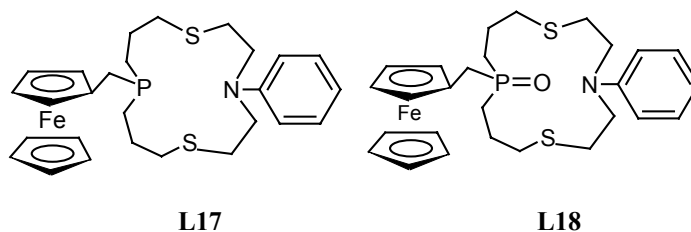


Figura IV. 19. Lligands **L17** i **L18**.

La insolubilitat del lligand **L17** en acetonitril va obligar a realitzar les mesures en una mescla  $\text{CH}_3\text{CN}-\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (1:1), mentre que amb el lligand **L18** es van poder realitzar en acetonitril.

En primer lloc, es van enregistrar els voltamperogrames cíclics consecutius dels lligands en un rang de potencial situat entre 1.00 V i  $-1.00$  V. A la Figura IV. 20 es pot veure com el lligand **L17** presenta tres processos d'oxidació a 76 mV, 212 mV i 545 mV, mentre que el lligand **L18** mostra únicament dos processos a 180 i 700 mV (Figura IV. 21). En ambdós casos s'observa la pèrdua progressiva d'intensitat de tots els processos redox.

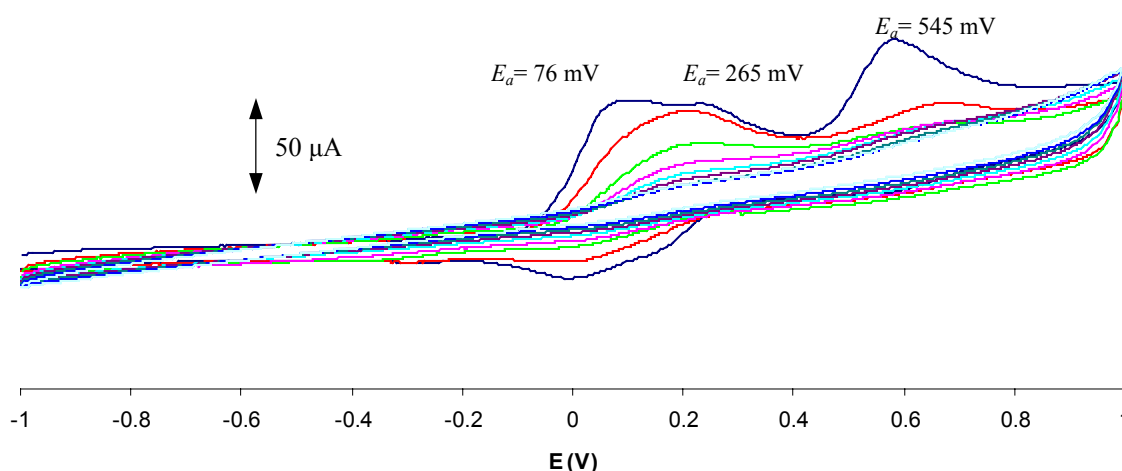


Figura IV. 20. VCs consecutius del lligand **L17** en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2-\text{CH}_3\text{CN}$  (1:1). Velocitat d'escombrat,  $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ .



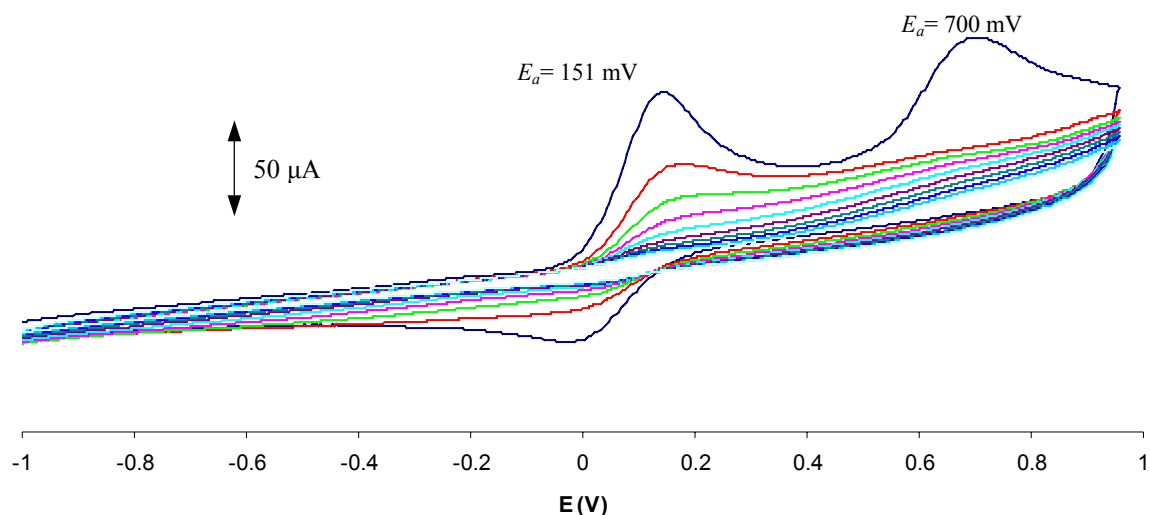


Figura IV. 21. VCs consecutius del lligand **L18** realitzats en acetonitril. Velocitat d'escombrat  $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ .

Els processos d'oxidació observats a potencials superiors els atribuïm l'oxidació del nitrogen de l'anell macrocíclic, ja que, si es realitzen els VCs en un rang de potencial en què no es produeixen, les adsorpcions sobre l'elèctrode de treball desapareixen (Figura IV. 22) tal i com succeïa amb els lligands ferrocènics de tipus N2S2.

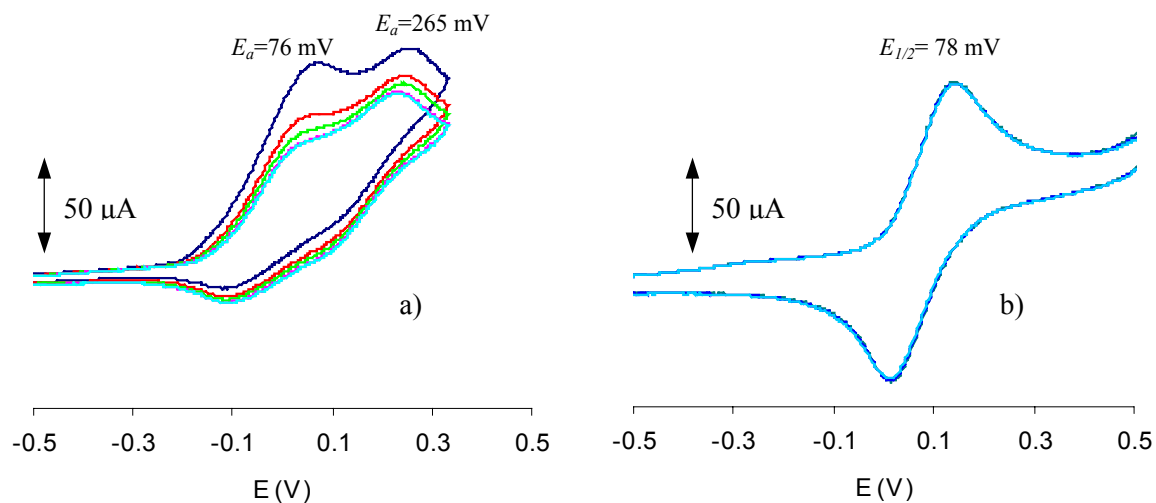


Figura IV. 22. VCs dels lligands a) **L17** i b) **L18**. Velocitat d'escombrat,  $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ .

El lligand **L18** mostra un únic procés redox a un  $E_{1/2}$  de 78 mV corresponent al parell  $Fc_L^+/Fc_L$ . El lligand **L17** presenta un VC més complex format per dues ones superposades amb uns potencials d'oxidació  $E_a$  de 76 mV i 265 mV respectivament, fet que no permet observar el parell  $Fc_L^+/Fc_L$  de forma aïllada i determinar el potencial  $E_{1/2}$ . Si comparem el VC del lligand **L17** amb el del seu precursor dihalogenat **32** (Figura IV. 23) podem veure com aquest presenta una forma semblant, fet que ens fa pensar que aquest comportament redox complex es produeix degut a processos d'oxidació sobre l'àtom de fòsfor.

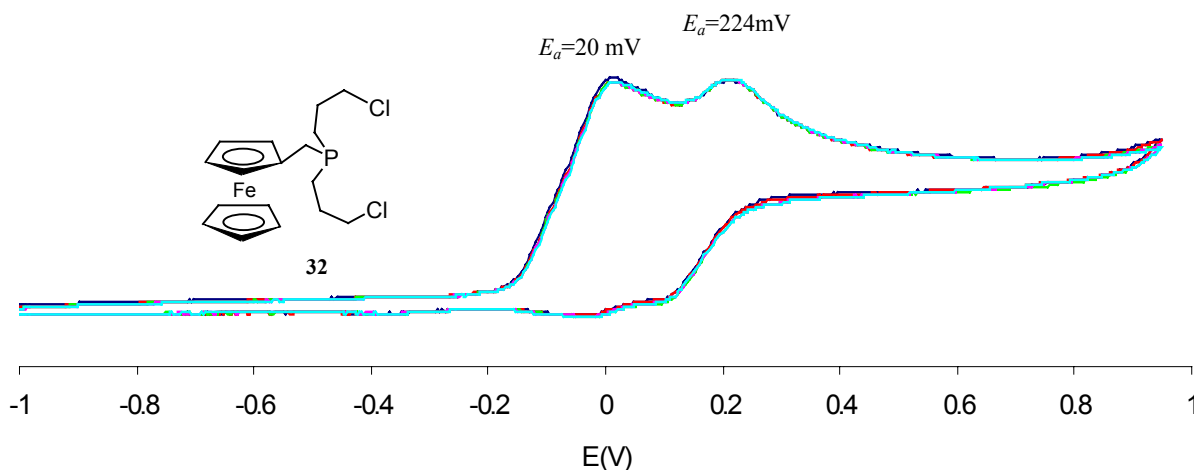


Figura IV. 23. VC del precursor dihalogenat **32**. Velocitat d'escombrat,  $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ .

Per tal de poder comparar els VCs del lligand **L17** amb els del lligand oxidat (**L18**), es va enregistrar el VC d'aquest últim emprant com a dissolvent una barreja  $\text{CH}_3\text{CN}-\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (1:1). A la Figura IV. 24 es pot veure com el procés d'oxidació del lligand oxidat no coincideix amb cap dels observats en el lligand **L17**, fet que ens fa pensar que en l'electrode de treball es forma un espècie d'oxidació del fòsfor diferent al macrocicle **L18**.

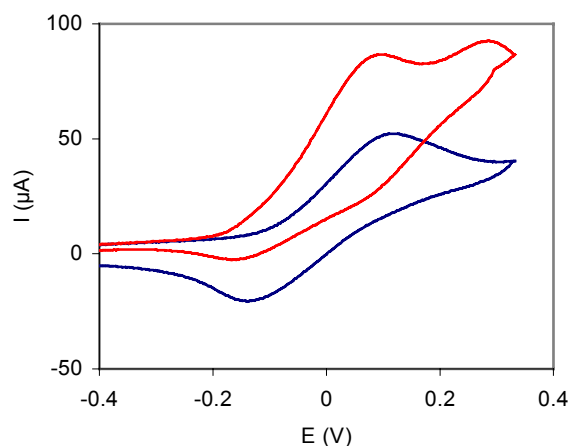


Figura IV. 24. VCs dels lligands **L17** (---) i **L18**(---) en  $\text{CH}_3\text{CN}-\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (1:1). Velocitat d'escombrat,  $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ .

### 1.3.1 Complexos $[\text{Pd}(\text{L17})](\text{BF}_4)$ i $[\text{Ni}(\text{L17})](\text{ClO}_4)_2$

No s'ha pogut estudiar el comportament del lligand **L17** enfront la presència de cations metàl·lics perquè els processos d'oxidació del lligand lliure es produeixen a uns potencials similars als del parell  $Fc_L^+/Fc_L$ . Malgrat això, si que s'han pogut caracteritzar voltamperomètricament els complexos  $[\text{Pd}(\text{L17})](\text{BF}_4)_2$  i  $[\text{Ni}(\text{L17})](\text{ClO}_4)_2$  amb els resultats que a continuació s'exposen.

El complex  $[\text{Pd}(\text{L17})](\text{BF}_4)_2$  presenta un VC (Figura IV. 25) on el parell redox  $Fc_L^+/Fc_L$  es situa a un potencial  $E_{1/2}$  de 103 mV. Paral·lelament al que succeïa en el complex  $[\text{Pd}(\text{L15})](\text{BF}_4)_2$ , també s'aprecia la desaparició del procés d'oxidació del grup amina del lligand ( $E_a = 700 \text{ mV}$ , Figura IV. 21) i l'aparició d'un procés de reducció irreversible a  $-1270 \text{ mV}$  corresponent al procés  $\text{Pd}^{2+}/\text{Pd}^+$ .<sup>5</sup>

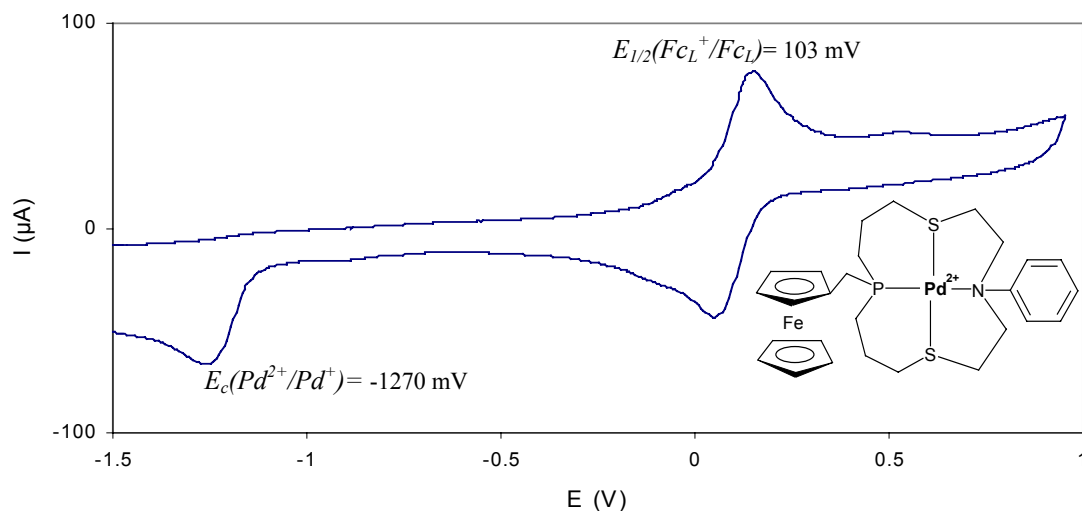


Figura IV. 25. VC del complex  $[\text{Pd}(\text{L17})](\text{BF}_4)_2$  enregistrat en acetonitril a una velocitat d'escombrat de  $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ .

Per altra banda, el complex  $[\text{Ni}(\text{L17})](\text{ClO}_4)_2$  presenta un VC (Figura IV. 26) que consisteix en dos processos quasi-reversibles a potencials  $E_{1/2}$  de  $-987 \text{ mV}$  i  $95 \text{ mV}$  i un procés d'oxidació irreversible a  $506 \text{ mV}$ . Si l'escombrat de potencial es realitza a potencials superiors a  $1.00 \text{ V}$  no s'aprecien nous processos a part de l'oxidació de l'acetonitril.

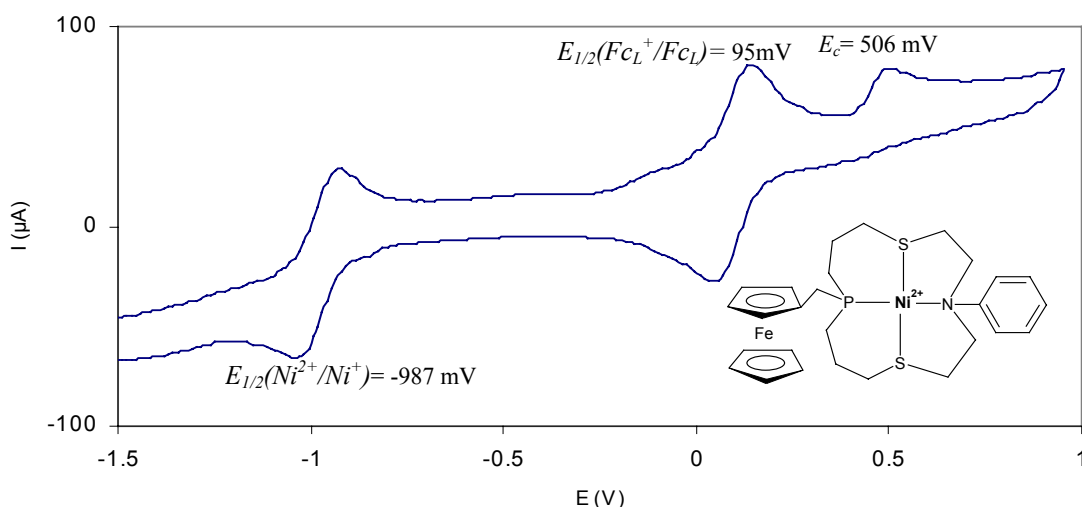


Figura IV. 26. VC del complex  $[\text{Ni}(\text{L17})](\text{ClO}_4)_2$  enregistrat en acetonitril a una velocitat d'escombrat de  $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ .

El procés a  $E_{1/2}$  de  $95 \text{ mV}$  correspon al parell  $\text{FcL}^+/\text{FcL}$ , mentre que l'observat a un potencial  $E_{1/2}$  de  $-987 \text{ mV}$  s'atribueix al procés  $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^+$ . L'assignació d'aquest últim procés s'ha pogut realitzar per comparació amb dades bibliogràfiques<sup>8,5</sup> i gràcies al VC del complex  $[\text{Ni}(\text{L4})](\text{ClO}_4)_2$  (Figura IV. 27) sintetitzat en el present treball que presenta un procés semblant a un potencials similars ( $E_{1/2} = -1025 \text{ mV}$ ).

El procés d'oxidació irreversible que s'observa a  $506 \text{ mV}$  en el complex  $[\text{Ni}(\text{L17})](\text{ClO}_4)_2$  s'ha atribuït a processos d'oxidació del propi lligand, ja que el procés redox pel parell  $\text{Ni}^{3+}/\text{Ni}^{2+}$  és

d'esperar a potencials més elevats,<sup>5,9</sup> tal i com succeeix en el complex  $[\text{Ni}(\text{L4})](\text{ClO}_4)_2$  on el parell  $\text{Ni}^{3+}/\text{Ni}^{2+}$  s'observa a 900 mV (Figura IV. 27).

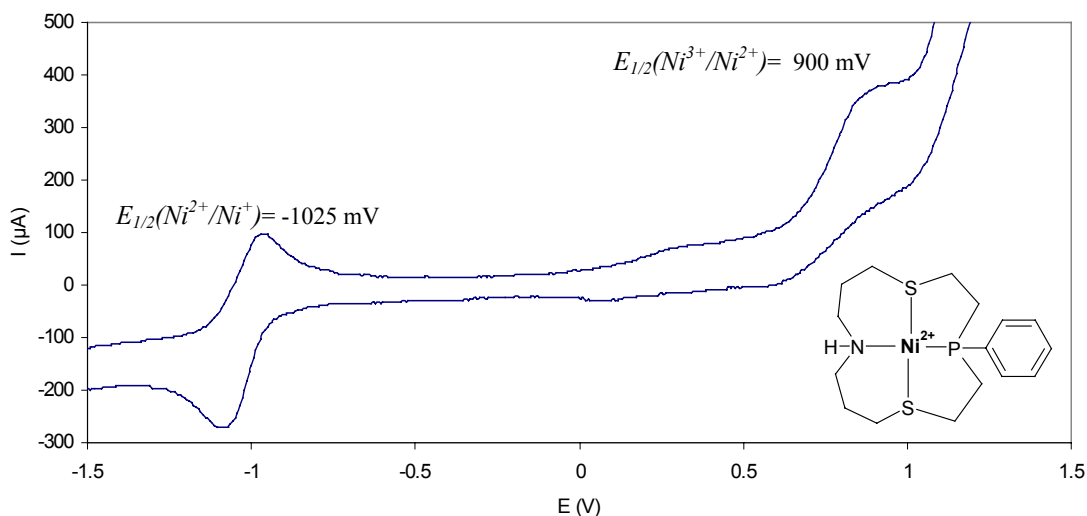


Figura IV. 27. VC del complex  $[\text{Ni}(\text{L4})](\text{ClO}_4)_2$  en acetonitril. Velocitat d'escombrat,  $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ .

Si es comparen els valors de  $E_{1/2}$  obtinguts pel parell  $\text{Fc}_L^+/\text{Fc}_L$  dels complexos de  $\text{Pd}^{2+}$  i  $\text{Ni}^{2+}$  dels lligands **L15** i **L17** (Taula IV. 5) s'observa que són molt més elevats en el cas del lligand **L15**. Aquesta diferència en els potencials  $E_{1/2}$  podria ser deguda a que les característiques electrodonadores de l'àtom de fòsfor fessin que la càrrega efectiva del catió metàl·lic disminuís, produint-se per tant una desestabilització menor del catió  $\text{Fc}^+$ . Aquests resultats semblen indicar que el lligand **L17** no és un “signaling agent” tan indicat com el lligand **L15** perquè les pertorbacions que indueixen els cations sobre el parell redox del ferrocè són menors.

Lligand	$E_{1/2}$ (mV) complexos $\text{Pd}^{2+}$	$E_{1/2}$ (mV) complexos $\text{Ni}^{2+}$
<b>L15</b>	187	198
<b>L17</b>	103	95

Taula IV. 5

### 1.3.2 Complexos $[\text{NiCl}(\text{L17})]\text{ClO}_4$ , $[\text{NiBr}(\text{L17})]\text{ClO}_4$ i $[\text{NiI}(\text{L17})]\text{ClO}_4$

Al VC del complex  $[\text{NiBr}(\text{L17})]\text{ClO}_4$  (Figura IV. 28) s'observa com el potencial  $E_{1/2}$  del parell  $\text{Fc}_L^+/\text{Fc}_L$  experimenta una lleugera variació respecte el complex planoquadrat  $[\text{Ni}(\text{L17})](\text{ClO}_4)_2$ , mentre que el procés corresponent al parell  $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^+$  es manté a potencials similars.

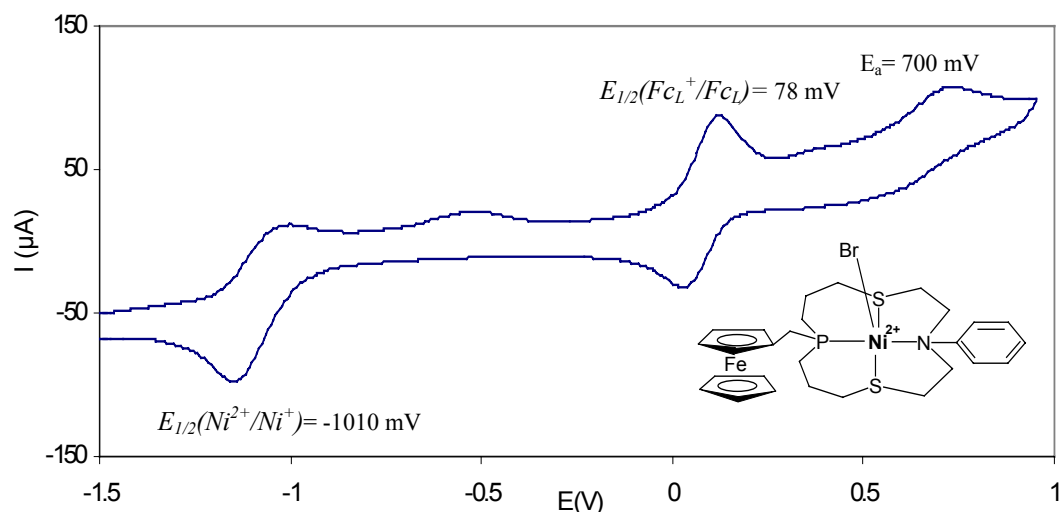


Figura IV. 28. VC del complex  $[\text{NiBr}(\text{L17})]\text{ClO}_4$  enregistrat en acetonitril a una velocitat d'escombrat de  $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ .

El procés d'oxidació que s'observa a un  $E_a$  de 700 mV, no s'ha atribuït al parell  $\text{Ni}^{3+}/\text{Ni}^{2+}$  sinó a processos deguts a l'anió  $\text{Br}^-$  o a oxidacions del propi lligand. Es va arribar a aquesta conclusió després de realitzar el VC del complex relacionat  $[\text{NiBr}(\text{pyS}_2\text{P})]\text{ClO}_4$  (Figura IV. 29), sintetitzat en el nostre grup de recerca,<sup>10</sup> i observar un procés similar a 738 mV. En aquest complex el procés corresponent al parell  $\text{Ni}^{3+}/\text{Ni}^{2+}$  es produeix a 1000 mV i el corresponent al parell  $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^+$  a -1027 mV. Pel que fa a la reversibilitat dels processos, el potencial  $\Delta E_{(a-c)}$  pel parell  $\text{FcL}^+/\text{FcL}$  és semblant al del complex planoquadrat  $[\text{Ni}(\text{L17})](\text{ClO}_4)_2$ , però, en canvi, el procés corresponent al parell  $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^+$  esdevé lleugerament menys reversible. Aquest comportament és d'esperar ja que l'entorn del  $\text{Ni}^{2+}$  és diferent en ambdós complexos. A potencials superiors a 1.00 V no s'observen més processos perquè si es produeix algun procés redox en aquesta zona aquest queda emmascarat per l'oxidació del dissolvent.

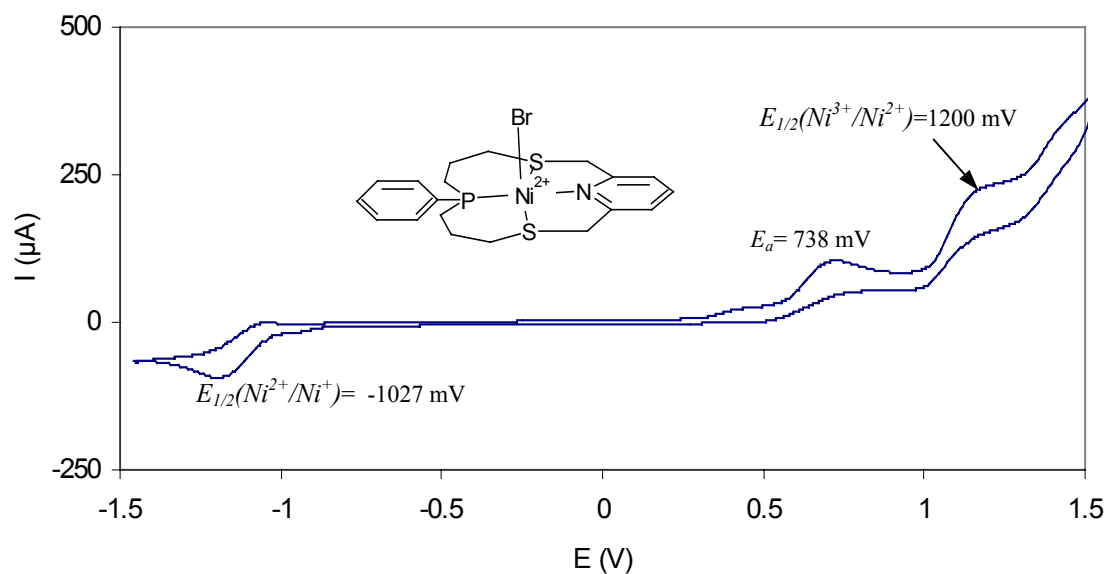


Figura IV. 29. VC del complex  $[\text{NiBr}(\text{pyS}_2\text{P})]\text{ClO}_4$ <sup>10</sup> enregistrat en acetonitril a una velocitat d'escombrat de  $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ .

Malauradament, no es disposava de quantitat suficient dels complexos  $[\text{NiCl}(\text{L17})]\text{ClO}_4$  i  $[\text{NiI}(\text{L17})]\text{ClO}_4$  per poder enregistrar els seus voltamperogrames cíclics en condicions. L'estudi es va realitzar afegint la quantitat necessària de solucions concentrades (0.1 M) de  $n\text{-Bu}_4\text{NCl}$  i  $n\text{-Bu}_4\text{NI}$  sobre solucions del complex  $[\text{Ni}(\text{L17})](\text{ClO}_4)_2$  i d'electròlit inert en acetonitril per produir els complexos en solució i així poder realitzar les mesures.

El voltamperograma cíclic de la Figura IV. 30 correspon al complex  $[\text{NiCl}(\text{L17})]\text{ClO}_4$ . En aquest VC podem apreciar variacions importants en els processos redox associats al catió metàl·lic i al potencial  $E_{1/2}$  del parell  $\text{Fc}_L^+/\text{Fc}_L$  respecte el complex planoquadrat. El parell  $\text{Fc}_L^+/\text{Fc}_L$  del complex  $[\text{NiCl}(\text{L17})]\text{ClO}_4$  presenta un  $E_{1/2}$  de 80 mV, similar al del complex  $[\text{NiBr}(\text{L17})]\text{ClO}_4$  però en aquest cas és molt menys reversible ( $\Delta E_{(a-c)} = 170 \text{ mV}$ ).

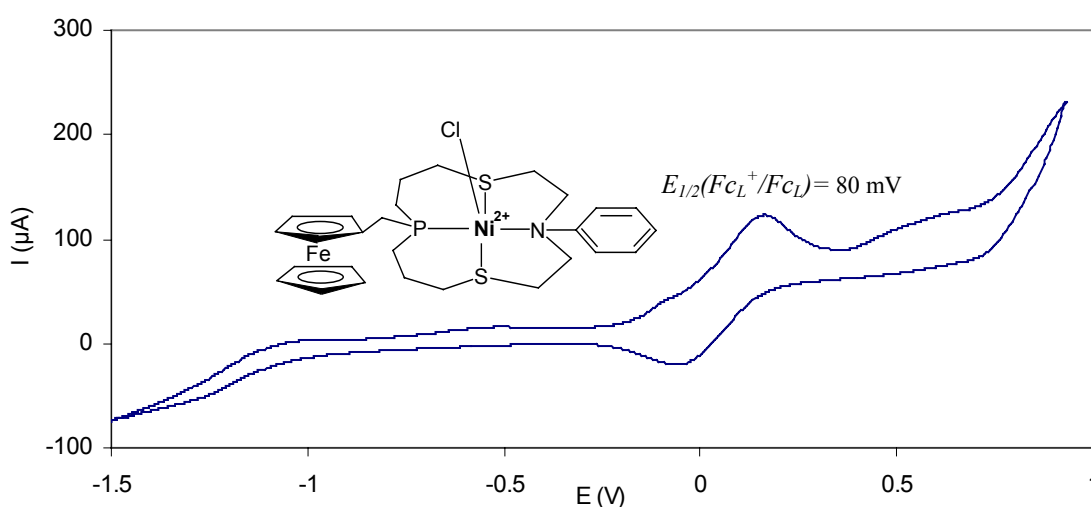


Figura IV. 30. VC del complex  $[\text{NiCl}(\text{L17})]\text{ClO}_4$  enregistrat en acetonitril a una velocitat d'escombrat de  $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ .

En el cas del complex  $[\text{NiI}(\text{L17})]\text{ClO}_4$  no es va poder obtenir un bon VC per causa dels processos redox que experimenta el iodur alteraven els voltamperogrames cíclics, impossibilitant la realització de mesures reproduïbles.<sup>11</sup>

Si es comparen els diferents valors de  $E_{1/2}$  obtinguts pels diferents complexos de  $\text{Ni}^{2+}$ , es pot apreciar com la introducció de l'anió produeix una lleugera disminució dels potencials  $E_{1/2}$  del parell  $\text{Fc}_L^+/\text{Fc}_L$  (Taula IV. 6). Aquesta disminució del potencial  $E_{1/2}$  és d'esperar ja que en afegir l'anió disminueix la càrrega positiva del complex i per tant el parell  $\text{Fc}_L^+/\text{Fc}_L$  no es veu tant desestabilitzat. Malgrat això, el fet que les variacions induïdes pels halurs no siguin més elevades desestimen el complex  $[\text{Ni}(\text{L17})](\text{ClO}_4)_2$  com a possible ionòfor d'anions mitjançant mesures electroquímiques.

Complex	$E_{1/2} \text{ (mV)}$
$[\text{Ni}(\text{L17})](\text{ClO}_4)_2$	98
$[\text{NiCl}(\text{L17})]\text{ClO}_4$	78
$[\text{NiBr}(\text{L17})]\text{ClO}_4$	80

Taula IV. 6

## 2 Bibliografia

- 
- <sup>1</sup> Beer, P. D.; Chen, Z.; Ogden, M. I. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1995**, v. 91, n. 2, p. 295.
- <sup>2</sup> Chen Z.; Pilgrim, A. J.; Beer, P. D. *J. Electroanalytical Chem.* **1998**, n. 444, p. 209.
- <sup>3</sup> Caltagirone, C.; Bencini, A.; Demartin, F.; Devillanova, F. A.; et al. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2003**, p. 901.
- <sup>4</sup> Beer, P. D.; Gale, P. A.; Chen, G. Z. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, p. 1897.
- <sup>5</sup> Togni, A.; Hayashi, T. *Ferrocenes*. 1<sup>a</sup> ed., Weinheim: VCH, **1995**. ISBN 3-527-290048-6.
- <sup>6</sup> Beer, P. D.; Smith, D. K. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1998**, p. 417.
- <sup>7</sup> McCulloch, B.; Ward, D. L.; Woolins, J. D.; Brubaker, C. H. *Organometallics*. **1985**, v. 4, p. 1425.
- <sup>8</sup> Louati, A.; Huhn, M. *Inorg. Chem.* **1993**, n. 32, p. 3601.
- <sup>9</sup> Dongwhan, L.; Myunghyum, P. S.; Lee, W. J. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1997**, p. 577.
- <sup>10</sup> de Miguel, M. Treball de Recerca presentat a la Universitat Autònoma de Barcelona el **2002**.
- <sup>11</sup> Pasqual, E. Treball de Recerca presentat a la Universitat Autònoma de Barcelona el **2001**.

**CAPÍTOL V:**  
**ESTUDIS PRELIMINARS EN ISEs**



<b>1</b>	<b>Introducció</b>	<b>161</b>
1.1	<i>Sensors químics</i>	161
1.2	<i>Antecedents del grup</i>	167
<b>2</b>	<b>Estudis preliminars</b>	<b>168</b>
2.1	<i>Resposta enfront l'anió <math>\text{ClO}_4^-</math></i>	168
2.2	<i>Resposta enfront el catió <math>\text{Cu(II)}</math></i>	170
<b>3</b>	<b>Estudis a realitzar</b>	<b>171</b>
<b>4</b>	<b>Bibliografia</b>	<b>172</b>

# 1 Introducció

Un dels grans problemes de la societat contemporània és el progressiu deteriorament del medi ambient. Contínuament s'aboquen tones d'agents contaminants sobre els rius i els mars provocant la presència d'altres concentracions de metalls pesats així com d'altres substàncies orgàniques nocives per la salut dels éssers vius. Poder conèixer la concentració d'aquestes espècies, així com la seva possible eliminació mitjançant processos d'extracció és un dels temes d'investigació de major projecció dels últims anys.

Encara que la detecció d'una determinada espècie i l'extracció del medi no sempre són dos processos que van units, en molts casos els avanços produïts en un d'ells comporta avantatges per a l'altre.

El reconeixement químic va ser definit per J. M. Lehn com el procés que implica la unió d'un substrat, prèviament seleccionat, a una molècula receptora. Dins d'aquest camp són els compostos naturals els que han aportat millors resultats. En els últims anys s'han realitzat molts esforços en la síntesi de substàncies receptores similars a les dels compostos naturals; copiar i millorar un compost natural sempre resulta molt difícil i solament un nombre molt reduït han aportat resultats efectius.<sup>1</sup>

El reconeixement molecular és un fenomen molt complex i fins ara gran part de la investigació està dirigida cap els substrats orgànics. Conceptualment, dissenyar un receptor per un substrat orgànic és més fàcil que per a un ió metàl·lic, ja que posseeix una forma i una arquitectura característica. Els cations inorgànics, en canvi, tenen radis iònics i covalents similars, no tenen una forma definida i coordinen amb molts lligands, fet que dificulta el seu reconeixement selectiu. Aquesta dificultat s'accentua en el cas dels ions metàl·lics de transició, de característiques molt similars entre ells, fet que ha motivat el disseny i la síntesi de complexos sistemes orgànics basats, principalment, en les preferències coordinats d'aquests. Els compostos amb grups tioèters i fosfines tenen habilitat per formar complexos amb els metalls de transició i, per tant, semblen adequats per afrontar el difícil reconeixement dels ions dels metalls de transició.

## 1.1 Sensors químics

El reconeixement d'espècies químiques és la base dels sensors químics. La seva utilització en camps tant diversos com la química clínica, la detecció i control de gasos, de contaminants o el seu ús en el control de processos industrials pot donar una idea de l'interès mostrat en relació al seu funcionament i aplicabilitat. La IUPAC defineix un sensor químic com un aparell que transforma informació química en informació analíticament útil.<sup>2</sup>

Un sensor químic consta de quatre components bàsics:

- 1) Receptor, que és el sistema de reconeixement.
- 2) Transductor d'entrada, que transforma el senyal químic en elèctric.
- 3) Modificador electrònic del senyal.
- 4) Transductor de sortida, que transforma el senyal elèctric en dades, registres gràfics, etc.

Existeix una ampla varietat de sensors químics i aquests es classifiquen segons el tipus de transductor d'entrada utilitzat o bé segons la naturalesa del receptor, tal com mostra la Taula V. 1.

TIPUS DE TRANSDUCTOR	PROPIETAT DE MESURA
Electroquímic	Potencial de membrana (ISEs o ISFETs) Quantitat de corrent (elèctrodes amperomètrics)
Òptic	Fluorescència, Absorció, Reflexió, Luminiscència
Piezoelèctric	Freqüència de ressonància d'un cristall piezoelèctric
Tèrmic	Calor de reacció o calor d'adsorció

Taula V. 1

Els elèctrodes selectius d'ions (ISEs) són els sensors que s'han estudiat amb més profunditat en el nostre grup. Aquests són sensors electroquímics de naturalesa potenciomètrica i es basen en la mesura de les variacions de potencial que es produeixen en una membrana degut a les variacions de concentració d'analit en cada una de les fases que aquesta separa. Segons els materials emprats en la construcció d'aquesta membrana, els elèctrodes selectius es poden classificar en els següents grups (Taula V. 2).<sup>3</sup>

<b>ELÈCTRODES PRIMARIS</b>	Elèctrodes cristal·lins (homogenis i heterogenis)
	Elèctrodes no cristal·lins
	Elèctrodes de matriu rígida
<b>ELÈCTRODES DE PORTADOR MÒBIL SUPORTAT</b>	Portador mòbil carregat positivament (cations voluminosos dissolts en un dissolvent i suportats per una matriu). Responen a anions.
	Portador mòbil carregats negativament (anions voluminosos dissolts en un dissolvent i suportats per una matriu). Responen a cations.
	Neutres (antibiòtics, macrocicles o altres agents complexants )
<b>ELÈCTRODES SELECTIUS D' IONS SENSIBILITZATS</b>	Elèctrodes sensibles a gasos
	Elèctrodes de substrat enzimàtic

Taula V. 2

Els elèctrodes desenvolupats en el nostre grup de treball són elèctrodes selectius d'ions de portador mòbil neutre de naturalesa macrocíclica i acíclica. Aquests es caracteritzen per una membrana polimèrica (matriu) que conté el macrocicle dissolt en un dissolvent mediador, dipositada a l'extrem d'un elèctrode de grafit-resina epoxi.

A la bibliografia es poden trobar diversos mètodes de construcció d'elèctrodes selectius d'ions, però l'utilitzat en el nostre grup és el mètode desenvolupat el 1983 per J. L. F. C. Lima.<sup>4</sup> Els elèctrodes desenvolupats consisteixen en elèctrodes sense solució de referència interna, on la membrana s'aplica sobre un suport de resina epoxi conductora. Aquest tipus de dispositius presenten moltes avantatges enfront d'altres trobats a la bibliografia, ja que són poc costosos, robustos i de construcció senzilla i a més a més poden ser reutilitzats.

En aquests elèctrodes podem distingir clarament dues parts: la membrana líquida (Figura V. 1.a) i el cos de l'elèctrode o suport físic de la membrana (Figura V. 1.b). Les membranes emprades estan constituïdes pel receptor (ionòfor), la matriu, el dissolvent mediador, i de vegades també per additius que milloren les propietats d'aquesta.

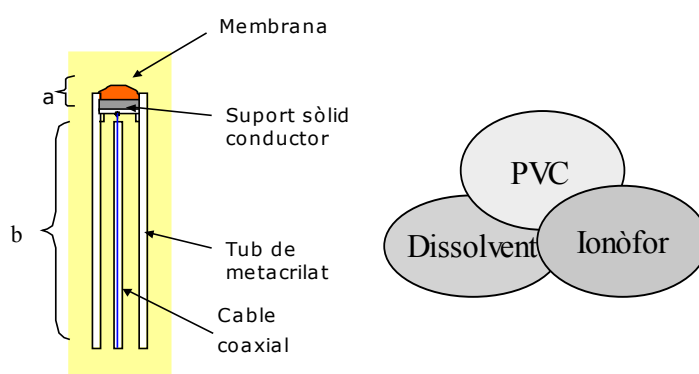


Figura V. 1. Elèctrodes selectius emprats i composició de la membrana.

**1) Receptor,** o ionòfor. És el que defineix la selectivitat de la membrana. El seu desenvolupament ha estat enfocat fonamentalment cap a la detecció de cations, tot i que en els darrers anys s'ha impulsat la determinació d'anions i espècies neutres.<sup>5</sup> En el nostre cas es tracta de lligands macrocíclics.

**2) Matriu.** La matriu és de naturalesa polimèrica i es caracteritza per una gran estabilitat mecànica, baixa resistència elèctrica i inèrcia química. En el nostre cas s'ha usat el PVC, encara que també s'utilitza goma de silicona, poliuretà, poli(metilmetacrilat) i poliestirè.

**3) Dissolvent mediador.** És l'encarregat de dissoldre l'ionòfor, i a més ha de tenir propietats plastificants per a la matriu, naturalesa lipofílica, baixa pressió de vapor i una viscositat suficientment elevada que faciliti la seva integració a la matriu. Els dissolvents més utilitzats són el NOX (3-nitro-o-xilè), el TEHP (tris-2-etilhexilfosfat), el DOP (dioctilftalat), el DBP (dibutilftalat), el o-nitrofenilfenileter i el o-NPOE (o-nitrofenil octil éter).

**4) Additius.** Aquests generalment són sals iòniques d'anions lipofílics molt voluminosos que milloren la resposta de l'elèctrode.<sup>6</sup> Els més utilitzats són el p-tetraclorofenilborat de potassi (PTCIPBK) i el tetrafenilborat de sodi (TPBNa). Aquests actuen com excloents d'anions i eviten que interfereixin en la detecció dels cations.

És important destacar que l'elecció d'una substància o una altra en la preparació de la membrana, així com la quantitat usada de cada component, pot ser crucial en la capacitat de detecció d'una determinada espècie i en la utilitat pràctica de l'elèctrode.

La construcció dels elèctrodes desenvolupats consta de diverses etapes, les quals es descriuen a continuació (Figura V. 2):

1. **Cos de l'elèctrode:** Partim d'un tub de metacrilat de 12 cm de longitud i 10 mm de diàmetre extern, en el que podem distingir dues zones segons el seu diàmetre intern; una zona d'11.5 cm amb un diàmetre intern de 2 mm i una zona de 0.5 cm amb un diàmetre intern de 6 mm.
2. **Realització del contacte elèctric:** Soldem a una lamina circular de coure, neta i polida, un cable elèctric coaxial mitjançant estany amb un soldador elèctric. Seguidament fem passar l'extrem lliure del cable a través del tub de metacrilat fins que la làmina de coure queda encaixada en l'interior del tub.
3. **Introducció del suport conductor:** Sobre la làmina de coure dispoitem una resina conductora que posteriorment suportarà la membrana sensora. La resina es prepara en el laboratori just abans de la seva utilització i s'obté mesclant en un morter, Araldit M, enduridor HR i grafit en pols. El darrer d'aquest components és el que permetrà la conducció elèctrica entre la membrana sensora i el contacte elèctric. Un cop s'aconsegueix que la mescla conductora sigui el més homogènia possible, es dispoita sobre la làmina de coure de la manera més compacte possible i es procedeix al seu assecat a 40°C durant 12 h per tal d'assegurar el seu enduriment.
4. **Mecanització del suport conductor:** La mecanització consisteix en el polit i la realització d'una cavitat de 3 mm de profunditat en el suport conductor, en la que es depositarà la membrana.

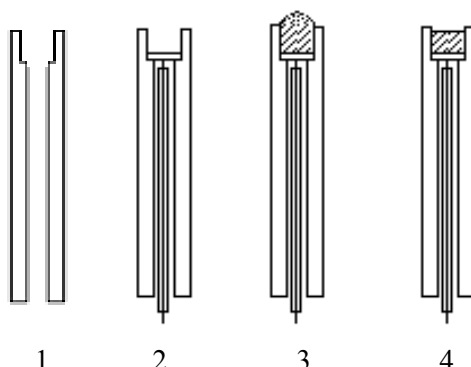


Figura V. 2. Procés de construcció dels ISEs: (1) construcció del cos de l'elèctrode, (2) introducció del contacte elèctric, (3) introducció del suport conductor i (4) mecanització del suport conductor.

5. **Comprovació de la validesa dels elèctrodes:** Un cop realitzada la mecanització es comprova de manera visual la uniformitat de la superfície polida, descartant aquells elèctrodes que presentin forats o qualsevol tipus d'imperfeció. També es mesura la resistència dels elèctrodes que hagin passat el primer control, descartant aquells que presentin una resistència superior a  $2\text{ K}\Omega$ .<sup>7</sup>
6. **Preparació de la membrana:** La membrana líquida es prepara per dissolució del ionòfor, el dissolvent mediador, el PVC i l'additiu (en el cas que sigui necessari) en THF (5ml).
7. **Aplicació de la membrana:** Un cop preparada la membrana es diposita gota a gota sobre el suport sòlid conductor amb l'ajuda d'una pipeta d'alta precisió i deixant passar un temps de 15 minuts entre gota i gota. En cada aplicació dipositem uns  $35\ \mu\text{l}$  de solució i realitzem unes 5 aplicacions. Finalment, es deixa assecar durant 24 hores.
8. **Acondicionament de la membrana:** Es submergeixen els elèctrodes preparats en una solució diluïda  $1\text{ mM}$  de la espècie iònica problema durant 24 hores. Després d'aquest temps d'acondicionament es renten de manera acurada i es desen per tal de protegir-los de la deposició de pols sobre la membrana.

Un cop s'han construït els elèctrodes, aquests s'han de calibrar. Les calibracions es realitzen utilitzant la cel·la de treball mostrada a la Figura V. 3 en la qual els dos elèctrodes (el de referència i l'indicador) es troben submergits en la solució aquosa que s'ha de mesurar i connectats a un potenciòmetre en el que es visualitzen les mesures de potencial.

La calibració ens permet establir el grau de linealitat de la resposta de l'elèctrode enfront la variació de l'activitat de l'espècie estudiada i es basa en la llei de Nernst ( $E = E^{\circ} + S \cdot \log a$ ). Per un ió monovalent cal esperar que el pendent nernstinà  $S$  tingui un valor proper a  $59.6\text{ mV}$  i que per un ió divalent tingui un valor proper a  $29.8\text{ mV}$ . El valor dels coeficients d'activitat s'obtenen per aplicació de la equació de Debye-Hückel ampliada.

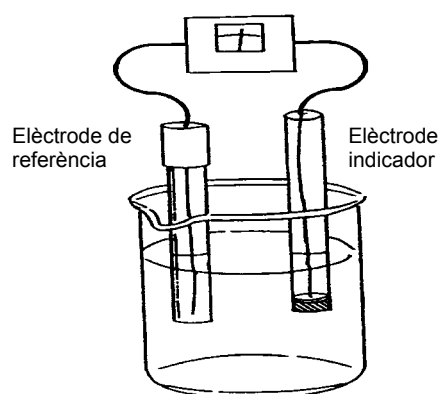


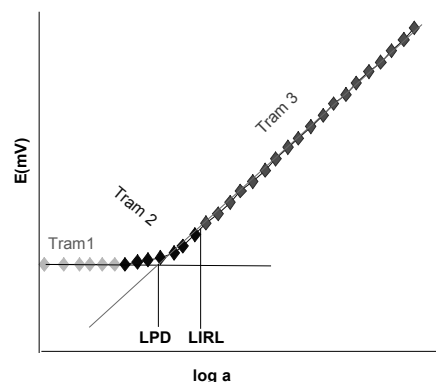
Figura V. 3. Esquema de la cel·la de treball.

En una corba de calibració podem distingir tres zones clarament diferenciades (Gràfic V. 1):

- 1) Un primer tram lineal (tram 1) de pendent nul que ens indica que no hi ha cap tipus de resposta enfront la variació d'activitat.
- 2) Un segon tram no lineal (tram 2) que ens indica que l'elèctrode comença a respondre.
- 3) Un tercer tram lineal (tram 3) amb comportament nernstià.

La calibració de l'elèctrode es realitza mitjançant el mètode de l'addició coneguda,<sup>8</sup> que consisteix en afegir quantitats perfectament conegudes d'analit i calcular la seva activitat en la solució. Els elèctrodes també es poden calibrar pel mètode de les solucions separades,<sup>8</sup> però aquest és un mètode menys pràctic i tediós, i amb una reproduïbilitat de les mesures lleugerament inferior. Per tal d'avaluar la qualitat de resposta d'un elèctrode es determinen els denominats paràmetres de calibració, que són:

- 1) Rang lineal. Tram de la calibració on la resposta és nernstiana.
- 2) Temps de vida de l'elèctrode.
- 3) Límit inferior de resposta lineal (LIRL) o valor mínim d'activitat de l'ió a partir de la qual es pot considerar que la resposta de l'elèctrode segueix la llei de Nernst.
- 4) Límit pràctic de detecció (LPD) que ens indica el punt en què es comença a detectar l'ió però no de manera lineal.
- 5) Temps de resposta. Temps que necessita l'elèctrode en mostrar un lectura estable.
- 6) Efecte de pH en la resposta.
- 7) Interferències. La presència d'espècies diferents a l'ió que s'està estudiant pot afectar a la mesura del potencial de cel·la. Per estudiar les interferències s'assumeix que els elèctrodes estudiats es comporten seguint la llei de Nernst modificada per Nicolsky-Esinman (Equació V. 1).<sup>8,9</sup>



Gràfic V. 1. Corba de calibració típica per un ISEs.

$$E = const + s \log \left[ a_A + K_{A,B}^{pot} (a_B)^{z_A/z_B} \right]$$

Equació V. 1. Equació de Nicolsky-Esinman.

Segons aquesta llei, un elèctrode ISE respon selectivament a un determinat ió **A** amb activitat  $a_A$  i càrrega  $z_A$  amb un potencial **E**, en presència d'un ió interferent **B** amb activitat  $a_B$  i càrrega  $z_B$ , en funció del valor de la  $K^{pot}$ . El  $K^{pot}$  és el coeficient de selectivitat, i es pot considerar com la capacitat que té un ISE per distingir entre dos ions presents en la mateixa solució.

Els valors de  $K^{pot}$  es poden obtenir mitjançant el mètode de les solucions mesclades.<sup>8</sup>

## 1.2 Antecedents del grup

A la introducció del present treball ja s'han comentat alguns dels resultats obtinguts en el nostre grup d'investigació en aplicar els macrocicles com a ionòfors dins del camp dels ISEs. Els millors resultats s'han obtingut fins al moment amb els macrocicles **m(12)OS<sub>2</sub>** i **o(13)PS<sub>2</sub>** (Figura V. 4), els quals han permès desenvolupar elèctrodes altament selectius a Ag(I) i ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>, respectivament. El macrocicle **m(12)OS<sub>2</sub>** es pot trobar com a ionòfor de Ag(I) comercialitzat per FLUKA Biochemicals, des de l'any 1995,<sup>10</sup> mostrant com a únic interferent important el Hg(II).<sup>11,12</sup> El resultat més interessant, però, es va obtenir amb el lligand **o(13)PS<sub>2</sub>** el qual va mostrar bones propietats sensores selectives enfront l'anió perclorat (Taula V. 3).

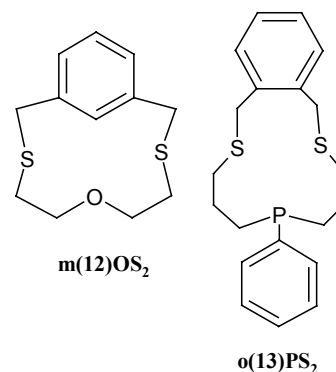


Figura V. 4. Ionòfors MAO i o(13)PS<sub>2</sub>.

	ISE
S (mV/década)	-56
Rang lineal	1·10 <sup>-6</sup> – 1·10 <sup>-2</sup>
LPD	8·10 <sup>-7</sup>
Rang de pH	1.5 - 13.5
Temps de resposta (s)	<10
Temps de vida (mesos)	>9

Taula V. 3

Anió interferent A <sup>n-</sup>	K <sup>pot</sup> <sub>(ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>, x<sup>n+</sup>)</sub>	Anió interferent A <sup>n-</sup>	K <sup>pot</sup> <sub>(ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>, x<sup>n+</sup>)</sub>
SCN <sup>-</sup>	9.4·10 <sup>-2</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	7.2·10 <sup>-5</sup>
BF <sub>4</sub> <sup>-</sup>	6.0·10 <sup>-2</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	3.8·10 <sup>-5</sup>
I <sup>-</sup>	1.2·10 <sup>-2</sup>	Cl <sup>-</sup>	3.0·10 <sup>-5</sup>
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	9.5·10 <sup>-4</sup>	HSO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	2.8·10 <sup>-5</sup>
Br <sup>-</sup>	1.5·10 <sup>-4</sup>	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	1.5·10 <sup>-5</sup>
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	9.1·10 <sup>-5</sup>	HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	1.1·10 <sup>-5</sup>

Taula V. 4

Tal i com mostra la Taula V. 4 els anions comuns com el NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> i CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> no interfereixen la resposta dels sensor cap el ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>, i únicament els ions SCN<sup>-</sup> i BF<sub>4</sub><sup>-</sup> mostren valors de *K<sup>pot</sup>* elevats. Tenint en compte la taula anterior es va observar que la selectivitat d'aquest sensor seguia la sèrie de Hofmeister<sup>13</sup> de les membranes intercanviadores d'anions, fet que indicava que la membrana electroactiva d'aquests elèctrodes es comportava com un intercanviador aniònic i, per tant, era necessària la presència d'un centre catiònic en la membrana. Aquesta sensibilitat en vers els anions va ser explicada per la interacció d'aquests amb el dipol local (P=O) format com a conseqüència de l'oxidació del fosfamacrocicle a la membrana.<sup>14</sup>

Aquest macrocicle també va ser estudiat com a ionòfor en un ISFET (*ion selective field effect transistor*) en col·laboració amb el Centre Nacional de Microelectrònica observant-se característiques de resposta similars a les obtingudes amb el dispositiu ISE.



## 2 Estudis preliminars

En el present treball s'han sintetitzat els ionòfors que es mostren a la Figura V. 5, tot i que fins al moment únicament s'han realitzat estudis preliminars en ISEs amb l'ionòfor **L10**.

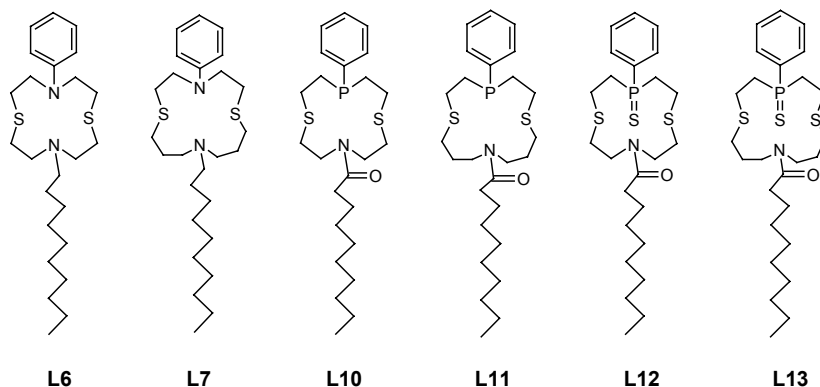


Figura V. 5. Ionòfors sintetitzats en el present treball.

La calibració dels ISEs desenvolupats es va realitzar amb un potenciòmetre digital *Crison* ( $\pm 0.1$  mV). Com elèctrode de referència es va utilitzar un elèctrode de Ag/AgCl de doble unió líquida *Orion 90-02-00* amb NaNO<sub>3</sub> 0.1 M a la cambra externa. Per la preparació de les membranes es va emprar PVC d'alt pes molecular (Fluka), *o*-nitrofenil octil èter (*o*-NPOE) (Fluka Biochemicals), tetrakis(4-clorofenil)borat potàssic (TCBP) (Fluka Biochemicals) i THF (Merck). Les mesures es van realitzar emprant aigua bidestil·lada i sals de la puresa més elevada que es podia trobar al mercat.

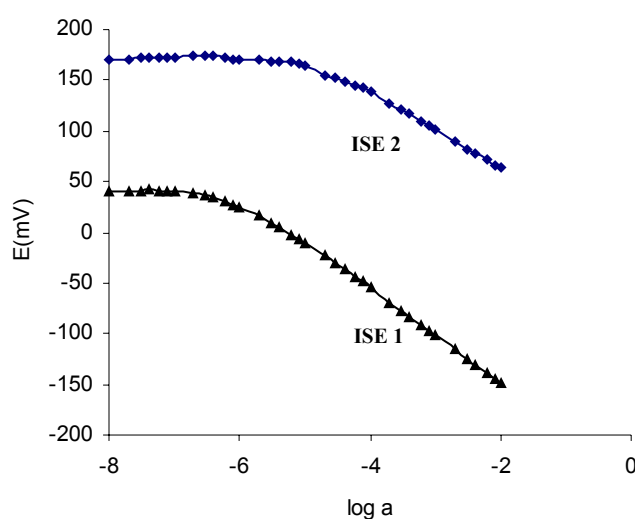
### 2.1 Resposta enfront l'anió ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>

En primer lloc es va voler estudiar si l'ionòfor **L10** millorava els resultats obtinguts amb l'ionòfor **o(13)PS<sub>2</sub>** enfront l'anió perclorat. Per realitzar l'estudi es prepararen dues membranes, una amb ionòfor (**ISE 1**) i l'altre sense (**ISE 2**) (Taula V. 5), per tal de poder veure quin era l'efecte de l'ionòfor en la resposta dels elèctrodes preparats. La composició de membrana utilitzada en aquests estudis va ser la mateixa que la utilitzada, el seu dia, amb el macrocicle **o(13)PS<sub>2</sub>** per així obtenir resultats comparables. Les calibracions es van realitzar emprant solucions de NaClO<sub>4</sub>.

	<b>ISE 1</b>	<b>ISE 2</b>
<b>mg ionòfor</b>	4.7	0
<b>mg o-NPOE</b>	64.0	64.0
<b>mg PVC</b>	31.3	31.3

Taula V. 5

Al Gràfic V. 2 podem veure les corbes de calibració obtingudes. La corba de calibració obtinguda amb l'elèctrode **ISE 1** presenta descens del potencial amb l'augment de l'activitat de l'anió perclorat. Aquest resultat, que indica que la membrana preparada és sensible a un anió, és coherent amb el resultat obtingut amb l'ionòfor **o(13)PS<sub>2</sub>** i per tant novament l'espècie electroactiva resulta ser el macrocicle oxidat. L'elèctrode **ISE 2** sense ionòfor també respon a la variació d'activitat de l'anió perclorat (Taula V. 6) degut a la presència d'impureses catióniques en el PVC i/o en el o-NPOE de la membrana que interaccionen amb l'anió perclorat i fan que la membrana es sensibilitzi als anions.<sup>15</sup> Si compararem les corbes de calibració podem veure com el resultat obtingut amb la membrana amb ionòfor presenta millors valors de LPD i de pendent S, fet que ens indica el paper determinant de l'ionòfor **L10** en la resposta dels elèctrodes.



Gràfic V. 2. Corbes de calibració front l'anió perclorat.

	ISE 1	ISE 2	o(13)PS <sub>2</sub>
<b>S (mV/dècada)</b>	-47	-37	-56
<b>LPD (M)</b>	$9 \cdot 10^{-7}$	$7 \cdot 10^{-6}$	$8 \cdot 10^{-7}$
<b>Temps de resposta</b>	<15	<15	<10

Taula V. 6

El valor de *S* obtingut per l'elèctrode **ISE 1** és inferior als  $-56$  mV/dècada esperats per a un anió monovalent fet que indica que l'elèctrode experimenta una desviació important del comportament nernstià. Aquestes desviacions degudes en molt casos a la naturalesa física de la membrana, poden variar en funció de com s'ha produït el procés de formació d'aquesta sobre el suport conductor de resina epoxi.<sup>7</sup>

Els resultats obtinguts amb el ionòfor **L10** enfront l'anió perclorat no milloren els resultats de l'ionòfor **o(13)PS<sub>2</sub>** (Taula V. 6) i per tant no es preveu aprofundir en el seu estudi.

## 2.2 Resposta enfront el catió Cu(II)

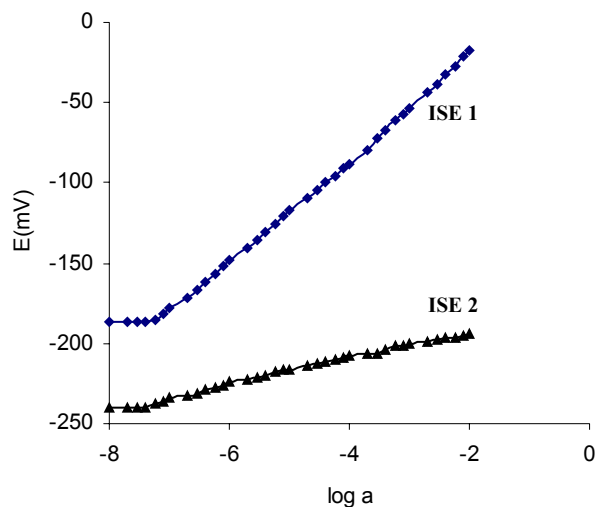
En el grup d'investigació també s'han realitzat estudis per avaluar la capacitat sensora dels lligands fosfamacroíclics enfront Cu(II).<sup>15</sup> Tal i com hem comentat a la introducció del present treball (capítol I, apartat 2.1), els elèctrodes preparats amb aquests lligands mostraven bona resposta enfront aquest catió però presentaven uns temps de resposta molt gran, superiors als dos minuts i un temps de vida molt curt degut a la pèrdua d'ionòfor del si de la membrana fet que va impedir els seu estudi amb més profunditat.<sup>15</sup>

Per tal d'obtenir resultats comparatius es va emprar la mateixa composició de membrana que la que podem trobar per l'elèctrode comercial Cu(II) de Fluka Biochemicals.<sup>16</sup> En aquest cas també es van preparar dos elèctrodes, un amb membrana amb ionòfor (**ISE 1**) i un altre amb membrana sense ionòfor (**ISE 2**) (Taula V. 7) per tal de poder determinar el paper de l'ionòfor en la resposta. Cal destacar que l'ús del TCBP com additiu excloent d'anions és molt important en el nostre cas perquè l'ionòfor **L10** és actiu en vers els anions. La calibració de l'elèctrode es van realitzar utilitzant solucions aquoses de  $\text{CuCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ .

	ISE 1	ISE 2
mg ionòfor	6.9	0
mg o-NPOE	34.3	34.3
mg PVC	57.2	57.2
mg TCBP	1.6	1.6

Taula V. 7

Al Gràfic V. 3 es mostren les corbes de calibració obtingudes. Podem veure com l'elèctrode amb ionòfor (**ISE 1**) respon molt bé a l'analit, mentre que l'elèctrode sense ionòfor (**ISE 2**) pràcticament no presenta variacions de potencial, fet que indica que l'ionòfor realitza un paper determinant en el procés de reconeixement de l'ió Cu(II).



Gràfic V. 3. Corbes de calibració enfront el catió Cu(II).

	ISE 1	ELÈCTRODE FLUKA
S (mV/dècada)	32	28
LPD (M)	$6 \cdot 10^{-8}$	$1.4 \cdot 10^{-7}$
Rang lineal	$10^{-7}$ - $10^{-2}$	$10^{-6}$ - $10^{-1}$
Temps de resposta	<10	<10

Taula V. 8

Els paràmetres de calibració obtinguts són molt bons i milloren el LPD de l'elèctrode comercial de Fluka. Aquest resultat són molt esperançadors ja que amb els ionòfors **L11**, **L12** i **L13** s'esperen resultats similars.

### 3 Estudis a realitzar

Atesos els bons resultats obtinguts amb el lligand **L10** en vers el Cu(II) s'ha iniciat una col·laboració amb el grup de Nanobiotecnologia del Parc Científic de Barcelona per tal d'estudiar el lligand **L10** amb més profunditat juntament amb la resta de lligands sintetitzats. Un estudi complet de les característiques d'aquests macrocicles com a ionòfors permetria determinar quina diferència en les propietats sensores produeix el canvi del nombre de baules del macrocicle i la sulfuració de l'àtom de fòsfor.

El fet més interessant d'aquesta col·laboració és que a part d'assajar-se el comportament dels macrocicles com a ionòfors en ISEs també s'estudiarà el seu comportament en microelèctrodes ISEs i ISFETs de nova generació integrats en microxips (Figura V. 6). Aquests dispositius tenen aplicacions en el camp biomèdic, ja que l'ús de microelèctrodes per mesurar la concentració de determinats ions en teixits vius pot oferir informació molt valuosa dins del camp de la cirurgia cardíaca o el trasplantament d'òrgans.<sup>17</sup>

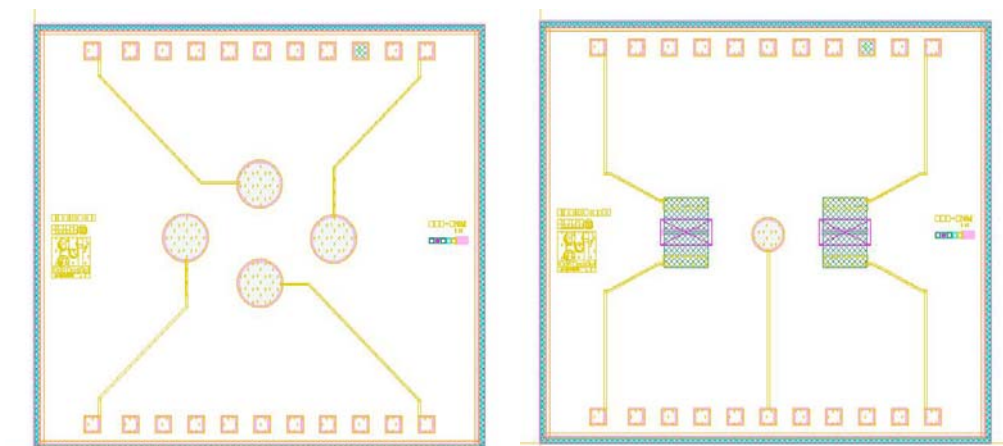


Figura V. 6. Dispositius ISE i ISFET integrats en microxips.

## 4 Bibliografia

- <sup>1</sup> Lehn, J. M. *Science*. **1985**, n. 227, p. 849.
- <sup>2</sup> Hulanick, A.; Glab, S.; Ingman, F. *Pure and Appl. Chem.* **1991**, v. 9, n. 63, p. 1247.
- <sup>3</sup> Casassas, E.; Alegret, S. *Compendi de nomenclatura de Química Analítica*. Barcelona: Institut d'Estudis Catalans, **1987**.
- <sup>4</sup> Lima J. L. F. C.; Machado, A. A. S. C. *IV Reuniao Nacional de Electroquímica*, Braga: **1983**, Resumen C30.4.
- <sup>5</sup> Vögtle, F.; Puff, H.; Iriedrichs, E.; Müller, W. M. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1982**, p. 1398.
- <sup>6</sup> Amman, D. *Ion Selective Electrodes. Principle, Design and Aplications*. Berlin: Springer-Verlag, **1986**.
- <sup>7</sup> Jiménez, C. P. “*Sensores de Ag<sup>+</sup> basados en tioéteres*”. Tesi Doctoral presentada a la Universitat Autònoma de Barcelona. **1992**.
- <sup>8</sup> IUPAC, *Compendium of Analytical Nomenclature*. Oxford: Analytical Press, **1978**.
- <sup>9</sup> Nikolskii, B. P.; Schultz, M. M.; Belijustin, A. A.; Lev, A. A. *Glass Electrodes for Hydrogen and Other Cations*. New York: Eisenman, **1967**.
- <sup>10</sup> “Silver Ionophore II”. Search Center [en línia]. [s. 1.]: Sigma-Aldrich, cop 2003. [http://www.sigmaaldrich.com/suite7/Brands/Fluka\\_\\_Riedel\\_Home.html](http://www.sigmaaldrich.com/suite7/Brands/Fluka__Riedel_Home.html) [consulta gener 2004].
- <sup>11</sup> Casabó, J.; Mestres, L.; Escriche, L.; Teixidor F.; Pérez-Jimenez, C. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1991**, p. 1967.
- <sup>12</sup> Casabó, J.; Perez-Jiménez, C.; Escriche, Ll.; Alegret, S.; Martinez-Fabregas, E.; Teixidor, F. *Chemistry Letters*. **1990**, p. 1107.
- <sup>13</sup> Baczuk, R. J.; Dubois, R. J. *Anal. Chem.* **1968**, v. 40, p. 685.
- <sup>14</sup> Casabó J.; Escriche L.; Pérez-Jiménez, C.; Muñoz, J. A.; Teixidor, F.; Bausells, J.; Errachid, A. *Anal. Chim. Acta*. **1996**, n. 320, p. 63.
- <sup>15</sup> Muñoz-Martinez, J. A. “*Síntesis i estudio complejante de nuevos ligandos acíclicos y macrocíclicos que incorporan fósforo como heterátomo*”. Tesi Doctoral presentada a la Universitat Autònoma de Barcelona, **1996**.
- <sup>16</sup> “Cooper (II) ionophore”. Search Center [en línia]. [s. 1.]: Sigma-Aldrich, cop 2003. [http://www.sigmaaldrich.com/suite7/Brands/Fluka\\_\\_Riedel\\_Home.html](http://www.sigmaaldrich.com/suite7/Brands/Fluka__Riedel_Home.html) [consulta gener 2004].
- <sup>17</sup> Errachid, A.; Ivorra, J. et al. *Sens. Actuators, B, Chem.* **2001**, n. 78, p. 279.

**CONCLUSIONS**

# 1 Conclusions

## CAPÍTOL II: SÍNTESI I CARACTERITZACIÓ DE MACROCICLES

- 1) L'ús de precursors dihalogenats com la bis(2-clorometil)amina (**1**) o la bis(3-cloropropil)amina (**3**) ha resultat ser un bon mètode per obtenir lligands macrocíclics d'entorn N<sub>2</sub>S<sub>2</sub> en un sol pas i amb rendiments molt elevats. Les reaccions de ciclació realitzades amb aquests precursors i el ditiol N,N-bis(2-mercaptoetil)anilina (**7**) emprant CsOH com a base i DMF com a dissolvent permeten obtenir els lligands **L1** i **L2** amb rendiments quasi quantitius. L'estudi realitzat descarta el Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> com a base d'aquests tipus de reaccions de ciclació degut a la formació de derivats de l'oxazolidin-2-ona.
- 2) Els lligand macrocíclics **L1** i **L2** es poden funcionalitzar fàcilment amb cadenes alifàtiques llargues per donar macrocicles amb un fort caràcter lipofílic.
- 3) El iodur del (ferrocenilmetil)trimetilamoni (**17**) permet sintetitzar els macrocicles ferrocènics **L14** i **L15** per funcionalització dels macrocicles **L1** i **L2** amb rendiments moderats.
- 4) El trifosgè ha mostrat ser millor agent clorant de l'àcid 1,1'-ferrocedicarboxílic que el clorur d'oxalil.
- 5) L'ús del diiodur de 1,1'-(1,1'-ferrocediil)bis(N,N,N-trimetil)metanamini (**19**) no ha resultat ser un bon mètode per a l'obtenció del bimaicrocicle **Bi-L15** a partir del lligand **L2**. Únicament ha estat possible obtenir el bimaicrocicle amb ponts metil **Bi-L15** per reducció del bimaicrocicle amb ponts amida **Bi-L16** seguint el procediment habitual. S'ha aconseguit resoldre l'estructura cristal·lina del primer bimaicrocicle amb funcions tioèter sintetitzat fins al moment.
- 6) És viable obtenir macrocicles d'entorn NS<sub>2</sub>P potencialment funcionalitzables **L3** i **L4** en un sol pas, per reacció de ciclació en THF entre els precursors bis(2-cloroetil)amina (**1**) i bis(3-cloropropil)amina (**3**) i el precursor fosfoditiolat 3-fenil-3-fosfopentan-1,5-ditiolat de liti (**12**).

- 7) La funcionalització directa dels macrocicles NS2P **L3** i **L4** amb cadenes alifàtiques llargues per N-alkilació o N-acilació no és viable. Tampoc és viable l'obtenció de precursors dihalogenats funcionalitzats per reacció de l'1-bromodecà amb la bis(2-clorometil)amina (**1**) o la bis(3-cloropropil)amina (**3**).
- 8) La síntesi de macrocicles d'entorn NS2P amb funcionalitzacions alifàtiques, **L10** i **L11**, s'aconsegueix per mitjà de reaccions de ciclació dels precursors dihalogenats prèviament funcionalitzats N,N-bis(2-cloroetil)decanamida (**15**) i N,N-bis(3-cloropropil)decanamida (**16**) i el precursor ditiolat 3-fenil-3-fosfopentan-1,5-ditiolat de liti (**12**). La sulfuració dels macrocicles **L10** i **L11** condueix als derivats sulfurats **L12** i **L13** amb bons rendiments.
- 9) No s'han pogut sintetitzar macrocicles ferrocènics d'entorn NS2P degut a que la funcionalització dels macrocicles **L3** i **L4** no és viable i a la dificultat de sintetitzar un precursor funcionalitzat amb el grup ferrocè. Els dialcohols N,N-bis(2-hidroxietil)(ferrocenilmetil)amina (**26**) i N,N-bis(3-hidroxipropil)(ferrocenilmetil)amina (**27**) no permeten la síntesi de precursors dihalogenats o ditosilats funcionalitzats amb el grup ferrocè.
- 10) La síntesi del dietil (ferrocenilmetil)fosfonat (**31**) a partir del iodur del (ferrocenilmetil)trimetilamoni (**17**) i el trietilfosfit es millora sensiblement augmentant el temps de reacció dels reactius. En el present treball s'ha obtingut un rendiment per la reacció del 88%, superior al 63% que es pot trobar a la bibliografia.
- 11) La reducció del dietil (ferrocenilmetil)fosfonat (**31**) amb la mescla reductora suau  $\text{LiAlH}_4/\text{Me}_3\text{SiCl}$  permet obtenir el (ferrocenilmetil)fosfà (**29**) amb un rendiment del 98%. El rendiment global de la nova ruta sintètica assajada en aquest treball millora amb escreix les rutes sintètiques que es poden trobar a la bibliografia.
- 12) La reacció del 3-bromo-1-cloropropà amb el (ferrocenilmetil)fosfà (**29**) permet sintetitzar de manera quantitativa el bis(3-cloropropil)(ferrocenilmetil)fosfà (**32**), el primer precursor dihalogenat funcionalitzat amb el grup ferrocè a través de l'àtom de fòsfor. Aquest precursor s'obté en forma d'oli i es pot manipular en atmosfera oberta sense observar l'oxidació del grup fosfina. El precursor en dissolució, en canvi, s'oxida.



- 13) La reacció de ciclació del precursor bis(3-cloropropil)(ferrocenilmetil)fosfà (**32**) amb el ditiol N,N-bis(2-mercaptoetil)anilina (**7**) permet accedir al macrocicle **L17**, el primer macrocicle d'entorn NS2P funcionalitzat amb el grup ferrocè. La reacció s'ha de realitzar a 50°C per tal d'assegurar la reacció completa del precursor dihalogenat. En aquesta reacció també s'obté el derivat oxidat **L18**, el qual pot ser reduït amb la mescla reductora LiAlH<sub>4</sub>/Me<sub>3</sub>SiCl per donar el macrocicle **L17**.

### CAPÍTOL III: SÍNTESI I CARACTERITZACIÓ DE COMPLEXOS

- 14) S'ha estudiat el caràcter complexant de tots els macrocicles sintetitzats envers Pd(II), Cu(II) i Ni(II). En la majoria de casos la reacció de complexació afavoreix la formació de l'estereoisòmer **1**(++++). L'excepció a aquest comportament es produeix en el cas del complex [Pd(**L2**)](BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> el qual s'obté com a barreja d'estereoisòmers. El nombre de baules del macrocicle **L2** no és la causa d'aquest fet ja que els complexos [Pd(**L4**)](BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, [Pd(**L15**)](BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, [Pd(**L7**)](BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> i [Pd<sub>2</sub>(**Bi-L15**)](BF<sub>4</sub>)<sub>4</sub> de lligands amb el mateix nombre de baules s'obtenen com a un únic estereoisòmer.
- 15) Els macrocicles d'entorn N2S2 són, en general, bons agents complexants del Pd(II) i del Cu(II) però mal agents complexants del Ni(II). El lligand **L14** no ha mostrat ser un bon agent complexant envers cap d'aquests metalls, mentre que en el cas del lligand bimaqurocíclic **Bi-L15** únicament s'ha pogut sintetitzar el complex [Pd(**Bi-L15**)](BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.
- 16) Els lligands d'entorn NS2P **L4** i **L17** són més bons agents complexants del Ni(II) que els lligands maqurocíclics equivalents d'entorn N2S2 **L2** i **L15**. La causa d'aquesta diferència en la capacitat complexant envers aquest metall sembla ser la presència del fòsfor en el sistema donador.
- 17) Les reaccions de complexació dels lligands **L4** i **L17**, d'entorn NS2P, donen lloc als complexos de Ni(II) planoquadrats [Ni(**L4**)](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> i [Ni(**L17**)](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>. La interacció de l'acetonitril amb el Ni(II) planoquadrat per formar el corresponent complex pentacoordinat no es produeix.

- 18) La resolució de les estructures cristal·lines dels complexos ha permès comprovar com en el cas dels lligands de 12 baules, el metall complexat no es pot situar en el si de la cavitat macrocíclica degut a la mida de l'anell macrocíclic i aquest se situa fora del pla format pels àtoms donadors. En canvi, en el cas dels macrocicles de 14 baules el metall se situa molt més proper al pla format pels àtoms donadors de l'anell. Aquest efecte queda clarament reflectit en el cas de les estructures cristal·lines dels complexos  $[\text{Cu}(\text{ClO}_4)(\text{L1})]\text{ClO}_4$  i  $[\text{Pd}(\text{L5})](\text{BF}_4)_2$  de macrocicles de 12 baules i dels complexos  $[\text{Cu}(\text{L2})](\text{BF}_4)_2$ ,  $[\text{Pd}(\text{L4})](\text{BF}_4)_2$  i  $[\text{Pd}(\text{L17})](\text{BF}_4)_2$  de macrocicles de 14 baules.
- 19) S'ha pogut resoldre l'estructura cristal·lina dels complexos  $[\text{NiBr}(\text{L17})]\text{ClO}_4$  i  $[\text{NiI}(\text{L17})]\text{ClO}_4$  i en ambdós casos l'halur se situa en la posició menys impedida estèricament.
- 20) La disposició en forma de corona dels hidrògens  $H_5$ ,  $H_7$  i  $H_9$  de l'anell macrocíclic del complex  $[\text{Ni}(\text{L17})](\text{ClO}_4)_2$  afavoreix que es produeixi una interacció entre aquests hidrògens i els anions halur. La formació dels complexos  $[\text{NiCl}(\text{L17})]\text{ClO}_4$ ,  $[\text{NiBr}(\text{L17})]\text{ClO}_4$  i  $[\text{NiI}(\text{L17})]\text{ClO}_4$  no pot ser atribuïda exclusivament a una interacció covalent amb el catió Ni(II). Les distàncies Ni-Br i Ni-I dels complexos, els espectres UV-VIS, les mesures de RMN, i les mesures de conductivitat proven l'existència d'interaccions  $H_5\text{-X}$ ,  $H_7\text{-X}$  i  $H_9\text{-X}$  i desestimen l'existència d'interaccions covalents fortes entre els halògens i el centre metàl·lic.
- 21) El complex  $[\text{Pd}(\text{L17})](\text{BF}_4)_2$  interacciona amb halurs d'una manera similar a com ho fa el complex  $[\text{Ni}(\text{L17})](\text{ClO}_4)_2$ , fet que prova que en aquests tipus de complexos es produeixen interaccions fortes entre els halurs i els hidrògens  $H_5$ ,  $H_7$  i  $H_9$ .

#### CAPÍTOL IV: ESTUDIS VOLTAMPEROMÈTRICS

- 22) La caracterització per voltamperometria cíclica dels lligands ferrocènics sintetitzats indica que tots presenten processos redox del parell  $Fc_L^+/Fc_L$  quasireversibles. Els lligands ferrocènics estudiats també presenten processos redox associats als grups amina dels lligands macrocíclics. En el cas del lligand ferrocènic d'entorn NS2P, **L17**, l'oxidació de l'àtom de fòsfor condueix a l'obtenció de voltamperogrames cíclics molt més complexos.

- 23) El lligand ferrocènic **L14** no és un bon candidat com a “signaling agent” de cations perquè els processos d’oxidació associats a l’anell macrocíclic no permeten estudiar les pertorbacions del parell  $F_{C_L^+}/F_{C_L}$  induïdes per la presència dels cations.
- 24) El parell redox  $F_{C_L^+}/F_{C_L}$  del lligand **L15** es veu afectat de manera similar pels diferents cations metàl·lics estudiats i únicament el Hg(II) sembla induir una pertorbació lleugerament més petita. Els valors de  $\Delta E(E_{1/2 \text{ complex}} - E_{1/2 \text{ L15}})$  per a tots els cations són molt semblants, fet que descarta aquest macrocicle com un bon “signaling agent” de metalls de transició. Tot i això, els valors de  $\Delta E(E_{1/2 \text{ complex}} - E_{1/2 \text{ L15}})$  són elevats, fet que corrobora que els lligands ferrocènics amb ponts metil són uns bons candidats per a ser sensors amperomètrics.
- 25) Els estudis realitzats amb el lligand **L16** corroboren que els macrocicles ferrocènics amb ponts amida no són uns bons candidats com a “signaling agents” de cations, ja que els valors de  $\Delta E(E_{1/2 \text{ complex}} - E_{1/2 \text{ L15}})$  observats són quasi nuls.
- 26) El complex  $[\text{Pd}_2(\text{Bi-L15})](\text{BF}_4)_4$  presenta un valor de  $E_{1/2}$  pel parell  $F_{C_L^+}/F_{C_L}$  de 399 mV. Aquest és un valor molt elevat, fet que indica que aquests sistemes bimacrocíclics són els millors candidats per ser estudiats amb més profunditat com a possibles sensors amperomètrics.
- 27) En el cas del macrocicle NS2P **L17**, el fet que el ferrocè es trobi unit al macrocicle a través de l’àtom de fòsfor, produeix que les pertorbacions induïdes per la presència de metalls siguin inferiors a les observades amb el macrocicle equivalent d’entorn N2S2 **L15**. Aquesta diferència s’atribueix a les característiques electrodonadores de l’àtom de fòsfor.
- 28) El seguiment realitzat del parell  $F_{C_L^+}/F_{C_L}$  del complex  $[\text{Ni}(\text{L17})](\text{ClO}_4)_2$  en presència de  $\text{Br}^-$  i  $\text{Cl}^-$  desestima aquest complex com a possible “signaling agent” d’anions, ja que els valors  $E_{1/2}$  dels complexos  $[\text{NiCl}(\text{L17})]\text{ClO}_4$ ,  $[\text{NiBr}(\text{L17})]\text{ClO}_4$  no difereixen significativament del valor obtingut pel complex  $[\text{Ni}(\text{L17})](\text{ClO}_4)_2$ .

## CAPÍTOL V: ESTUDIS PRELIMINARS EN ISEs

- 29) L'elèctrode preparat amb l'ionòfor **L10** respon a l'anió perclorat però no millora el resultat obtingut amb l'ionòfor **o(13)PS2** estudiat anteriorment en el nostre grup d'investigació.
- 30) L'elèctrode preparat amb l'ionòfor **L10** respon al catió Cu(II) i millora el LPD de l'elèctrode comercial de Fluka. Aquest resultat és molt esperançador però no es pot saber si aquest macrocicle és un bon candidat com a ionòfor fins que no es realitzin mesures d'interferències, es determini el temps de vida i la influència del pH en la resposta de l'elèctrode.

**EXPERIMENTAL**

<b>1</b>	<b>Instrumentació emprada</b>	<b>185</b>
<b>2</b>	<b>Reactius comercials i dissolvents</b>	<b>185</b>
<b>3</b>	<b>Precaucions</b>	<b>186</b>
<b>4</b>	<b>Precursors de síntesi. Síntesi i caracterització</b>	<b>187</b>
	▪ bis(3-hidroxipropil)amina (2)	187
	▪ bis(3-cloropropil)amina (3)	188
	▪ N,N-bis(2-bromoetil)anilina (5)	189
	▪ N,N-bis(2-mercaptoetil)anilina (7)	190
	▪ 3-fenil-3-fosfopentan-1,5-ditiolat de liti (12)	191
	▪ N,N-bis(2-cloroetil)decanamida (15)	192
	▪ N,N-bis(3-cloropropil)decanamida (16)	193
	▪ iodur de (ferrocenilmetil)trimetilamoni (17)	194
	▪ 1,1'-bis(N,N-dimetilaminometil)ferrocè (18)	195
	▪ diiodur de 1,1'-(1,1'-ferrocediil)bis(N,N,N-trimetil)metanamini (19)	195
	▪ àcid ferrocenoic (20)	196
	▪ àcid 1,1'-ferrocedicarboxílic (21)	197

▪ (clorocarbonil)ferrocè (22)	198
▪ 1,1'-bis(clorocarbonil)ferrocè (23)	199
▪ N,N-bis(2-hidroxietil)(ferrocenilmetil)amina (26)	200
▪ N,N-bis(3-hidroxipropil)(ferrocenilmetil)amina (27)	201
▪ (ferrocenilmetil)bis(hidroximetil)fosfà (28)	202
▪ dietil (ferrocenilmetil)fosfonat (31)	203
▪ (ferrocenilmetil)fosfà (29)	204
▪ bis(3-cloropropil)(ferrocenilmetil)fosfà (32)	205
<b>5 Lligands macrocíclics. Síntesi i caracterització</b>	<b>206</b>
▪ 4-fenil-1,7-ditia-4,10-diazaciclododecà (L1)	206
▪ 4-fenil-1,7-ditia-4,11-diazaciclodecà (L2)	207
▪ 4-fenil-1,7-ditia-4-fosfa-10-azaciclododecà (L3)	208
▪ 4-fenil-1,7-ditia-4-fosfa-11-azaciclodecà (L4)	209
▪ 4,10-difenil-1,7-ditia-4-fosfa-10-azaciclododecà (L5)	210
▪ 4-fenil-10-decil-1,7-ditia-4,10-diazaciclododecà (L6)	211
▪ 4-fenil-11-decil-1,7-ditia-4,11-diazaciclodecà (L7)	212
▪ 4-fenil-10-decanoil-1,7-ditia-4-fosfa-10-azaciclododecà (L10)	213
▪ 4-fenil-11-decanoil-1,7-ditia-4-fosfa-11-azaciclodecà (L11)	214
▪ 4-fenil-10-decanoil-1,7-ditia-4-fosfa-10-azaciclododecà-4-sulfur (L12)	215
▪ 4-fenil-11-decanoil-1,7-ditia-4-fosfa-11-azaciclodecà-4-sulfur (L13)	216
▪ (4-fenil-10-ilmetil-1,7-ditia-4,10-diazaciclododecà)ferrocè (L14)	217
▪ (4-fenil-11-ilmetil-1,7-ditia-4,11-diazaciclodecà)ferrocè (L15)	218
▪ (4-fenil-11-ilcarbonil-1,7-ditia-4,11-diazaciclodecà)ferrocè (L16)	219
▪ 1,1'-bis(4-fenil-11-ilcarbonil-7-ditia-4,11-diazaciclodecà)ferrocè (Bi-L16)	220
▪ 1,1'-bis(4-fenil-11-ilmetil-1,7-ditia-4,11-diazaciclodecà)ferrocè (Bi-L15)	221
▪ 4-fenil-11-ferrocenilmetil-1,7-ditia-4-aza-11-fosfaciclodecà (L17)	222
▪ 4-fenil-11-ferrocenilmetil-1,7-ditia-4-aza-11-fosfaciclodecà-11-òxid (L18)	224
<b>6 Síntesi i caracterització de productes que contenen la unitat oxazolidin-2-ona</b>	<b>225</b>
▪ N,N-bis(5-(N-oxazolidin-2-ona)-3-tiapentil)anilina (8)	225
▪ 3-(2-cloroetil)-oxazolidin-2-ona (9)	226
▪ 6-oxa-1,11-bis(N-oxazolidin-2-ona)-2,10-ditiaundecà (10)	227
<b>7 Complexos. Síntesi i caracterització</b>	<b>228</b>
7.1 Complexos de Pd(II)	228
7.2 Complexos de Cu(II)	234
7.3 Complexos de Ni(II)	235

## 1 Instrumentació emprada

Les anàlisis elementals s'han realitzat en el Servei d'Anàlisi Química (SAQ) de la Universitat Autònoma de Barcelona utilitzant un aparell *Carlo Erba CHNS EA-1108*.

Els espectres infraroig s'han realitzat en pastilla de KBr (per als productes sòlids) i emprant finestres de NaCl (per als olis), en un espectrofotòmetre *IR-FT Perkin Elmer 2000* de la Unitat de Química Inorgànica de la Universitat Autònoma de Barcelona. Per enregistrar els espectres infraroig també s'ha emprat l'espectrofotòmetre *Bruker TENSOR (ATR-FT-IR)* del Servei d'Anàlisi Química (SAQ).

Els espectres electrònics s'han realitzat al Servei d'Anàlisi Química (SAQ) en un espectrofotòmetre *UV-VIS HP 8453* amb cubetes de quars d'un centímetre de camí òptic.

Els espectres de masses d'impacte electrònic (IE) i d'ionització química en plasma d'amoníac (IQ) s'han enregistrat emprant l'espectròmetre de masses *HP 298s GC/MS System* pertanyent al Servei d'Anàlisi Química (SAQ). Les mesures d'espectroscòpia de masses ESI(+)-IT s'han realitzat a l'espectròmetre *API 150 (Applied Biosystems)*.

Les mesures de conductivitat s'han obtingut emprant un conductímetre *CyberScan CON 500 (Euthech Instruments)*.

Els espectres de RMN s'han enregistrat en un aparell *Bruker AC-250 MHz* del Servei de RMN de la Universitat Autònoma de Barcelona, emprant TMS com a referència interna pels nuclis  $^1\text{H}$  i  $^{13}\text{C}$ , i  $\text{H}_3\text{PO}_4$  85% com a referència externa pel  $^{31}\text{P}$ . Els espectres de  $^{13}\text{C}$  i  $^{31}\text{P}$  s'han enregistrat amb desacoblament de  $^1\text{H}$ .

Les estructures cristal·lines s'han resolt mitjançant difracció de raigs X en un difractòmetre *RIGAKU AFC5S* de la Universitat de Turku (Finlàndia).

Les reaccions de ciclació en DMF s'han realitzat emprant un aparell perfussor *PERFUSOR B. Braun ED-2 1-299 ml/h* i xeringues *Original-Perfusor- Spritze OPS 50 ml Luer Lock*. Les reaccions de ciclació, en les que s'ha emprat THF com a dissolvent, s'han realitzat amb embuts *Normag* d'addició compensada de 100 ml de capacitat.

## 2 Reactius comercials i dissolvents

Els reactius comercials i els dissolvents de síntesi han estat adquirits a les cases Fluka, Acros, Panreac, SDS, Strem i Aldrich. Cap d'ells ha necessitat tractament previ a la seva utilització, a excepció dels dissolvents que s'han fet servir en síntesis en els que s'havia d'evitar la presència d'aigua. En aquests casos els dissolvents s'han assecat mitjançant les tècniques habituals i s'han destil·lat en atmosfera de nitrogen. La seva conservació s'ha realitzat emprant tamís molecular de 3 i 4 Å.



### 3 Precaucions

Cal una especial precaució en la manipulació de les fosfines degut a la seva perillositat, sobretot quan aquestes no estan totalment funcionalitzades. El fenilfosfà és un producte molt pirofòric, d'olor penetrant i altament cancerigen. El fenilfosfà emprat es troba guardat en flascons segellats sota atmosfera d'argó, essent especialment perillós el moment en que aquestes s'han d'obrir.

Els derivats halogenats i especialment els derivats dihalogenats són compostos irritants per inhalació i per contacte amb la pell. Per això s'han de manipular sempre a la vitrina. Els tiols són compostos tòxics, d'olor desagradable, que també cal manipular a la vitrina.

Les sals que contenen anions perclorat són explosives, especialment si estan seques i es rasquen, de manera que s'han de manipular amb compte encara que es treballi amb petites quantitats.

Els ditiols precursors, els fosfaderivats i els lligands macrocíclics han estat sintetitzats sota nitrogen, emprant tècniques Schlenk i de línia de buit ja que s'oxiden fàcilment. Les separacions dels productes de reacció de les reaccions de ciclació dels fosfamacrocicles amb columna de sílice s'han realitzat sota nitrogen, desoxigenant la sílice prèviament i emprant dissolvents perfectament desoxigenats.

## 4 Precursors de síntesi. Síntesi i caracterització

### ▪ bis(3-hidroxipropil)amina (2)

Refluïm durant 24 h una solució de 3-amino-1-propanol (145 ml, 1.90 mol), 1-cloro-3-hidroxipropà (80 ml, 1.22 mol) en aigua (500 ml). Afegim KOH a la solució (75 g) per tal de neutralitzar el clorhidrat format, agitem durant 2 h i evaporem el dissolvent. Afegim 250 ml de clorur de metilè sobre l'oli blanquinós obtingut observant l'aparició de grans quantitats d'un precipitat blanc corresponent al KCl. Filtrem i rentem el KCl diverses vegades amb el mateix dissolvent. Assequem la fase orgànica amb sulfat magnèsic (12 h), filtrem i evaporem el dissolvent, obtenint un oli molt viscos de color fosc. El cru de reacció es destil·la al buit (1 mm de Hg), obtenint-se el producte de la fracció que destil·la a 150 C° en forma d'oli viscos incolor (53.50 g, 33%). Anàlisi trobat (calculat per C<sub>6</sub>H<sub>15</sub>NO<sub>2</sub>): C, 52.39 (54.11); H, 11.63 (11.35); N, 10.05 (10.52). P.m.: 133.19 g/mol.

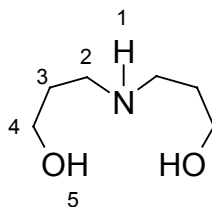
### IR (ATR)

v (cm <sup>-1</sup> )	3272(b), 2929(l), 2840(l), 1446(lm), 1370(lm), 1110(lm), 1058(ml)
-----------------------	---

### RMN (CDCl<sub>3</sub>)

<sup>1</sup> H δ(ppm)	Multiplicitat	Integral	Assignació
3.95	b	2H	H <sub>5</sub>
3.54	t	4H	H <sub>4</sub>
2.62	t	4H	H <sub>2</sub>
1.55	q	4H	H <sub>3</sub>
-	-	1H	H <sub>1</sub>

<sup>13</sup> C δ(ppm)	Assignació
61.32	C <sub>4</sub>
47.66	C <sub>2</sub>
31.35	C <sub>3</sub>



▪ **bis(3-cloropropil)amina (3)**

Sobre una solució de bis(3-hidroxipropil)amina (**3**) (24.84 g, 0.19 mol) en 350 ml de cloroform a 0°C i en intensa agitació, afegim gota a gota SOCl<sub>2</sub> (56 ml, 0.72 mol). A mesura que l'addició avança apareix un precipitat insoluble corresponent al clorhidrat format de l'amina que dificulta l'agitació. Un cop finalitzada l'addició refluïm durant 3 h, deixem refredar i afegim aigua freda gota a gota per tal d'eliminar l'excés de clorur de tionil. Realitzem extraccions amb aigua (3 x 200 ml) i basifiquem la fase aquosa amb una solució concentrada de carbonat sòdic fins a pH 8. Es realitzen extraccions amb èter etílic (3 x 200 ml), assequem la fase orgànica amb sulfat magnèsic (12 h), evaporem el dissolvent i finalment obtenim el producte desitjat en forma d'oli groguenc molt viscos que cristal·litza en forma d'agulles molt fines (17.42 g, 55%). Anàlisi trobat (calculat per C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>Cl<sub>2</sub>N): C, 41.28 (42.37); H, 7.75 (7.70); N, 7.87 (8.24). P.m.: 170.08 g/mol.

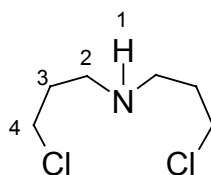
**IR (ATR)**

$\nu$  (cm<sup>-1</sup>) 2942(Im), 2818(Im), 1687 (Im), 1278(Im), 1150(Im), 789(I), 758(I), 719(Im)

**RMN (CDCl<sub>3</sub>)**

<sup>1</sup> H δ(ppm)	Multiplicitat	Integral	Assignació
3.63	t	4H	H <sub>4</sub>
2.80	t	4H	H <sub>2</sub>
1.98	q	4H	H <sub>3</sub>
1.04	b	1H	H <sub>1</sub>

<sup>13</sup> C δ(ppm)	Assignació
46.46	C <sub>4</sub>
42.83	C <sub>2</sub>
32.33	C <sub>3</sub>



▪ **N,N-bis(2-bromoetil)anilina (5)**

A una dissolució de N,N-bis(2-hidroxietil)anilina (15.00 g, 80 mmol) en cloroform (300 ml) a 0 °C afegim lentament un gran excés de PBr<sub>3</sub> (30 ml, 309 mmol). La dissolució resultant es porta a reflux durant 7 h a 50-60 °C i es manté en agitació durant 48 h. Evaporem el dissolvent sota corrent de nitrogen restant una pasta blanquinosa deguda principalment als fosfits formats. Seguidament afegim aigua a poc a poc (100 ml) i basifiquem en primer lloc amb NaOH 2 M i després amb Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> fins arribar a pH lleugerament bàsic. Realitzem diverses extraccions amb èter etílic (3 x 100 ml), assequem la fase etèria amb sulfat magnèsic anhidre (12 h) i concentrem fins a obtenir un oli groguenc molt clar que cristal·litza en forma de cristalls incoloros (18.66 g, 76%). Anàlisi trobat (calculat per C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>NBr<sub>2</sub>): C, 40.12 (39.12); H, 4.15 (4.27); N, 4.55 (4.56). P.m.: 307.02 g/mol.

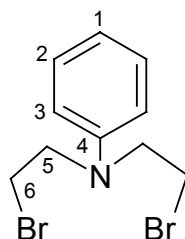
**IR (KBr)**

v (cm <sup>-1</sup> )	2930(lm), 2875(lm), 1950-1600(pl), 1597(ml), 1515(ml), 770(ml).
-----------------------	---

**RMN (CDCl<sub>3</sub>)**

<sup>1</sup> H δ(ppm)	Multiplicitat	Integral	Assignació
7.26	t	2H	H <sub>2</sub>
6.76	t	1H	H <sub>1</sub>
6.68	d	2H	H <sub>3</sub>
3.76	t	4H	H <sub>5</sub>
3.44	t	4H	H <sub>6</sub>

<sup>13</sup> C δ(ppm)	Assignació
145.70	C <sub>4</sub>
129.73	C <sub>2</sub>
117.78	C <sub>1</sub>
111.91	C <sub>3</sub>
53.24	C <sub>5</sub>
28.32	C <sub>6</sub>



▪ **N,N-bis(2-mercaptoetil)anilina (7)**

A una dissolució de N,N-Bis(2-bromoetil)anilina (**5**) (3.81 g, 12.4 mmol) en 200 ml d'etanol calent, afegim tiourea (2.29 g, 30 mmol). Refluïm la dissolució durant 5 h i deixem refredar a temperatura ambient. En evaporar l'etanol resta en el baló un oli groguenc, corresponent a la sal de diisotiouroni que solidifica en fred. Dissolem la sal en 100 ml d'aigua destil·lada, afegim bicarbonat sòdic (2.08 g, 24.8 mmol) i portem a reflux durant 1 hora. Deixem refredar i observem la formació d'un oli groguenc que queda enganxat per les parets del baló. Realitzem extraccions amb èter etílic (3 x 100ml), assequem l'extracte amb sulfat magnèsic anhidre (30 min), evaporem el dissolvent i obtenim finalment la N,N-bis(2-mercaptoetil)anilina com un oli groguenc opali (2.37 g, 90%) que cal guardar sota nitrogen. Anàlisi trobat (calculat per C<sub>10</sub>H<sub>15</sub>NS<sub>2</sub>): C, 56.36 (56.29); H, 7.12 (7.09); N, 6.75 (6.56); S, 29.85 (30.06). P.m.: 213.64 g/mol.

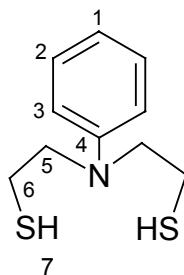
**IR (NaCl)**

$\nu$  (cm<sup>-1</sup>) 3400(b), 3050(lm), 3023(lm), 2934(lm), 2556(lm), 1599(ml), 1504(ml), 749(ml), 694(ml)

**RMN (CDCl<sub>3</sub>)**

<sup>1</sup> H δ(ppm)	Multiplicitat	Integral	Assignació
7.21	t	2H	H <sub>2</sub>
6.71	t	1H	H <sub>1</sub>
6.64	d	2H	H <sub>3</sub>
3.57	pt	4H	H <sub>5</sub>
2.75	pt	4H	H <sub>6</sub>
2.03	b	2H	H <sub>7</sub>

<sup>13</sup> C δ(ppm)	Assignació
146.61	C <sub>4</sub>
129.47	C <sub>2</sub>
117.14	C <sub>1</sub>
112.30	C <sub>3</sub>
54.94	C <sub>5</sub>
21.91	C <sub>6</sub>



▪ **3-fenil-3-fosfopentan-1,5-ditiolat de liti (12)**

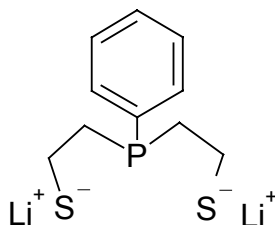
A una dissolució de fenilfosfà (2 g, 18.13 mmol) en THF (30 ml) a  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ , afegim n-BuLi 1.6 M en hexà (11.3 ml, 18.13 mmol), gota a gota, durant un període de 10 minuts. Seguidament addicionem una dissolució de sulfur d'etilè (1.1 ml, 18.13 mmol) en THF (20 ml) gota a gota, durant un període de 15 minuts. Posteriorment tornem a repetir el mateix procés, afegint n-BuLi 1,6 M en hexà (11.3 ml, 18.13 mmol), gota a gota, durant un període de 10 minuts i seguidament una solució de sulfur d'etilè (1.1 ml, 18.13 mmol) en THF (20 ml) gota a gota, durant un període de 15 minuts. A continuació es deixa que la mescla resultant arribi a temperatura ambient. Afegim el THF necessari fins arribar a 100 ml i obtenir d'aquesta manera 100 ml d'una dissolució de 3-fenil-3-fosfopentan-1,5-ditiolat de liti 0.18 M.

Aquest reactiu es fa reaccionar in situ amb el derivat dihalogenat corresponent per tal d'obtenir els macrocicles de fòsfor desitjats.

La fenilfosfina és un producte amb una olor molt forta, d'alta toxicitat, molt inestable, pirofòric i de preu extremadament elevat, i és per aquest motiu que la seva manipulació s'ha de realitzar amb molt de compte.

**RMN ( $\text{CDCl}_3$ )**

$^{31}\text{P}$ $\delta$ (ppm)	multiplicitat
-24	s



▪ **N,N-bis(2-cloroetil)decanamida (15)**

A una suspensió del clorhidrat de la bis(2-cloroetil)amina (**1**) (2.00 g, 11.2 mmol), en 150 ml de THF sec, afegim gota a gota el clorur de decanoil (2.31 ml, 11.2 mmol) i seguidament adicionem piridina (1.8 ml, 22.4 mmol). Refluïm la mescla (80 °C) durant 3 h i observem com la solució esdevé lleugerament groguenca. Evaporem el dissolvent, realitzem diverses extraccions amb èter de petroli (3 x 75 ml), evaporem el dissolvent i obtenim un oli groguenc opalí corresponent al producte desitjat (2.93 g, 90%). Anàlisi trobat (calculat per C<sub>14</sub>H<sub>27</sub>Cl<sub>2</sub>NO): C, 57.51 (56.76); H, 9.51 (9.19); N, 4.22 (4.73). P.m.: 296.27 g/mol.

**IR (NaCl)**

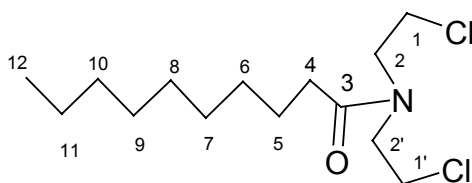
$\nu$  (cm<sup>-1</sup>)

2950(I), 2925(I), 2855(I), 1651(m), 1464(I), 1418(I), 1172(Im), 667(pl)

**RMN (CDCl<sub>3</sub>)**

<sup>1</sup> H δ (ppm)	Multiplicitat	Integral	Assignació
3.70	m	8H	H <sub>1'</sub> , H <sub>2'</sub> , H <sub>1</sub> , H <sub>2</sub>
2.37	pt	2H	H <sub>4</sub>
1.65	m	2H	H <sub>5</sub>
1.30-1.27	m	12H	H <sub>11-6</sub>
0.88	t	3H	H <sub>12</sub>

<sup>13</sup> C δ(ppm)	Assignació	<sup>13</sup> C δ(ppm)	Assignació
173.67	C <sub>3</sub>	31.77	C <sub>10</sub>
50.78	C <sub>1</sub>	25.11	C <sub>5</sub>
48.83	C <sub>1'</sub>	29.35- 29.17	C <sub>9-6</sub>
41.74	C <sub>2</sub>	22.57	C <sub>11</sub>
41.22	C <sub>2'</sub>	14.01	C <sub>12</sub>
33.07	C <sub>4</sub>		



▪ **N,N-bis(3-cloropropil)decanamida (16)**

La reacció es realitza seguint el mateix procediment que el producte anterior emprant com a reactius bis(3-cloropropil)amina (**3**) (4.00 g, 22.66 mmol), clorur de decanoil (4.88 ml, 22.66 mmol) i piridina (1.8 ml, 22.66 mmol). El producte desitjat s'obté en forma d'oli groguenc opalí (6.81 g, 93%). Anàlisi trobat (calculat per C<sub>16</sub>H<sub>31</sub>Cl<sub>2</sub>NO): C, 59.38 (59.25); H, 10.11 (9.63); N, 3.66 (4.32). P.m.: 324.34 g/mol. Ió [M+Na]<sup>+</sup> amb distribució isotòpica 346.1(100), 347.1(17), 348.1(64), 349.1(12), 350.1(11) trobat per espectroscòpia de masses ESI(+)-IT. P.m. isòtop majoritari + p. m. Na: 346.16 g/mol.

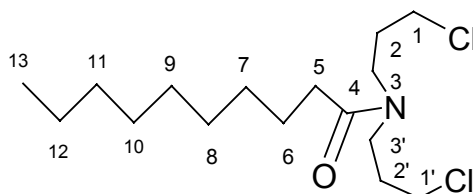
**IR (ATR)**

<b>v (cm<sup>-1</sup>)</b>	2922 (ml), 2853(l), 1727(lm), 1640(ml), 1421(l), 1275(lm), 1165 (lm), 722 (lm)
----------------------------	--

**RMN (CDCl<sub>3</sub>)**

<sup>1</sup> H δ (ppm)	Multiplicitat	Integral	Assignació
3.36	m	8H	H <sub>1'</sub> , H <sub>3'</sub> , H <sub>1</sub> , H <sub>3</sub>
2.19	pt	2H	H <sub>5</sub>
1.87	m	4H	H <sub>2</sub> , H <sub>2'</sub>
1.47	m	2H	H <sub>6</sub>
1.20-1.10	m	12H	H <sub>12-7</sub>
0.72	t	3H	H <sub>13</sub>

<sup>13</sup> C δ(ppm)	Assignació	<sup>13</sup> C δ(ppm)	Assignació
172.97	C <sub>4</sub>	31.24	C <sub>2</sub>
45.15	C <sub>1</sub>	30.32	C <sub>2'</sub>
43.36	C <sub>1'</sub>	28.96-28.69	C <sub>10-7</sub>
42.18	C <sub>3</sub>	24.92	C <sub>6</sub>
41.31	C <sub>3'</sub>	22.16	C <sub>12</sub>
32.55	C <sub>5</sub>	13.57	C <sub>13</sub>
31.38	C <sub>11</sub>		





▪ **iodur de (ferrocenilmetil)trimetilamoni (17)**

Dissolem el N,N-dimetilaminometil ferrocè (20.00 g, 80 mmol) en la mínima quantitat de metanol. Refredem la solució a 0°C i seguidament afegim, gota a gota, una solució de iodur de metil (17.57 g, 0.13 mol) en 15 ml de metanol. Refluïm la solució durant 10 minuts, refredem i afegim 200 ml d'èter etílic, moment en el que precipita un sòlid groc. Filtrem el sòlid format i el rentem diverses vegades amb èter etílic fins que els successius filtrats ja no tenen color. Finalment obtenim un sòlid groc corresponent al producte desitjat (29.64 g, 93%). Anàlisi trobat (C<sub>14</sub>H<sub>20</sub>FeIN): C, 43.41 (43.67); H, 5.33 (5.24); N, 3.57 (3.64). P.m.: 385.64 g/mol.

**IR (KBr)**

---

$\nu$  (cm<sup>-1</sup>)

3048(pl), 2993(pl), 1472(I), 1385(Im), 1100(pl), 993(pl), 881(ml), 820(Im)

---

▪ **1,1'-bis(N,N-dimetilaminometil)ferrocè (18)**

Afegim sota nitrogen i gota a gota n-BuLi 1.6 M en hexà (34 ml, 54 mmol) sobre una solució de ferrocè (4.84 g, 26 mmol) i TMEDA (6.28 g, 54 mmol) en 250 ml d'hexà sec a temperatura ambient. Agitem durant 48 h i afegim 250 ml d'èter etílic sec. Afegim el iodur de N,N-dimetilmetilè amoni (10.00 g, 54 mmol) ràpidament i d'una vegada (és molt higroscòpica) i agitem durant 18 h a temperatura ambient. Afegim 150 ml d'aigua i realitzem extraccions amb èter etílic (3 x 150 ml). Assequem els extractes orgànics amb sulfat magnèsic anhidre (12 h), filtrem i eliminem el dissolvent. Purifiquem per cromatografia en sílice usant en primer lloc èter de petroli per eliminar el ferrocè que no hagi reaccionat. Un cop hem eliminat tot el ferrocè utilitzem una mescla metanol-cloroform (1:1) per separar el N,N-dimetilaminometil ferrocè format com a subproducte de la reacció. Finalment de les últimes fraccions eluïdes obtenim el producte desitjat en forma d'oli taronja fosc (1.11 g, 14%). Anàlisi trobat (calculat per  $C_{16}H_{24}FeN_2$ ): C, 62.49 (64.01); H, 7.66 (8.06); N, 8.05 (9.33). P.m.: 300.22 g/mol.

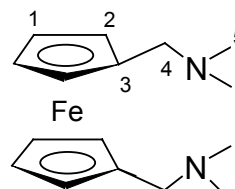
**IR (KBr)**

$\nu$ (cm <sup>-1</sup> )	3083(Im), 2936(Im), 2855(Im), 2815(Im), 2768(Im), 1658(B), 1467(I), 1455(I), 1039(I), 1018(Im), 841(Im), 810(Im)
---------------------------	--

**RMN (CDCl<sub>3</sub>)**

<sup>1</sup> H δ(ppm)	Multiplicitat	Integral	Assignació
4.08	m	4H	H <sub>1</sub>
4.05	m	4H	H <sub>2</sub>
3.25	s	4H	H <sub>4</sub>
2.18	s	12H	H <sub>5</sub>

<sup>13</sup> C δ(ppm)	Assignació
83.06	C <sub>3</sub>
70.18	C <sub>1</sub>
68.24	C <sub>2</sub>
58.63	C <sub>4</sub>
44.39	C <sub>5</sub>



▪ **diiodur de 1,1'-(1,1'-ferrocediil)bis(N,N,N-trimetil)metanamini (19)**

Es realitza la quaternització del 1,1'-bis(N,N-dimetilaminometil)ferrocè (1 g, 3.3 mmol) amb iodur de metil (1.4 g, 9.9 mmol) de la mateixa manera que en el cas del iodur de (ferrocenilmetil)trimetilamoni (17), obtenint en el producte desitjat en forma de sòlid de color groc (1.94 g, 75%). Anàlisi trobat (calculat per  $C_{18}H_{30}FeI_2N_2$ ): C, 37.50 (37.01); H, 5.30 (5.17); N, 4.70 (4.79). P.m.: 584.10 g/mol.

▪ **àcid ferrocenoic (20)**

A una dissolució de ferrocè (5.00 g, 27 mmol) en èter etílic anhidre (75 ml) afegim n-BuLi en hexà 1.6 M (50.6 ml, 81 mmol) gota a gota a temperatura ambient. La dissolució taronja obtinguda es porta a reflux durant un període de 2 hores observant l'enfosquiment de la dissolució. A continuació preparam una mescla de neu carbònica i èter etílic sec (300 ml) sobre la que aboquem la solució de litiats del ferrocè molt a poc a poc. Cal vigilar en aquest pas ja que es produeix un fort bombolleig degut a la gran quantitat de diòxid de carboni que es desprèn. Agitem durant 14 hores observant com la solució es va tornant de mica en mica més groguenca. Realitzem extraccions amb aigua freda (3 x 200 ml) i acidifiquem els extractes aquosos amb àcid clorhídric 6 N observant l'aparició d'un precipitat de color taronja intens. Filtrem i assequem el sòlid obtingut, del que s'extreu l'àcid ferrocenoic amb clorur de metilè (extracció en continu durant 10 h mitjançant un Soxhlet). Després d'evaporar el dissolvent obtenim el producte desitjat en forma d'agulles taronges molt fines (1.76 g, 29%). Anàlisi trobat (calculat per  $C_{11}H_{10}FeO_2$ ): C, 57.23 (57.43); H, 4.02 (4.38). P.m.: 230.04 g/mol.

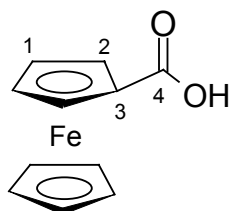
**IR (KBr)**

$\nu$  ( $cm^{-1}$ ) 3100(pl), 3050(pl), 2626(pl), 2552(pl), 1655(ml), 1473(lm), 1283(lm), 831(pl)

**RMN (DMSO- $d_6$ )**

$^1H$ $\delta$ (ppm)	Multiplicitat	Integral	Assignació
4.68	pt	2H	H <sub>2</sub>
4.44	pt	2H	H <sub>1</sub>
4.18	s	5H	H <sub>(Cp no substituït)</sub>

$^{13}C$ $\delta$ (ppm)	Assignació
171.64	C <sub>4</sub>
71.35	C <sub>3</sub>
70.51	C <sub>2</sub>
69.28	C <sub>1</sub>
68.98	C <sub>(Cp no substituït)</sub>



▪ **àcid 1,1'-ferrocedicarboxílic (21)**

A una dissolució de ferroçè (5.00 g, 27 mmol) en èter etílic anhidre (75 ml) afegim n-BuLi en hexà 1.6 M (50.6 ml, 81 mmol) gota a gota a temperatura ambient. La dissolució taronja obtinguda es porta a reflux durant 14 h observant-se un enfosquiment de la dissolució. A continuació preparem un mescla de neu carbònica i èter etílic sec (300 ml) sobre la qual afegim la solució de litiats del ferroçè sense observar canvis importants de color. Cal vigilar en aquest pas ja que es produeix un fort bombolleig degut a la gran quantitat de diòxid de carboni que es desprèn. Agitem durant 14 h observant com la solució es va tornant cada vegada més groguenca. Realitzem extraccions amb aigua freda (3 x 200 ml) i l'acidifiquem amb àcid clorhídric 6 N formant-se un precipitat de color taronja intens. Filtrem i assequem el sòlid obtingut, el qual rentem diverses vegades amb clorur de metilè per tal d'extreure l'àcid ferroçenoic que s'hagi format. Finalment obtenim un sòlid de color taronja fosc corresponent al producte desitjat (2.90 g, 39%). Anàlisi trobat (calculat per  $C_{12}H_{10}FeO_4$ ): C, 52.31 (52.59); H, 3.33 (3.68). P.m.: 274.05 g/mol.

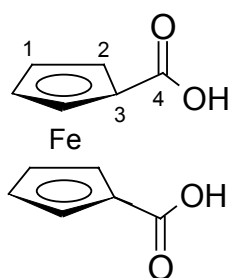
**IR (KBr)**

$\nu$ ( $cm^{-1}$ )	3116(I), 2971(I), 2880(I), 2552(I), 2634(I), 2555(I), 1675(ml), 1492(ml), 1301(ml), 1169(I), 918(Im)
---------------------	--

**RMN (DMSO- $d_6$ )**

$^1H$ $\delta$ (ppm)	Multiplicitat	Integral	Assignació
4.74	pt	4H	H <sub>2</sub>
4.50	pt	4H	H <sub>1</sub>

$^{13}C$ $\delta$ (ppm)	Assignació
170.66	C <sub>4</sub>
73.02	C <sub>3</sub>
72.14	C <sub>2</sub>
70.88	C <sub>1</sub>



▪ **(clorocarbonil)ferrocè (22)**

*Mètode 1:* Preparem una suspensió d'àcid ferrocenoic (**20**) (400 mg, 1.73 mmol), en 100 ml d'èter etílic sec i hi afegim molt a poc a poc una dissolució de  $\text{SOCl}_2$  en el mateix dissolvent (1 ml, 13.8 mmol). Portem a reflux la solució vermella resultant durant 1 h, evaporem el dissolvent i realitzem extraccions amb èter de petroli (2 x 50 ml) obtenint finalment un sòlid vermell cristal·lí (130 mg, 30%).

*Mètode 2:* Preparem una suspensió d'àcid ferrocenoic (**20**) (767 mg, 3.33 mmol) en clorur d'oxalil (3.84 ml, 42.95 mmol) i piridina (384  $\mu\text{L}$ , 4.74 mmol) a temperatura ambient. Refluïm la mescla durant 4 hores a 65-70 °C, refredem i eliminem l'excés de clorur d'oxalil i piridina mitjançant el buit. El residu s'extreu diverses vegades amb èter de petroli. Finalment, i després d'evaporar el dissolvent, obtenim un sòlid de color vermell intens que cristal·litza en forma d'agulles que guardem a sota atmosfera inert (450 mg, 54%).

Anàlisi trobat (calculat per  $\text{C}_{11}\text{H}_9\text{ClFeO}$ ): C, 53.18 (53.17); H, 3.64 (3.65). P.m.: 248.49 g/mol.

El clorur d'oxalil és un producte molt tòxic i perillós impurificat amb petites quantitats de foscè, i per tant la seva manipulació s'ha de realitzar emprant les màximes precaucions.

**IR (KBr)**

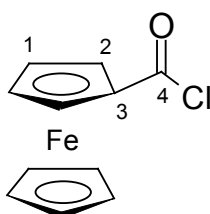
$\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ )

3103(p), 1749(m), 1661(l), 1245(l), 773(l).

**RMN ( $\text{CDCl}_3$ )**

$^1\text{H}$ $\delta$ (ppm)	Multiplicitat	Integral	Assignació
4.92	pt	2H	$\text{H}_2$
4.64	pt	2H	$\text{H}_1$
4.34	s	5H	$\text{H}_{(\text{Cp no substituït})}$

$^{13}\text{C}$ $\delta$ (ppm)	Assignació
169.56	$\text{C}_4$
74.81	$\text{C}_3$
73.87	$\text{C}_2$
72.24	$\text{C}_1$
70.98	$\text{C}_{(\text{Cp no substituït})}$



▪ **1,1'-bis(clorocarbonil)ferrocè (23)**

*Mètode 1:* Preparam una suspensió de l'àcid 1,1'-ferrocedicarboxílic (**21**) (400 mg, 1.46 mmol) en clorur d'oxalil (4 ml, 44.73 mmol) i piridina (390 µL, 4.81 mmol) a temperatura ambient. Refluïm la mescla durant 6 h a 65–70 °C, refredem a temperatura ambient i eliminem l'excés de clorur d'oxalil i piridina mitjançant el buit. El residu és extret diverses vegades amb èter etílic anhidre. Finalment, després d'evaporar el dissolvent obtenim el producte desitjat en forma de sòlid de color vermell intens cristal·lí (120 mg, 26%).

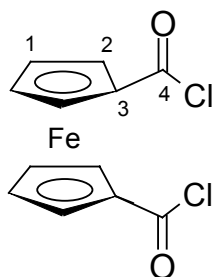
*Mètode 2:* Sobre una dissolució de trifosgè (2.07g, 7.6 mmol) en 50 ml de clorur de metilè a 0°C, afegim a poc a poc una solució de l'àcid 1,1'-ferrocedicarboxílic (**21**) (1.00 g, 3.65 mmol), DMAP (0.44g, 3.65 mmol) i trietilamina (1,47 ml, 7.6 mmol) en 20 ml del mateix dissolvent. Un cop finalitzada l'addició agitem la solució vermella obtinguda durant 24 h i evaporem el dissolvent mitjançant flux de nitrogen. Realitzem extraccions amb hexà calent (3 x 30 ml), evaporem el dissolvent i obtenim, finalment, un sòlid vermell intens cristal·lí corresponent al producte desitjat (750 mg, 66%). Anàlisi trobat (calculat per C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>Cl<sub>2</sub>FeO<sub>2</sub>): C, 46.41 (46.35); H, 2.63 (2.59). P.m.: 294.94 g/mol.

El clorur d'oxal·lil i el trifosgè son productes molt tòxics i per tant cal manipular-los amb molt de compte.

**RMN (CDCl<sub>3</sub>)**

<sup>1</sup> H δ(ppm)	Multiplicitat	Integral	Assignació
5.05	b	4H	H <sub>1</sub>
4.77	b	4H	H <sub>2</sub>

<sup>13</sup> C δ(ppm)	Assignació
178.41	C <sub>4</sub>
-	C <sub>3</sub>
76.17	C <sub>1</sub>
74.14	C <sub>2</sub>



▪ **N,N-bis(2-hidroxiètil)(ferrocenilmetil)amina (26)**

Dissolem el iodur de (ferrocenilmetil)trimetilamoni (**17**) (12.70 g, 33 mmol) en 150 ml d'acetonitril i afegim dietanolamina (3.20 g, 33 mmol) i Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (1.80 g, 17 mmol). Portem la suspensió a reflux durant 24 h observant (amb el paper de pH) l'alliberament de trimetilamina. Evaporem el dissolvent, afegim 100 ml de clorur de metilè i realitzem diversos rentats amb aigua per tal d'eliminar la sal quaternària que no hagi reaccionat. Assequem la fase orgànica amb sulfat magnèsic anhidre (12 h), filtrem i després d'evaporar el dissolvent, obtenim un oli de color taronja corresponent al producte desitjat (6.94 g, 70%). Anàlisi trobat (calculat per C<sub>15</sub>H<sub>21</sub>FeNO<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O): C, 56.77 (56.09); H, 7.23 (7.22); N, 4.33 (4.36). P.m.: 303.20 g/mol.

**IR (KBr)**

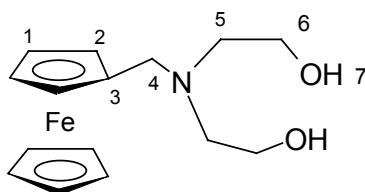
v (cm<sup>-1</sup>)

3369(b), 3091(I), 2944(I), 1660(b), 1415(I), 1409(I), 1005(I), 819(I)

**RMN (CDCl<sub>3</sub>)**

<sup>1</sup> H δ(ppm)	Multiplicitat	Integral	Assignació
4.15-4.05	m	9 H	H <sub>1</sub> , H <sub>2</sub> , H <sub>(Cp no substituït)</sub>
3.60	s	6 H	H <sub>4</sub>
3.59	pt		H <sub>6</sub>
3.18	b	2H	H <sub>7</sub>
2.60	pt	4H	H <sub>5</sub>

<sup>13</sup> C δ(ppm)	Assignació
81.82	C <sub>3</sub>
70.04	C <sub>1</sub>
68.46	C <sub>(Cp no substituït)</sub>
68.15	C <sub>2</sub>
59.13	C <sub>6</sub>
54.86	C <sub>5</sub>
53.38	C <sub>4</sub>



▪ **N,N-bis(3-hidroxipropil)(ferrocenilmetil)amina (27)**

Dissolem el iodur de (ferrocenilmetil)trimetilamoni (**17**) (17.30 g, 45 mmol) en 150 ml d'acetonitril i afegim bis(3-hidroxipropil)amina (**2**) (6.00 g, 45 mmol) i Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (2.62 g, 24.75 mmol). La reacció es realitza de la mateixa manera que el producte anterior. Finalment obtenim el producte desitjat en forma d'oli de color taronja (8.35 g, 56%). Anàlisi trobat (calculat per C<sub>17</sub>H<sub>25</sub>FeNO<sub>2</sub>): C, 61.69 (61.64); H, 7.57 (7.61); N, 4.04 (4.23). P.m.: 331.23 g/mol.

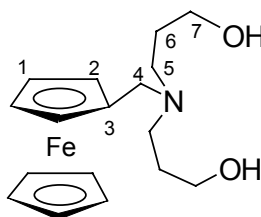
**IR (KBr)**

$\nu$ (cm <sup>-1</sup> )	3345(b), 3079 (Im), 2850 (Im), 2730 (Im), 1700-1600 (mb), 1461 (Im), 1329 (Im), 1225 (Im), 1100 (I), 1055 (mI), 1039 (I), 817 (mI)
---------------------------	--

**RMN (CDCl<sub>3</sub>)**

<sup>1</sup> H δ(ppm)	Multiplicitat	Integral	Assignació
4.20-4.10	m	9 H	H <sub>1</sub> , H <sub>2</sub> , H <sub>(Cp no substituït)</sub>
3.65	pt	4 H	H <sub>7</sub>
3.49	s	2H	H <sub>4</sub>
2.52	pt	4H	H <sub>5</sub>
1.68	m	4H	H <sub>6</sub>

<sup>13</sup> C δ(ppm)	Assignació
81.50	C <sub>3</sub>
70.02	C <sub>1</sub>
68.38	C <sub>(Cp no substituït)</sub>
68.02	C <sub>2</sub>
62.22	C <sub>7</sub>
52.51	C <sub>4</sub>
51.59	C <sub>5</sub>
28.37	C <sub>6</sub>





▪ **(ferrocenilmetil)bis(hidroximetil)fosfà (28)**

Afegim KOH (4.26 g, 76 mmol) sobre una solució de  $[P(CH_2OH)_4]Cl$  (19.27 g de solució al 80% en aigua, 81 mmol) en 20ml de metanol desoxigenat i agitem durant 1 hora. Afegim la mescla resultant sobre una solució de iodur de (ferrocenilmetil)trimetilamoni (**17**) (10.00 g, 26.1 mmol) en 20 ml de metanol desoxigenat. Refluïm la mescla final durant 20 h sota nitrogen, evaporem el dissolvent i afegim aigua (15 ml), èter etílic (50 ml) i trietilamina (9 ml). Agitem la mescla durant 1 hora. Separem la fase orgànica i la fase aquosa s'extreu diverses vegades amb èter etílic (3 x 25 ml). Rentem l'extracte orgànic amb aigua (3 x 20 ml) i l'assequem amb sulfat magnèsic anhidre durant (12 h). Després d'evaporar el dissolvent obtenim el producte desitjat en forma de sòlid cristal·lí de color taronja. El producte es purifica per recristal·lització dissolent-lo en una solució calenta de clorur de metilè-metanol (1:1) i precipitant-lo a  $-20^\circ C$  (5.85 g, 80%). Anàlisi trobat (calculat per  $C_{13}H_{17}FePO_2$ ): C, 53.99 (53.46); H, 5.71 (5.87). P.m.: 292.09 g/mol.

**IR (KBr)**

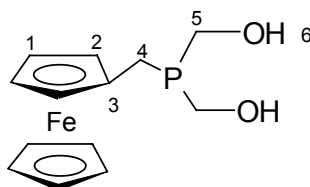
$\nu$ (cm <sup>-1</sup> )	3349(I), 3288 (I), 3081(Im), 2901(Im), 1433(Im), 1410 (Im), 1104(I), 1003(ml), 854(Im), 483 (Im)
---------------------------	--

**RMN (CDCl<sub>3</sub>)**

<sup>1</sup> H δ(ppm)	Multiplicitat	Integral	Assignació
4.33-4.08	-	8H	H <sub>1</sub> , H <sub>2</sub> , H <sub>5</sub>
4.13	s	5H	H <sub>(Cp no substituït)</sub>
2.96	b	2H	H <sub>4</sub>

<sup>13</sup> C δ(ppm)	Multiplicitat	Assignació
83.09	d ( $J_{C_3-P} = 13.5$ Hz)	C <sub>3</sub>
68.80	s	C <sub>(Cp no substituït)</sub>
68.61	d ( $J_{C_2-P} = 3.0$ Hz)	C <sub>2</sub>
67.63	s	C <sub>1</sub>
61.48	d ( $J_{C_5-P} = 21.1$ Hz)	C <sub>5</sub>
18.56	d ( $J_{C_4-P} = 11.3$ Hz)	C <sub>4</sub>

<sup>31</sup> P δ(ppm)	Multiplicitat
-18.46	s



▪ **diètil (ferrocenilmetil)fosfonat (31)**

Refluïm durant 20 h una solució de iodur de (ferrocenilmetil)trimetilamoni (**17**) (30.00 g, 77.98 mmols) i trietilfosfit (13.40 g, 80.72 mmol) en DMF seca (250ml). Evaporem la DMF i eliminem per destil·lació el fosfonat d'etil format. Afegim èter etílic sobre l'oli marró obtingut per tal de precipitar la sal quaternària que no hagi reaccionat, filtrem i evaporem el dissolvent. Obtenim finalment el producte desitjat en forma d'oli marró molt dens (26.20 g, 88%). Anàlisi trobat (calculat per  $C_{15}H_{21}FePO_3$ ): C, 53.25 (53.60); H, 6.15 (6.30). P.m.: 336.144 g/mol.

**IR (ATR)**

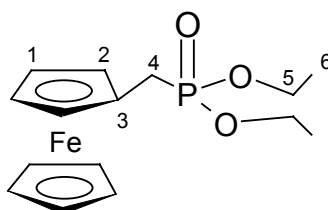
$\nu$ ( $cm^{-1}$ )	3447 (b), 3093(pl), 2981 (mI), 1700-1600(mb), 1392(Im), 1233(Im), 1103 (Im), 1050 (I) 1023 (ml), 962 (ml)
---------------------	--

**RMN ( $CDCl_3$ )**

$^1H$ $\delta$ (ppm)	Multiplicitat	Integral	Assignació
4.10-3.83	-	9H	$H_1, H_2, H_{(Cp \text{ no substituït})}$
3.85	pt	4H	$H_5$
2.77	d ( $J_{P-H} = 19.34$ Hz)	2H	$H_4$
1.11	pt	4H	$H_6$

$^{13}C$ $\delta$ (ppm)	Multiplicitat	Assignació
77.52	s	$C_3$
68.92	d ( $J_{C_2-P} = 3.2$ Hz)	$C_2$
68.42	s	$C_{(Cp \text{ no substituït})}$
67.5	s	$C_1$
61.45	d ( $J_{C_5-P} = 6.7$ Hz)	$C_5$
27.72	d ( $J_{C_4-P} = 137.8$ Hz)	$C_4$
15.03	d ( $J_{C_6-P} = 5.7$ Hz)	$C_6$

$^{31}P$ $\delta$ (ppm)	Multiplicitat
26.33	s



▪ **(ferrocenilmetil)fosfà (29)**

*Mètode 1:* En un baló de 250 ml s'afegeix (ferrocenilmetil)bis(hidroximetil)fosfà (**28**) (4.00 g, 13.70 mmol), metabisulfitsòdic (2.61 g, 13.7 mmol), aigua (60 ml) i eter de petroli (60 ml). S'agita vigorosament la mescla a reflux en atmosfera oberta a 70°C durant 6 h. Se separa la fase orgànica i s'asseca amb sulfat magnèsic anhidre (12 h). Filtrem i, en evaporar el dissolvent obtenim 1.4 g d'un sòlid de color taronja format pel (ferrocenilmetil)fosfà impurificat amb (ferrocenilmetil)(hidroximetil)fosfà (**30**). Finalment obtenim el producte desitjat pur per sublimació de la mescla a pressió reduïda a 40°C durant 7 dies (700 mg, 22%).

*Mètode 2:* Afegim clorur de trimetilsilil (10.20 g, 93.89 mmol) gota a gota sobre una suspensió de LiAlH<sub>4</sub> (3.33 g, 87.77 mmol) en THF (100 ml) a -78°C en intensa agitació. Un cop finalitzada l'addició deixem escalfar fins a temperatura ambient i agitem durant 2 h. Seguidament afegim gota a gota una solució de dietil (ferrocenilmetil)fosfonat (**31**) (10.00 g, 29.72 mmol) en THF (100 ml) sobre la suspensió reductora a -78° C, deixem escalfar a temperatura ambient i agitem tota la nit. Per tal d'eliminar l'excés d'hidrur afegim aigua (100 ml) molt a poc a poc (reacció molt violenta) seguit de 20 ml de NaOH 2M per tal de precipitar completament l'hidròxid d'alumini. Filtrem l'hidròxid format i realitzem extraccions amb èter de petroli (2 x 100ml). Rentem la fase orgànica amb salmorra (100 ml) i l'assequem amb sulfat magnèsic (12 h). Evaporem el dissolvent i obtenim el producte desitjat en forma de sòlid taronja cristal·lí (6.50 g, 94%). Anàlisi trobat (calculat per C<sub>11</sub>H<sub>13</sub>FeP): C, 57.09 (56.94); H, 5.56 (5.65). P.m.: 232.04 g/mol.

**IR (ATR)**

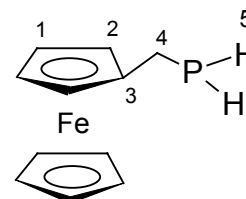
$\nu$ (cm <sup>-1</sup> )	3081(pI), 2899(pI), 2285(mI), 1700-1600 (mB), 1460(lm), 1232 (lm), 1104 (mI), 1104 (mI), 1024(mI), 998 (I), 923(I), 816(mI), 498(mI), 480(mI)
---------------------------	---

**RMN (CDCl<sub>3</sub>)**

<sup>1</sup> H δ(ppm)	Multiplicitat	Integral	Assignació
4.20-4.14	-	9H	H <sub>1</sub> , H <sub>2</sub> i H <sub>(Cp no substituït)</sub>
2.99	dt (J <sub>H-P</sub> =192 Hz, J <sub>H-H</sub> = 4.1 Hz)	2H	H <sub>5</sub>
2.65	m	2H	H <sub>4</sub>

<sup>13</sup> C δ(ppm)	Multiplicitat	Assignació
88.83	d (J <sub>C3-P</sub> = 3.2 Hz)	C <sub>3</sub>
68.49	s	C <sub>(Cp no substituït)</sub>
67.65	d (J <sub>C2-P</sub> = 3.3 Hz)	C <sub>2</sub>
67.16	s	C <sub>1</sub>
14.30	d (J <sub>C6-P</sub> = 3.3 Hz)	C <sub>4</sub>

<sup>31</sup> P δ(ppm)	Multiplicitat
-128.38	s



▪ **bis(3-cloropropil)(ferrocenilmetil)fosfà (32)**

Preparem una solució de (ferrocenilmetil)fosfà (**29**) (2.00 g, 8.6 mmol) i 1-bromo-3-cloropropà (2.71 g, 17.2 mmol) en 100 ml de THF sec i desoxigenat. Sobre aquesta solució afegim lentament LDA 2M en hexà (9.5 ml, 18.9 mmol) a  $-78^{\circ}\text{C}$ . Un cop finalitzada l'addició deixem escalfar fins a temperatura ambient i agitem durant 2 h. Afegim 50 ml d'aigua i realitzem extraccions amb èter etílic (2 x 100ml). Assequem els extractes amb sulfat magnèsic anhidre (12 h) i en evaporar el dissolvent obtenim un oli dens de color ambre corresponent al producte desitjat (3.26 g, 98%). Anàlisi trobat (calculat per  $\text{C}_{17}\text{H}_{23}\text{Cl}_2\text{FeP}$ ): C, 53.30 (53.02); H, 6.40 (6.02). P.m.: 385.08 g/mol. Ió  $[\text{M}+\text{H}]^+$  amb distribució isotòpica 383(6), 384.9(100), 385.9(22), 386.9(65), 387.9(12), 388.9(11) trobat per espectroscòpia de masses ESI(+)-IT. P.m. isòtop majoritari: 384.06 g/mol.

**IR (ATR)**

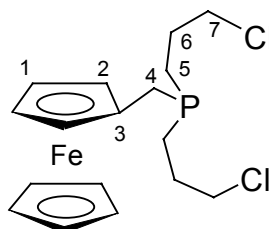
$\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	3090 (pI), 2926 (Im), 1700-1600 (mb), 1436 (Im), 1410 (Im), 1307 (Im), 1267 (Im), 1104(Im), 922 (Im), 819 (mI), 696 (I)
----------------------------	---

**RMN ( $\text{CDCl}_3$ )**

$^1\text{H}$ $\delta$ (ppm)	Multiplicitat	Integral	Assignació
4.13-4.08	m	9H	$\text{H}_1, \text{H}_2, \text{H}_{(\text{Cp no substituït})}$
3.56	t	4H	$\text{H}_7$
2.59	d	2H	$\text{H}_4$
1.9-1.7	m	4H	$\text{H}_5$
1.55-1.35	m	4H	$\text{H}_6$

$^{13}\text{C}$ $\delta$ (ppm)	Multiplicitat	Assignació
83.37	d ( $J_{\text{C1-P}} = 4.4$ Hz)	$\text{C}_3$
68.73, 68.67, 67.52	-	$\text{C}_{(\text{Cp no substituït})}, \text{C}_1, \text{C}_2$
45.73	d ( $J_{\text{C7-P}} = 13.4$ Hz)	$\text{C}_7$
29.06	d ( $J_{\text{C5-P}} = 16.2$ Hz)	$\text{C}_5$
27.73	d ( $J_{\text{C4-P}} = 16.1$ Hz)	$\text{C}_4$
23.80	d ( $J_{\text{C6-P}} = 14.4$ Hz)	$\text{C}_6$

$^{31}\text{P}$ $\delta$ (ppm)	Multiplicitat
-26.05	s



## 5 Lligands macrocíclics. Síntesi i caracterització

### ▪ 4-fenil-1,7-ditia-4,10-diazaciclododecà (L1)

En un baló de tres boques de 1000 ml preparam una suspensió de CsOH (6.31 g, 34.2 mmol) en 600 ml de DMF seca i la desoxigenem. Per una altra banda, preparam una dissolució de N,N-bis(2-mercaptoetil)anilina (**7**) (2.44 g, 11.4 mmol) i una solució de clorhidrat de la bis(2-cloroetil)amina (**1**) (2.08 g, 11.4 mmol) en 50 ml de DMF seca i desoxigenada respectivament. Sobre la suspensió de CsOH en agitació intensa adicionem, a temperatura ambient, les dues solucions de manera simultània a una velocitat de 2 ml/h, mitjançant un perfussor. Un cop finalitzada l'addició agitem durant 48 h més. Filtrem i evaporem el dissolvent, restant un oli groguenc molt dens que posem al buit 2 h per tal d'eliminar completament la DMF restant. Realitzem extraccions amb èter etílic (2 x 200 ml), evaporem el dissolvent i obtenim un oli groguenc força dens del que realitzem una columna en sílice utilitzant cloroform com eluent. De les primeres fraccions eluïdes obtenim quantitats apreciables de 4-feniltiomorfolina (**11**) i de les posteriors obtenim el producte desitjat en forma d'oli groguenc molt dens que cristal·litza a 5 °C (2.93 g, 90%). Anàlisi trobat (calculat per C<sub>14</sub>H<sub>22</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>): C, 60.16 (59.53); H, 7.96 (7.85); N, 9.52 (9.92); S 21.76 (22.70). P.m.: 282.5 g/mol. Ió [M]<sup>+</sup> (283 m/z) trobat per espectroscòpia de masses d'impacte electrònic.

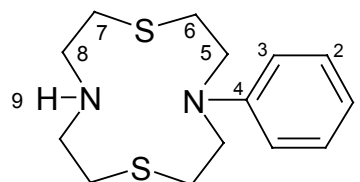
### IR (KBr)

$\nu$ (cm <sup>-1</sup> )	3072(pI), 3024(pI), 2899(lm), 2808 (lm), 2746(lm), 1594(I), 1368(I), 1261(I), 746(I), 690(lm)
---------------------------	---

### RMN (CDCl<sub>3</sub>)

<sup>1</sup> H δ(ppm)	Multiplicitat	Integral	Assignació
7.19	td	2H	H <sub>2</sub>
6.77	d	2H	H <sub>3</sub>
6.75	t	1H	H <sub>1</sub>
3.71	pt	4H	H <sub>5</sub>
2.96	pt	4H	H <sub>8</sub>
2.87	pt	4H	H <sub>6</sub>
2.75	pt	4H	H <sub>7</sub>
1.73	b	1H	H <sub>9</sub>

<sup>13</sup> C δ(ppm)	Assignació
147.79	C <sub>4</sub>
129.38	C <sub>2</sub>
117.53	C <sub>1</sub>
113.58	C <sub>3</sub>
51.38	C <sub>5</sub>
50.35	C <sub>8</sub>
32.62	C <sub>7</sub>
31.18	C <sub>6</sub>



▪ **4-fenil-1,7-ditia-4,11-diazaciclottedecà (L2)**

La reacció es realitza seguint el mateix procediment que en el cas del macrocicle anterior emprant com a reactius bis(3-cloropropil)amina (**3**) (2.28 g, 13.4 mmol), N,N-bis(2-mercaptoetil)anilina (**7**) (2.87 g, 13.4 mmol) i CsOH (5.00 g, 29.8 mmol). El producte s'obté com a sòlid blanc cristal·lí (3.50 g, 83%) aïllant-se també petites quantitats de 4-feniltiomorfolina (**11**) i del derivat de l'oxazolidin-2-ona (**8**). Anàlisi trobat (calculat per  $C_{16}H_{26}N_2S_2$ ): C, 61.71 (61.89); H, 8.48 (8.44); N, 8.58 (9.02); S 20.29 (22.65). P.m.: 310.5 g/mol. Ió  $[M+H]^+$  amb distribució isotòpica 310.70(100), 311.70(21), 312.70(11), 313.70(2) trobat per espectroscòpia de masses d'ionització química. P. m. isòtop majoritari: 310.16 g/mol.

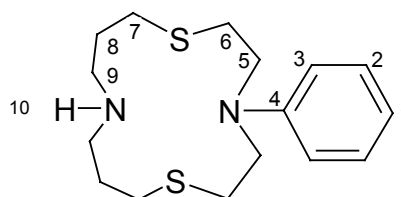
**IR (KBr)**

$\nu$ ( $cm^{-1}$ )	3400(b), 3052(pI), 2914(lm), 2823(lm), 1597(I), 1503(I), 1348(I), 1261(I), 747(I), 693(lm).
---------------------	---

**RMN ( $CDCl_3$ )**

$^1H$ $\delta$ (ppm)	Multiplicitat	Integral	Assignació
7,24	t	2H	H <sub>2</sub>
6.68	m	3H	H <sub>3</sub> , H <sub>1</sub>
3.65	pt	4H	H <sub>5</sub>
2.81	b	12H	H <sub>9</sub> , H <sub>7</sub> , H <sub>6</sub>
1.80	b	4H	H <sub>8</sub>
-	-	1H	H <sub>10</sub>

$^{13}C$ $\delta$ (ppm)	Assignació
146.73	C <sub>4</sub>
129.37	C <sub>2</sub>
116.01	C <sub>1</sub>
111.28	C <sub>3</sub>
51.44	C <sub>5</sub>
46.64	C <sub>9</sub>
30.55	C <sub>6</sub>
29.80	C <sub>7</sub>
28.56	C <sub>8</sub>



▪ **4-fenil-1,7-ditia-4-fosfa-10-azaciclododecà (L3)**

Preparem dues solucions, una de 3-fenil-3-fosfopentan-1,5-ditiolat de liti (**12**) (18.13 mmol) en 100 ml de THF i una altra de clorhidrat de la bis(2-cloroetil)amina (**1**) (3.30 g, 18.13 mmol) en 100 ml THF. Aquestes dues solucions s'addicionen sota nitrogen mitjançant dos embuts *Normag*, gota a gota (8-10 gotes/minut) en un baló que conté 500 ml de THF sec i desoxigenat en intensa agitació a temperatura ambient. Finalitzada l'addició agitem durant 48 h. Evaporem el THF al buit, amb les precaucions adients (trampa freda), restant un oli blanquinós lleugerament groguenc que dissolem amb 100 ml de cloroform desoxigenat i observem l'aparició d'un precipitat blanc (LiCl). Es filtra i s'evapora el dissolvent, restant un oli lleugerament groguenc del que per precipitació amb èter de petroli d'una solució concentrada en clorur de metilè, s'obté finalment un oli blanc molt dens corresponent al producte desitjat impurificat amb LiCl (1.94 g, 35%). Anàlisi trobat (calculat per  $C_{16}H_{26}N_2S_2 \cdot LiCl$ ): C, 49.87 (49.19); H, 7.2 (6.49); N, 3.47 (4.10); S 17.39 (18.76). P.m.: 299.44 g/mol. Ió  $[M]^+$  (300 m/z) trobat per espectroscòpia de masses d'impacte electrònic.

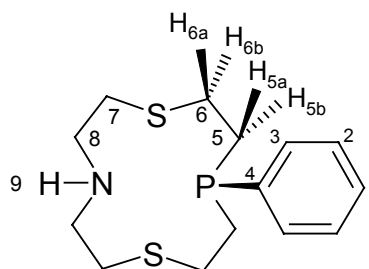
**IR (NaCl)**

$\nu$ (cm <sup>-1</sup> )	3386(b), 3043(pl), 2916(pl), 2832(pl), 1587(pl), 1434(Im), 743(Im), 696(Im)
---------------------------	---

**RMN (CDCl<sub>3</sub>)**

<sup>1</sup> H δ(ppm)	Multiplicitat	Integral	Assignació
7.50	m	2H	H <sub>3</sub>
7.36	m	3H	H <sub>1</sub> , H <sub>2</sub>
2.93	m	4H	H <sub>8</sub>
2.87	m	4H	H <sub>7</sub>
2.52	m	4H	H <sub>6a</sub> , H <sub>6b</sub>
2.02	m	4H	H <sub>5a</sub> , H <sub>5b</sub>
-	-	1H	H <sub>9</sub>

<sup>13</sup> C δ(ppm)	multiplicitat	Assignació
132.42	d ( $J_{C_3-P} = 18.5$ Hz)	C <sub>3</sub>
129.37	s	C <sub>1</sub>
128.61	d ( $J_{C_2-P} = 7.4$ Hz)	C <sub>2</sub>
48.56	s	C <sub>8</sub>
32.29	s	C <sub>7</sub>
28.60	d ( $J_{C_6-P} = 14.8$ Hz)	C <sub>6</sub>
28.32	d ( $J_{C_5-P} = 18.5$ Hz)	C <sub>5</sub>



<sup>31</sup> P δ(ppm)	multiplicitat
-25.29	s

▪ **4-fenil-1,7-ditia-4-fosfa-11-azacicloctadecà (L4)**

La reacció es realitza seguint el mateix procediment que en el cas del macrocicle anterior emprant com a reactius bis(3-cloropropil)amina (**3**) (3.08 g, 18.13 mmol) i 3-fenil-3-fosfopentan-1,5-ditiolat de liti (**12**) (18.13 mmol). Després de purificar el cru de reacció mitjançant una columna de sílice utilitzant com eluent una mescla cloroform-metanol (9:1) s'obté el producte desitjat com a un oli transparent que cristal·litza amb el temps (0.49 g, 8%). Anàlisi trobat (calculat per  $C_{16}H_{26}NPS_2 \cdot H_2O$ ): C, 55.03 (55.62); H, 7.49 (8.17); N, 4.11 (4.28); S 18.56 (18.54). P.m.: 327.49 g/mol.  $[M-H]^+$  amb distribució isotòpica 328.1(100), 329.1(19), 330.1(10) trobat per espectroscòpia de masses ESI(+)-IT. P.m. isòtop majoritari: 327.12 g/mol.

**IR (ATR)**

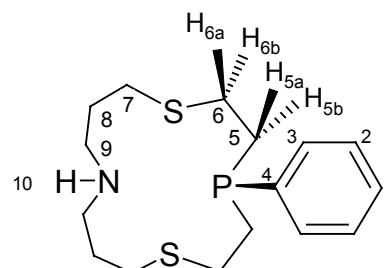
$\nu$ (cm <sup>-1</sup> )	3450(pI), 3052(pI), 3050(pI), 2915(l), 2850(lm), 1490(lm), 1431(l), 1263(lm), 752(l), 695(l)
---------------------------	--

**RMN (CDCl<sub>3</sub>):**

<sup>1</sup> H δ(ppm)	Multiplicitat	Integral	Assignació
7.48	m	2H	H <sub>3</sub>
7.31	m	3H	H <sub>1</sub> , H <sub>2</sub>
2.77	m	8H	H <sub>9</sub> , H <sub>7</sub>
2.7-2.4	m	4H	H <sub>6a</sub> , H <sub>6b</sub>
2.20	m	4H	H <sub>5a</sub>
2.06	m	4H	H <sub>5b</sub>
2.06	m	4H	H <sub>8</sub>
-	-	-	H <sub>10</sub>

<sup>13</sup> C δ(ppm)	multiplicitat	Assignació
131.80	d ( $J_{C_3-P} = 17.4$ Hz)	C <sub>3</sub>
128.61	s	C <sub>1</sub>
128.46	d ( $J_{C_2-P} = 6.9$ Hz)	C <sub>2</sub>
46.88	s	C <sub>9</sub>
29.05	s	C <sub>7</sub>
28.98	s	C <sub>8</sub>
27.49	d ( $J_{C_6-P} = 16.4$ Hz)	C <sub>6</sub>
27.02	d ( $J_{C_5-P} = 16.4$ Hz)	C <sub>5</sub>

<sup>31</sup> P δ(ppm)	multiplicitat
-24.11	s





▪ **4,10-difenil-1,7-ditia-4-fosfa-10-azaciclododecà (L5)**

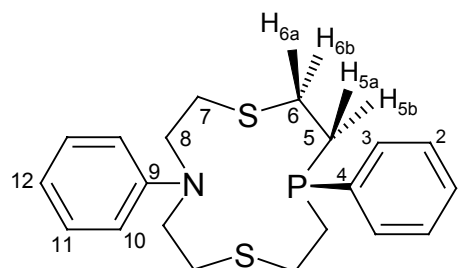
La reacció es realitza seguint el mateix procediment que en el cas del macrocicle anterior emprant com a reactius N,N-bis(2-bromoetil)anilina (**5**) (3.23 g, 10.5 mmol) i 3-fenil-3-fosfopentan-1,5-ditiolat de liti (**12**) (2.54 g, 10.5 mmol). Es realitza una columna de sílice utilitzant com a eluent cloroform i hexà (1:1) i de la primera fracció eluïda, un cop evaporat el dissolvent, s'obté el macrocicle com un oli translúcid que cristal·litza en forma de petites agulles en refredar-lo (0.54 g, 14%). Anàlisi trobat (calculat per C<sub>20</sub>H<sub>26</sub>NS<sub>2</sub>P): C, 64.00 (63.97); H, 7.00 (6.98); N, 3.83 (3.73); S 16.51 (17.07). P.m.: 375.53 g/mol. Ió [M+H]<sup>+</sup> amb distribució isotòpica 376.20(100), 377.20(24), 378.20(11), 379.20(2) trobat per espectroscòpia de masses d'ionització química. P. m. isòtop majoritari: 375.12 g/mol.

**IR (KBr)**

$\nu$ (cm <sup>-1</sup> )	3056(pI), 2921(pI), 1596(l), 1504(mI), 1177(l), 748(mI), 692(l)
---------------------------	---

**RMN (CDCl<sub>3</sub>):**

<sup>1</sup> H δ(ppm)	Multiplicitat	Integral	Assignació
7.40	m	2H	H <sub>3</sub>
7.27	m	3H	H <sub>1</sub> , H <sub>2</sub>
7.3	m	2H	H <sub>11</sub>
6.8	m	3H	H <sub>10</sub> , H <sub>12</sub>
3.56	m	4H	H <sub>8</sub>
2.86	m	8H	H <sub>7</sub>
2.81	m		H <sub>6a</sub>
2.61	m	4H	H <sub>6b</sub>
2.31	m		H <sub>5a</sub>
2.11	m		H <sub>5b</sub>



<sup>13</sup> C δ(ppm)	multiplicitat	Assignació
136.88	d (J <sub>C4-P</sub> = 13.4 Hz)	C <sub>4</sub>
131.35	d (J <sub>C1-P</sub> = 16.8 Hz)	C <sub>1</sub>
128.63	s	C <sub>3</sub>
128.50	d (J <sub>C2-P</sub> = 3.4 Hz)	C <sub>2</sub>
148.20	s	C <sub>9</sub>
129.44	s	C <sub>11</sub>
117.64	s	C <sub>12</sub>
113.20	s	C <sub>10</sub>
50.29	s	C <sub>8</sub>
27.51	s	C <sub>7</sub>
26.30	d (J <sub>C6-P</sub> = 14.5 Hz)	C <sub>6</sub>
24.90	d (J <sub>C5-P</sub> = 19.5 Hz)	C <sub>5</sub>

<sup>31</sup> P δ(ppm)	multiplicitat
-23.05	s

▪ **4-fenil-10-decil-1,7-ditia-4,10-diazaciclododecà (L6)**

Portem a reflux durant 24 h una mescla de 1-bromodecà (0.6 ml, 2.88 mmol), 4-fenil-1,7-ditia-4,10-diazaciclododecà (**L1**) (0.64 g, 2.26 mmol) i carbonat de sodi (0.175 g, 1.65 mmol) en 50 ml d'acetonitril. Filtrem i evaporem el dissolvent, restant un oli de color rosat. Eliminem les restes de 1-bromodecà mitjançant destil·lació. L'oli resultant es cromatografia en columna de sílice emprant com eluent una mescla de cloroform-metanol (9:1). Finalment obtenim el producte desitjat en forma de sòlid blanc cristal·lí (153 mg, 16%). Anàlisi trobat (calculat per  $C_{24}H_{42}N_2S_2$ ): C, 68.32 (68.19); H, 9.99 (10.01); N, 6.45 (6.63); S, 14.77 (15.17). P.m.: 422.73 g/mol. Ió  $[M]^+$  (423 m/z) trobat per espectroscòpia de masses d'impacte electrònic.

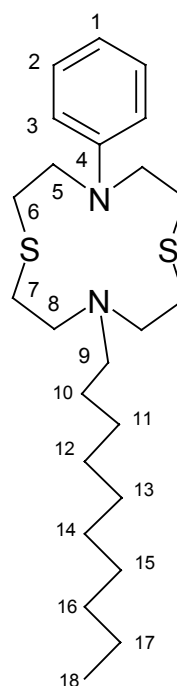
**IR (KBr)**

$\nu$ ( $cm^{-1}$ )	3091(pI), 3026(pI), 2922(mI), 2851(I), 1599(lm), 1504(I), 1342(I), 744(I), 690(lm)
---------------------	--

**RMN ( $CDCl_3$ )**

$^1H$ $\delta$ (ppm)	Multiplicitat	Integral	Assignació
7.22	td	2H	H <sub>2</sub>
6.71	d	3H	H <sub>3</sub>
6.68	t		H <sub>1</sub>
3.72	pt	4H	H <sub>5</sub>
2.96	pt	4H	H <sub>6</sub>
2.74	m	8H	H <sub>8</sub> , H <sub>7</sub>
2.46	m	2H	H <sub>9</sub>
1.86	m	2H	H <sub>10</sub>
1.27	b	14H	H <sub>17-11</sub>
0.88	pt	3H	H <sub>18</sub>

$^{13}C$ $\delta$ (ppm)	Assignació	$^{13}C$ $\delta$ (ppm)	Assignació
147.79	C <sub>4</sub>	30.12	C <sub>7</sub> , C <sub>6</sub>
129.38	C <sub>2</sub>	29.65	C <sub>11-16</sub>
117.53	C <sub>1</sub>	29.56	
113.58	C <sub>3</sub>	29.32	
55.03	C <sub>8</sub>	27.57	
54.56	C <sub>9</sub>	22.65	C <sub>17</sub>
51.34	C <sub>5</sub>	14.13	C <sub>18</sub>
31.89	C <sub>10</sub>		



▪ **4-fenil-11-decil-1,7-ditia-4,11-diazaciclottedecà (L7)**

Dissolem 1-bromoalcà (1.01 ml, 5 mmol) en 10 ml d'acetonitril i l'afegim sobre una solució de 4-fenil-1,7-ditia-4,11-diazaciclottedecà (**L2**) (0.80 g, 2.5 mmol), carbonat de sodi (0.40 g, 3.75 mmol) i iodur de tetrabutilamoni (0.92 g, 2.5 mmol) en 100 ml del mateix dissolvent. Portem a reflux durant 48 h. Filtrem, evaporem el dissolvent i eliminem el 1-bromoalcà restant mitjançant el buit. Aïllem el producte desitjat per cromatografia en columna de sílice utilitzant com eluent una mescla de cloroform-metanol (9:1) en forma de sòlid blanc cristal·lí (0.63 g, 60%). Anàlisi trobat (calculat per  $C_{26}H_{46}N_2S_2$ ): C, 68.37 (69.27); H, 10.35 (10.29); N, 6.11 (6.21); S, 13.55 (14.23). P.m.: 450.79 g/mol. Ió  $[M+H]^+$  trobat per espectroscòpia de masses per ionització química. P.m. isòtop majoritari: 450.31 g/mol.

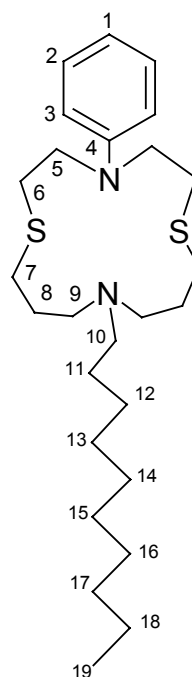
**IR (KBr)**

$\nu$ ( $cm^{-1}$ )	3093(pI), 3060(pI), 2925(mI), 2852 (mI), 2798 (ml), 1598(ml), 1506(ml), 1466(lm), 1347(lm) 744(I), 692(I), 509(pI)
---------------------	---

**RMN ( $CDCl_3$ )**

$^1H$ $\delta$ (ppm)	Multiplicitat	Integral	Assignació
7.25	td	2H	H <sub>2</sub>
6.68	t	3H	H <sub>1</sub>
6.67	d		H <sub>3</sub>
3.61	pt	4H	H <sub>5</sub>
2.96	pt	4H	H <sub>6</sub>
2.70	pt	4H	H <sub>7</sub>
2.49	pt	4H	H <sub>9</sub>
2.39	pt	2H	H <sub>10</sub>
1.81	m	4H	H <sub>8</sub>
1.30	b	14H	H <sub>11-18</sub>
0.91	t	3H	H <sub>19</sub>

$^{13}C$ $\delta$ (ppm)	Assignació	$^{13}C$ $\delta$ ( ppm)	Assignació
146.97	C <sub>4</sub>	29.68	C <sub>7</sub>
129.43	C <sub>2</sub>	29.67	C <sub>12-17</sub>
116.22	C <sub>1</sub>	29.58	
111.32	C <sub>3</sub>	29.31	
54.87	C <sub>10</sub>	27.52	
53.10	C <sub>9</sub>	27.10	
51.81	C <sub>5</sub>	28.73	C <sub>8</sub>
31.86	C <sub>11</sub>	22.64	C <sub>18</sub>
29.42	C <sub>6</sub>	14.09	C <sub>19</sub>



▪ **4-fenil-10-decanoil-1,7-ditia-4-fosfa-10-azaciclododecà (L10)**

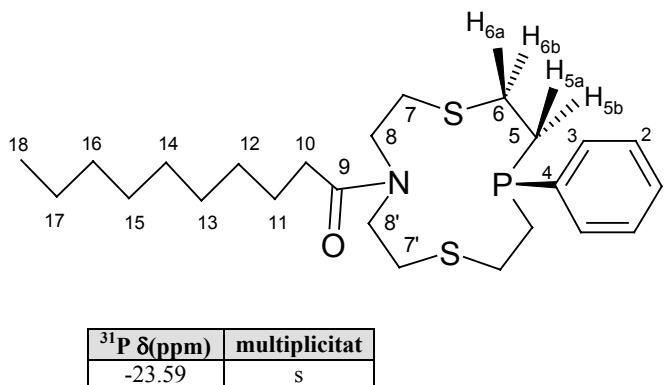
Preparem dues solucions, una de 3-fenil-3-fosfopentan-1,5-ditiolat de liti (**12**) (10.5 mmol) en 52 ml de THF i una altra de N,N-bis(2-cloroetil)decanamida (**15**) (3.23 g, 10.5 mmol) en 52 ml THF. Addicionem les solucions sota nitrogen mitjançant dos embuts *Normag*, gota a gota (8-10 gotes/minut) en un baló que conté 500 ml de THF en intensa agitació a temperatura ambient. Finalitzada l'addició agitem durant 48 h. Evaporem el THF al buit amb les precaucions adients (trampa freda) i sobre l'oli restant blanquinós afegim 100 ml de cloroform per tal de precipitar el LiCl format. Un cop filtrat el sòlid es concentra la fase orgànica i l'oli obtingut es cromatografia en columna de sílice perfectament desoxigenada emprant com eluent cloroform-hexà (1:1). De la segona fracció, un cop evaporat el dissolvent, s'obté el macrocicle com un oli blanquinós (0.59 g, 12%). Anàlisi trobat (calculat per  $C_{24}H_{40}NOPS_2$ ): C, 59.68 (63.54); H, 8.57 (8.89); N, 2.68 (3.09); S, 15.76 (14.13). P.m.: 453.68 g/mol. Ió  $[M+H]^+$  amb distribució isotòpica 454(100), 455(29), 456(14), 457(3) trobat per espectroscòpia de masses d'ionització química. P.m. isòtop majoritari: 453.22 g/mol.

**IR (KBr)**

$\nu$ (cm <sup>-1</sup> )	3406(b), 3052(pl), 2914(mI), 2848(mI), 1654(mI), 1465(I), 1431(I), 1163(I), 742(Im), 696(Im)
---------------------------	--

**RMN (CDCl<sub>3</sub>)**

<sup>1</sup> H δ(ppm)	Multiplicitat	Integral	Assignació
7.45	m	2H	H <sub>3</sub>
7.36	m	3H	H <sub>1</sub> , H <sub>2</sub>
3.57	m	4H	H <sub>8</sub> , H <sub>8'</sub>
2.76	m	12H	H <sub>7</sub> , H <sub>7'</sub> , H <sub>6a</sub>
2.40	m		H <sub>6b</sub>
2.33	pt		H <sub>10</sub>
2.20	m		H <sub>5a</sub>
2.10	m		H <sub>5b</sub>
1.64	m		2H
1.26	m	14H	H <sub>17</sub> -H <sub>12</sub>
0.87	pt	3H	H <sub>18</sub>



<sup>13</sup> C δ(ppm)	multiplicitat	Assignació	<sup>13</sup> C δ(ppm)	multiplicitat	Assignació
173.15	s	C <sub>9</sub>	29.45-29.28	s	C <sub>15</sub> -C <sub>11</sub>
136.88	d (J <sub>C4-P</sub> = 13.7 Hz)	C <sub>4</sub>	27.85	s	C <sub>7</sub>
131.35	d (J <sub>C1-P</sub> = 17.4 Hz)	C <sub>1</sub>	27.23	s	C <sub>7'</sub>
128.58	b	C <sub>3</sub> , C <sub>2</sub>	26.41	d (J <sub>C1-P</sub> = 14.6 Hz)	C <sub>6</sub>
47.12	s	C <sub>8</sub>	25.35	s	C <sub>8</sub>
43.77	s	C <sub>8'</sub>	25.14	d (J <sub>C1-P</sub> = 20.8 Hz)	C <sub>5</sub>
33.28	s	C <sub>10</sub>	22.66	s	C <sub>17</sub>
31.86	s	C <sub>16</sub>	14.11	s	C <sub>18</sub>

▪ **4-fenil-11-decanoil-1,7-ditia-4-fosfa-11-azaciclo-tetradecà (L11)**

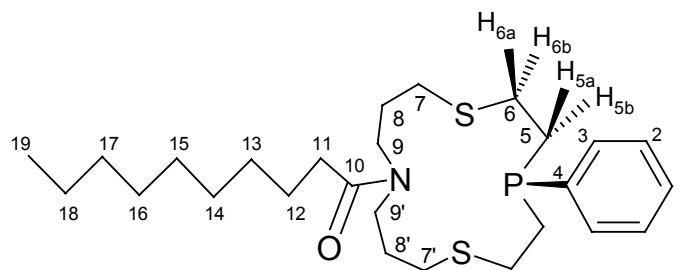
Preparem dues solucions, una de 3-fenil-3-fosfopentan-1,5-ditiolat de liti (**12**) (18.13 mmol) en 100 ml de THF i una altra de N,N-bis(3-cloropropil)decanamida (**16**) (5.88 g, 8.13 mmol) en 100 ml de THF. La ciclació es realitza seguint el mateix procediment que en el lligand **L10**. Per tal d'aïllar el producte desitjat s'utilitza una columna cromatogràfica emprant com eluent cloroform i com a fase estacionària sílice perfectament desoxigenada. De la primera fracció, un cop evaporat el dissolvent, s'obté el macrocicle com un oli blanquinós (1.31 g, 15%). Anàlisi trobat (calculat per C<sub>26</sub>H<sub>44</sub>NOPS<sub>2</sub>): C, 62.92 (64.83); H, 9.04 (9.21); N, 2.55 (2.91); S, 13.38 (13.31). P.m: 481.74 g/mol. Ió [M+H]<sup>+</sup> amb distribució isotòpica 482.2(100), 483.2(28), 484.2(12), 485.2(3) trobat per espectroscòpia de masses ESI(+)-IT. P.m. isòtop majoritari: 481.26 g/mol.

**IR (ATR)**

$\nu$ (cm <sup>-1</sup> )	3069(pI), 2929(I), 2850(I), 1637(mI), 1454(I), 1431(I), 1258(I), 1162(Im), 742(I), 695(I)
---------------------------	---

**RMN (CDCl<sub>3</sub>)**

<sup>1</sup> H δ(ppm)	Multiplicitat	Integral	Assignació
7.40	m	2H	H <sub>3</sub>
7.29	m	3H	H <sub>1</sub> , H <sub>2</sub>
3.6-3.2	m	4H	H <sub>9</sub> , H <sub>9'</sub>
2.8-2.4	m	4H	H <sub>6a</sub> , H <sub>6b</sub>
2.60	m		H <sub>7</sub> , H <sub>7'</sub>
2.26	pt	2H	H <sub>11</sub>
2.08	m	4H	H <sub>5a</sub> , H <sub>5b</sub>
1.80	m	4H	H <sub>8</sub> , H <sub>8'</sub>
1.60	m	2H	H <sub>12</sub>
1.25	m	12H	H <sub>18-13</sub>
0.84	pt	3H	H <sub>19</sub>



<sup>31</sup> P δ(ppm)	multiplicitat
-24.24	s

<sup>13</sup> C δ(ppm)	multiplicitat	Assignació	<sup>13</sup> C δ(ppm)	multiplicitat	Assignació
172.82	s	C <sub>10</sub>	33.24	s	C <sub>11</sub>
137.40	d (J <sub>C4-P</sub> = 14.3 Hz)	C <sub>4</sub>	31.71	s	C <sub>17</sub>
131.50	d (J <sub>C3-P</sub> = 18.0 Hz)	C <sub>3</sub>	29.00-26.80	-	C <sub>16-13</sub> , C <sub>8</sub> , C <sub>8'</sub> , C <sub>7</sub> , C <sub>7'</sub> , C <sub>5</sub> , C <sub>6</sub>
128.56	s	C <sub>1</sub>	25.25	s	C <sub>12</sub>
128.42	d (J <sub>C2-P</sub> = 4.3 Hz)	C <sub>2</sub>	22.50	s	C <sub>18</sub>
47.23	s	C <sub>9</sub>	13.97	s	C <sub>19</sub>
45.03	s	C <sub>9'</sub>			

▪ **4-fenil-10-decanoil-1,7-ditia-4-fosfa-10-azaciclododecà-4-sulfur (L12)**

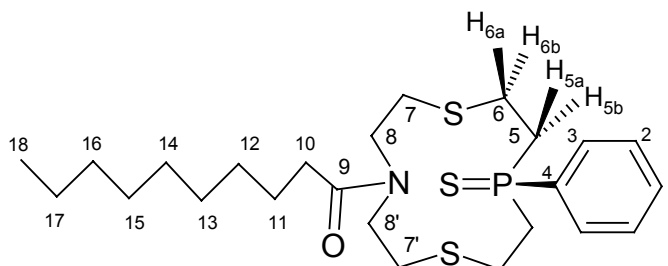
A una solució de 4-fenil-10-decanoil-1,7-ditia-4-fosfo-10-azaciclododecà (**L10**) (260 mg, 0.29 mmol) en toluè-metanol (1:1), afegim un excés de sofre en flor (0.10 g, 2.8 mmol). Portem la mescla a reflux durant 2 h, deixem refredar i filtrem l'excés de sofre que ha restat sense reaccionar. Evaporem el dissolvent i purifiquem el producte mitjançant una columna cromatogràfica en sílice utilitzant cloroform com eluent. La primera fracció ens proporciona el producte desitjat en forma d'oli transparent que amb el temps esdevé un sòlid de color blanc cristal·lí (180 mg, 65%). Anàlisi trobat (calculat per  $C_{24}H_{40}NOPS_3 \cdot 2 H_2O$ ): C, 55.24 (55.46); H, 8.02 (8.50); N, 2.68 (2.68); S, 18.78 (18.43). P.m.: 485.76 g/mol. Ió  $[M+Na]^+$  amb distribució isotòpica 508.2(100), 509.2(26), 510.2(15), 511.2(4) trobat per espectroscòpia de masses ESI(+)-IT. P.m. isòtop majoritari + p.m. Na: 508.19 g/mol.

**IR (ATR)**

$\nu$ ( $cm^{-1}$ )	3085 (pl), 2920(ml), 2850 (ml), 1736 (b), 1631 (ml), 1434 (ml), 1182 (l) 1105 (l), 740 (ml), 689 (ml)
---------------------	--

**RMN ( $CDCl_3$ )**

$^1H$ $\delta$ (ppm)	Multiplicitat	Integral	Assignació
7.86	m	2H	H <sub>3</sub>
7.50	m	3H	H <sub>1</sub> , H <sub>2</sub>
3.9-3.3	m	4H	H <sub>8</sub> , H <sub>8'</sub>
3.0-2.2	m	8H	H <sub>6a</sub> , H <sub>6b</sub> , H <sub>5a</sub> , H <sub>5b</sub>
2.90	m	4H	H <sub>7</sub> , H <sub>7'</sub>
2.38	pt	2H	H <sub>10</sub>
1.65	m	4H	H <sub>11</sub>
1.25	m	12H	H <sub>17</sub> -H <sub>12</sub>
0.84	t	3H	H <sub>18</sub>



$^{31}P$ $\delta$ (ppm)	multiplicitat
45.65	s

$^{13}C$ $\delta$ (ppm)	multiplicitat	Assignació	$^{13}C$ $\delta$ (ppm)	multiplicitat	Assignació
173.86	s	C <sub>9</sub>	47.07	s	C <sub>8'</sub>
132.02	d ( $J_{C1-P} = 3.1$ Hz)	C <sub>1</sub>	33.39	s	C <sub>10</sub>
132.00	d ( $J_{C4-P} = 77.7$ Hz)	C <sub>4</sub>	32.03-24.73	-	C <sub>17-9</sub> , C <sub>8</sub> , C <sub>7</sub> , C <sub>6</sub> , C <sub>5</sub>
130.24	d ( $J_{C3-P} = 10.7$ Hz)	C <sub>3</sub>	22.55	s	C <sub>17</sub>
128.93	d ( $J_{C2-P} = 12.6$ Hz)	C <sub>2</sub>	14.029	s	C <sub>18</sub>
49.18	s	C <sub>8</sub>			

▪ **4-fenil-11-decanoil-1,7-ditia-4-fosfa-11-azaciclo-tetradecà-4-sulfur (L13)**

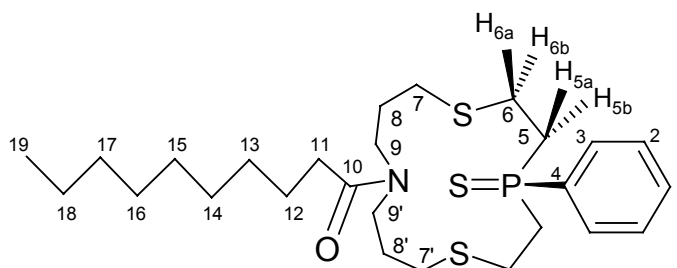
A una solució de 4-fenil-11-decanoil-1,7-ditia-4-fosfa-11-azaciclo-tetradecà (**L11**) (0.67 g, 1.4 mmol) en toluè-metanol (1:1), afegim un excés de sofre en flor (0.1 g, 2.8 mmol). Portem la mescla a reflux durant 2 h, deixem refredar i filtrem l'excés de sofre. Evaporem el dissolvent i realitzem una columna cromatogràfica en sílice utilitzant cloroform com eluent. La primera fracció ens proporciona el producte desitjat en forma d'oli transparent que cristal·litza amb el temps (280 mg, 40%). Anàlisi trobat (calculat per  $C_{26}H_{44}NOPS_3$ ): C, 60.33 (60.78); H, 8.61(8.63); N, 2.71(2.73); S, 18.69 (18.72). P.m.: 513.81 g/mol. Ió  $[M+H]^+$  amb distribució isotòpica 512.3(7), 513.4 (5), 514.2(100), 515.2(31), 516.2 (17), 517.2(18) trobat per espectroscòpia de masses ESI(+)-IT. P.m. isòtop majoritari: 513.23 g/mol.

**IR (ATR)**

$\nu$ ( $cm^{-1}$ )	3058 (pl), 2917 (ml), 2848 (l), 1736 (b), 1632 (ml), 1434 (ml), 1258 (ml), 1164 (l), 1107 (l), 736 (l), 696 (l)
---------------------	---

**RMN ( $CDCl_3$ )**

$^1H$ $\delta$ (ppm)	Multiplicitat	Integral	Assignació
7.81	m	2H	$H_3$
7.28	m	3H	$H_{11}, H_2$
3.7-3.2	m	4H	$H_9, H_{9'}$
3.0-2.2	m	8H	$H_{6a}, H_{6b}, H_{5a}, H_{5b}$
2.65	m	4H	$H_7, H_{7'}$
2.30	t	2H	$H_{11}$
1.97	m	4H	$H_8, H_{8'}$
1.65	m	4H	$H_{12}$
1.25	m	12H	$H_{18}-H_{13}$
0.84	t	3H	$H_{19}$



$^{31}P$ $\delta$ (ppm)	multiplicitat
46.29	s

$^{13}C$ $\delta$ (ppm)	multiplicitat	Assignació	$^{13}C$ $\delta$ (ppm)	multiplicitat	Assignació
173.03	s	$C_{10}$	31.82	s	$C_{17}$
132.05	d ( $J_{C_4-P} = 45.0$ Hz)	$C_4$	30.44	s	$C_7$
131.96	b	$C_1$	30.17	s	$C_{7'}$
130.30	d ( $J_{C_3-P} = 37.5$ Hz)	$C_3$	29.44-29.22	b	$C_{16-13}$
128.85	d ( $J_{C_2-P} = 50.0$ Hz)	$C_2$	27.55	s	$C_8, C_{8'}$
47.58	s	$C_9$	25.40	s	$C_{12}$
45.64	s	$C_{9'}$	25.40	d ( $J_{C_6-P} = 27.9$ Hz)	$C_6$
33.90	d ( $J_{C_1-P} = 48.8$ Hz)	$C_5$	22.60	s	$C_{18}$
33.25	s	$C_{11}$	14.06	s	$C_{19}$

▪ (4-fenil-10-ilmetil-1,7-ditia-4,10-diazaciclododecà)ferrocè (L14)

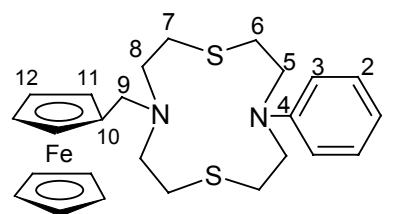
Dissolem el macrocicle 4-fenil-1,7-ditia-4,10-diazaciclododecà (**L1**) (0.75 g, 2.65 mmol) en acetonitril 100 ml), afegim carbonat de sodi anhidre (0.27 g, 2.65 mmol) i iodur de (ferrocenilmetil)trimetilamoni (**17**) (3.07 g, 7.95 mmol). Portem a reflux la suspensió durant 24 h observant com de mica en mica la sal quaternària es dissol completament. Evaporem el dissolvent, afegim clorur de metilè (50 ml) i realitzem rentats amb aigua (5 x 100 ml) fins que els rentats aquosos siguin incoloros. Assequem la fase orgànica amb sulfat magnèsic anhidre (12 h), evaporem el dissolvent i obtenim un sòlid de color groc fosc del que realitzem una columna en sílice utilitzant com eluent cloroform-metanol (99:1). Finalment obtenim el producte desitjat en forma de sòlid groc (0.70 g, 55%). Anàlisi trobat (calculat per  $C_{25}H_{32}FeN_2S_2 \cdot \frac{3}{4} H_2O$ ): C, 61.13 (60.78); H, 6.58 (6.83); N, 5.51 (5.67); S 12.43 (12.98). P.m: 480.52 g/mol. Ió  $[M+H]^+$  amb distribució isotòpica 481.0(100), 482.0(31), 483.0(12), 484.0(3) trobat per espectroscòpia de masses ESI(+)-IT. P.m. isòtop majoritari: 480.13 g/mol.

IR (KBr)

$\nu$ (cm <sup>-1</sup> )	3068(pI), 2946(pI), 2807(lm), 1596(mI), 1502(mI), 1342(mI), 1199(lm), 1095(lm), 1023(lm), 818(lm), 149(mI), 696(lm)
---------------------------	---

RMN (CDCl<sub>3</sub>):

<sup>1</sup> H δ(ppm)	Multiplicitat	Integral	Assignació
7.26	t	2H	H <sub>2</sub>
6.72-6.70	m	3H	H <sub>1</sub> , H <sub>3</sub>
4.14	m	9H	H <sub>10</sub> , H <sub>11</sub> , H <sub>12</sub> , H <sub>(Cp no substituït)</sub>
3.77	pt	4H	H <sub>5</sub>
3.59	s	2H	H <sub>9</sub>
2.97	pt	4H	H <sub>6</sub>
2.71	b	8H	H <sub>7</sub> , H <sub>8</sub>



<sup>13</sup> C δ(ppm)	Assignació	<sup>13</sup> C δ(ppm)	Assignació
147.86	C <sub>4</sub>	68.37	C <sub>13</sub>
129.26	C <sub>2</sub>	54.88	C <sub>8</sub>
116.13	C <sub>1</sub>	53.20	C <sub>9</sub>
111.62	C <sub>3</sub>	51.14	C <sub>5</sub>
81.48	C <sub>10</sub>	30.38	C <sub>6</sub>
70.09	C <sub>11</sub>	29.69	C <sub>7</sub>
68.40	C <sub>(Cp no substituït)</sub>		



▪ (4-fenil-11-ilmetil-1,7-ditia-4,11-diazacicotetradecà)ferrocè (L15)

Dissolem el macrocicle 4-fenil-1,7-ditia-4,11-diazacicotetradecà (L2) (0.30 g, 0.95 mmol) en acetonitril (75 ml) i hi afegim carbonat de sodi anhidre (0.14 g, 1.35 mmol) i iodur de (ferrocenilmetil)trimetilamoni (17) (1.96 g, 2.86 mmol). La reacció es realitza emprant el mateix mètode que el macrocicle L14. Obtenim el producte desitjat en forma de sòlid groc cristal·lí (0.45 g, 94%). Anàlisi trobat (calculat per  $C_{27}H_{36}FeN_2S_2 \cdot \frac{1}{2} H_2O$ ): C, 62.79 (62.65); H, 7.16 (7.20); N, 5.37 (5.41); S 12.04 (12.39). P.m.: 508.56 g/mol. Ió  $[M+H]^+$  (509 m/z) trobat per espectroscòpia de masses d'ionització química. P. m. isòtop majoritari: 508.16 g/mol.

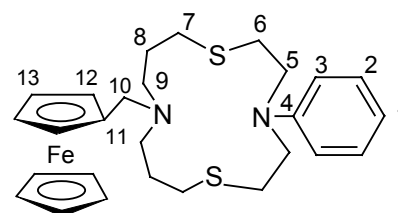
IR (KBr)

$\nu$ (cm <sup>-1</sup> )	3089 (pl), 3069(pl), 2946(lm), 2822(lm), 1597(mI), 1505 (mI), 1350(I), 1185(I), 1103(Im), 749(mI) 693 (I), 482(Im)
---------------------------	---

RMN (CDCl<sub>3</sub>)

<sup>1</sup> H δ(ppm)	Multiplicitat	Integral	Assignació
7.23	t	2H	H <sub>2</sub>
6.66	t	1H	H <sub>1</sub>
6.63	d	2H	H <sub>3</sub>
4.3-4.0	m	9H	H <sub>11</sub> , H <sub>12</sub> , H <sub>13</sub> , H <sub>(Cp no substituït)</sub>
3.58	pt	4H	H <sub>5</sub>
3.47	s	2H	H <sub>10</sub>
2.79	pt	4H	H <sub>6</sub>
2.63	pt	4H	H <sub>7</sub>
2.44	pt	4H	H <sub>9</sub>
1.78	m	4H	H <sub>8</sub>

<sup>13</sup> C δ(ppm)	Assignació	<sup>13</sup> C δ(ppm)	Assignació
146.95	C <sub>4</sub>	67.84	C <sub>13</sub>
129.42	C <sub>2</sub>	53.66	C <sub>10</sub>
116.20	C <sub>1</sub>	51.83	C <sub>9</sub>
111.30	C <sub>3</sub>	51.72	C <sub>5</sub>
82.85	C <sub>11</sub>	29.55, 29.27	C <sub>6</sub> , C <sub>7</sub>
70.00	C <sub>12</sub>	28.50	C <sub>8</sub>
68.38	C <sub>(Cp no substituït)</sub>		



▪ (4-fenil-11-ilcarbonil-1,7-ditia-4,11-diazaciclodecà)ferrocè (L16)

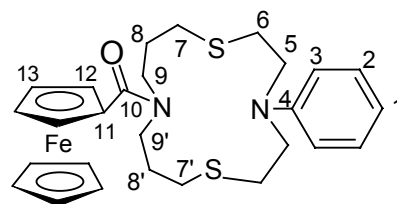
Dissolem el (clorocarbonil)ferrocè (**22**) (0.20 g, 0.8 mmol) en 50 ml de toluè sec i l'afegim gota a gota sobre una solució de 4-fenil-1,7-ditia-4,11-diazaciclodecà (**L2**) (0.25 g, 0.8 mmol) i trietilamina (80 mg, 0.8 mmol) en 50 ml de toluè sec. Agitem la solució durant 24 h i a continuació rentem dues vegades amb 50 ml d'aigua per tal d'eliminar el clorhidrat de la trietilamina format i seguidament dues vegades més amb 50 ml d'aigua bàsica (NaOH, pH=9) per tal d'eliminar el clorur d'àcid que no hagi reaccionat. Evaporem el toluè i obtenim un sòlid taronja que rentem diverses vegades amb èter etílic (314 mg, 75%). Anàlisi trobat (calculat per  $C_{27}H_{34}FeN_2OS_2 \cdot 1/2 H_2O$ ): C, 60.63 (61.00); H, 6.26 (6.63); N, 5.36 (5.27); S 10.43 (12.06). P.m.: 522.56 g/mol. Ió  $[M+H]^+$  amb distribució isotòpica 523.2 (100), 524.2 (33), 525.2 (15), 526.2 (3) trobat per espectroscòpia de masses ESI(+)-IT. P.m. isòtop majoritari: 523.14 g/mol.

IR (ATR)

$\nu$ (cm <sup>-1</sup> )	3087(pI), 2925 (pI), 1765(b), 1712 (b), 1596 (ml), 1590 (ml), 1501 (ml), 1345 (I), 1267 (I), 1134 (m I), 823 (I), 746 (ml), 692 (I)
---------------------------	---

RMN (CDCl<sub>3</sub>)

<sup>1</sup> H δ(ppm)	Multiplicitat	Integral	Assignació
7.25	t	2H	H <sub>2</sub>
6.70	m	3H	H <sub>3</sub>
6.65			H <sub>1</sub>
4.58	b	2H	H <sub>11</sub>
4.32	b	2H	H <sub>12</sub>
4.24	s	5H	H <sub>(Cp no substituït)</sub>
3.63	m	8H	H <sub>9</sub> , H <sub>9'</sub> , H <sub>5</sub>
2.85	pt	4H	H <sub>6</sub>
2.62	m	4H	H <sub>7</sub> , H <sub>7'</sub>
2.02	m	4H	H <sub>8</sub> , H <sub>8'</sub>



<sup>13</sup> C δ(ppm)	Assignació	<sup>13</sup> C δ(ppm)	Assignació
170.58	C <sub>10</sub>	69.82	C <sub>(Cp no substituït)</sub>
146.95	C <sub>4</sub>	69.62	C <sub>12</sub>
129.44	C <sub>2</sub>	51.70	C <sub>5</sub>
116.70	C <sub>1</sub>	47.9-47.3 (banda)	C <sub>9</sub> , C <sub>9'</sub>
113.56	C <sub>3</sub>	29.5-29.0 (banda)	C <sub>8</sub> , C <sub>8'</sub> , C <sub>7</sub> , C <sub>7'</sub>
77.10	C <sub>11</sub>	29.45	C <sub>6</sub>
70.07	C <sub>12</sub>		

▪ **1,1'-bis(4-fenil-11-ilcarbonil-7-ditia-4,11-diazaciclottedecà)ferrocè (Bi-L16)**

La reacció es realitza seguint el mateix procediment que en el cas del macrocicle **L16** emprant com a reactius el macrocicle 4-fenil-1,7-ditia-4,11-diazaciclottedecà (**L2**) (0.80 g, 2.6 mmol), 1',1'-bis(clorocarbonil)ferrocè (**23**) (0.40 g, 1.3 mmol) i la trietilamina (0.28 g, 1.4 mmol). El producte es purifica per cromatografia en sílice utilitzant com eluent cloroform-metanol (98:2). Obtenim el producte final com a un sòlid de color taronja (0.7 g, 63%). Anàlisi trobat (calculat per  $C_{44}H_{58}FeN_4O_2S_4 \cdot 2 H_2O$ ): C, 59.94 (59.04); H, 6.73 (6.98); N, 5.99 (9.02); S 20.29 (22.65). P.m.: 859.08 g/mol. Ió  $[M+Na]^+$  amb distribució isotòpica 879.3(7), 880.3(4), 881.3(100), 882.3(54), 883.3(33), 884.3(11), 885.3(4) trobat per espectroscòpia de masses ESI(+)-IT. P.m. isòtop majoritari + p. m. Na: 881.26 g/mol.

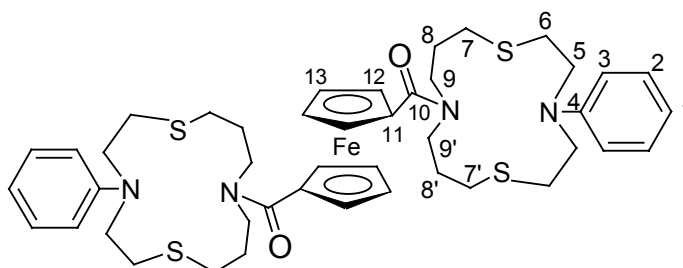
**IR (ATR)**

$\nu$ (cm <sup>-1</sup> )	3057 (pl), 2920 (pl), 1707 (pl), 1595 (ml), 1503 (l), 1271 (l), 1135 (lm), 746 (ml), 692 (l)
---------------------------	--

**RMN (CDCl<sub>3</sub>)**

<sup>1</sup> H δ(ppm)	Multiplicitat	Integral	Assignació
7.28	t	4H	H <sub>2</sub>
6.70	m	6H	H <sub>3</sub>
			H <sub>1</sub>
4.62	t	4H	H <sub>11</sub>
4.43	t	4H	H <sub>12</sub>
3.60	m	16H	H <sub>9</sub> , H <sub>9'</sub> , H <sub>5</sub>
2.85	t	8H	H <sub>6</sub>
2.63	b	8H	H <sub>7</sub> , H <sub>7'</sub>
2.03	m	8H	H <sub>8</sub> , H <sub>8'</sub>

<sup>13</sup> C δ(ppm)	Assignació	<sup>13</sup> C δ(ppm)	Assignació
169.85	C <sub>10</sub>	71.87	C <sub>12</sub>
146.98	C <sub>4</sub>	71.07	C <sub>13</sub>
129.48	C <sub>2</sub>	51.68	C <sub>5</sub>
116.73	C <sub>1</sub>	48-44 (banda)	C <sub>9</sub> , C <sub>9'</sub>
111.66	C <sub>3</sub>	29.5-29 (banda)	C <sub>8</sub> , C <sub>8'</sub> , C <sub>7</sub> , C <sub>7'</sub>
81.53	C <sub>11</sub>	29.30	C <sub>6</sub>



▪ **1,1'-bis(4-fenil-11-ilmetil-1,7-ditia-4,11-diazaciclottedecà)ferrocè (Bi-L15)**

Dissolem el bimaçrocicle **Bi-L16** (0.50 g, 0.58 mmol) en 15 ml de clorur de metilè-THF (5:1), afegim  $\text{LiAlH}_4$  (44 mg, 1.16 mmol) i agitem durant 30 minuts. Afegim 20 ml d'aigua a poc a poc i realitzem extraccions amb clorur de metilè. Assequem l'extracte orgànic amb sulfat magnèsic anhidre (12 h), filtrem, eliminem el dissolvent i obtenim el producte en forma de sòlid groc clar (0.32 g, 61%) fent-lo precipitar a  $-20^\circ\text{C}$  després de dissoldre'l en la mínima quantitat de clorur de metilè-èter etílic (1:1). Anàlisi trobat (calculat per  $\text{C}_{44}\text{H}_{62}\text{FeN}_4\text{S}_4$ ): C, 62.60 (63.58); H, 7.50 (7.52); N, 6.39 (6.74); S 13.10 (15.40). P.m.: 831.11 g/mol. Fragmentació del bimaçrocicle en enregistrar l'espectre de masses ESI(+)-IT.

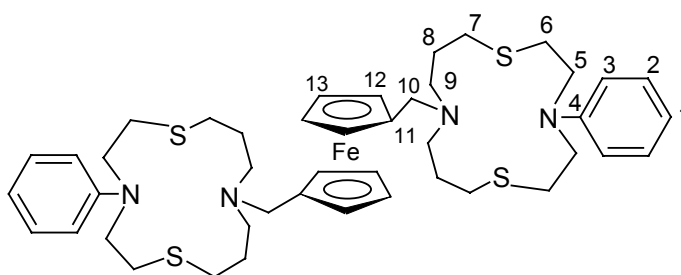
**IR (ATR)**

$\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	3063(pI), 2917(Im), 2820(Im), 1596 (mI), 1503(mI), 1183(I), 742(mI), 689(mI)
----------------------------	--

**RMN ( $\text{CDCl}_3$ )**

$^1\text{H}$ $\delta$ (ppm)	Multiplicitat	Integral	Assignació
7.22	t	4H	$\text{H}_2$
6.69	t	2H	$\text{H}_1$
6.64	d	4H	$\text{H}_3$
4.20-4.00	b	8H	$\text{H}_{12}, \text{H}_{13}$
3.60	m	8H	$\text{H}_5$
3.43	s	4H	$\text{H}_{10}$
2.77	t	8H	$\text{H}_6$
2.61	t	8H	$\text{H}_7$
2.43	b	8H	$\text{H}_9$
1.78	m	8H	$\text{H}_8$

$^{13}\text{C}$ $\delta$ (ppm)	Assignació	$^{13}\text{C}$ $\delta$ (ppm)	Assignació
147.09	$\text{C}_4$	68.59	$\text{C}_{13}$
129.49	$\text{C}_2$	53.74	$\text{C}_{10}$
116.38	$\text{C}_1$	51.99	$\text{C}_9$
111.47	$\text{C}_3$	51.79	$\text{C}_5$
83.13	$\text{C}_{11}$	29.66, 29.41	$\text{C}_6, \text{C}_7$
70.57	$\text{C}_{12}$	28.60	$\text{C}_8$



▪ **4-fenil-11-ferrocenilmetil-1,7-ditia-4-aza-11-fosfaciclotetradecà (L17)**

*Mètode 1:* En un baló de tres boques de 1000 ml realitzem una suspensió de  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  (2.54 g, 7.8 mmol) en 600 ml de DMF seca i desoxigenada. Preparem una dissolució de N,N-bis(2-mercaptoetil)anilina (**7**) (1.66 g, 7.8 mmol) en 50 ml de DMF seca i desoxigenada i una solució de bis(3-cloropropil)(ferrocenilmetil)fosfà (**32**) (3.00 g, 7.8 mmol) en 50 ml de DMF seca i desoxigenada. Afegim sobre la suspensió, en agitació intensa i a temperatura ambient, les dues solucions de manera simultània a una velocitat de 2 ml/h, mitjançant un perfussor. Un cop finalitzada l'addició mantenim l'agitació durant 48 h. Filtrem i evaporem el dissolvent, restant un oli taronja fosc molt dens que posem al buit 2 h per tal d'eliminar completament la DMF restant. Realitzem extraccions amb èter etílic (2 x 200 ml), evaporem el dissolvent i obtenim un oli taronja força dens del que realitzem una columna en sílice emprant com eluent cloroform-ciclohexà (1:1). Finalment d'una de les fraccions eluïdes obtenim el producte desitjat en forma d'oli taronja molt dens (0.50 g, 12%).

*Mètode 2:* Realitzem la reacció de la mateixa manera que el mètode anterior però augmentem la temperatura de ciclació a 50°C. En aquest cas, en realitzar la columna cromatogràfica, obtenim el macrocicle desitjat **L17** en emprar cloroform-ciclohexà (1:1) com eluent (0.30 g, 7%) i el macrocicle oxidat, **L18** al utilitzar cloroform-metanol (1:1) com eluent (2,20 g). La reducció posterior del macrocicle oxidat ens permet obtenir més quantitat el macrocicle **L17** (0.75 g, 18%) amb un rendiment global del 25%.

**Reducció del macrocicle L18:**

Afegim clorur de trimetilsilil (3.61 g, 33.23 mmol) gota a gota sobre una suspensió de  $\text{LiAlH}_4$  (1.26 g, 33.20 mmol) en THF (50 ml) a -78°C en intensa agitació. Un cop finalitzada l'addició deixem escalfar a temperatura ambient i agitem durant 2 h. Seguidament afegim gota a gota una solució del macrocicle oxidat **L18** (2.20 g, 4.1 mmol) en THF (50 ml) sobre la suspensió reductora a -78° C. Deixem escalfar a temperatura ambient i agitem durant una nit. Refredem a 0°C i afegim aigua (100 ml) molt a poc a poc per tal d'eliminar l'excés d'hidrur i seguidament 20 ml de NaOH 2M per tal de precipitar completament l'hidròxid d'alumini. Filtrem l'hidròxid format i realitzem extraccions amb èter etílic (2 x 100ml). Assequem l'extracte orgànic amb sulfat magnèsic anhidre (12 h) i evaporem el dissolvent obtenint un oli de color taronja molt dens. Cromatografiem l'oli taronja obtingut en una columna de sílice utilitzant cloroform-ciclohexà (1:1) com eluent i finalment obtenim el producte desitjat en forma d'oli taronja (0.75 g, 35%).

Anàlisi trobat (calculat per  $\text{C}_{27}\text{H}_{36}\text{FeNPS}_2$ ): C, 61.33 (61.70); H, 6.75 (6.90), N, 2.70 (2.67), S 12.10 (12.20). P.m.: 525.54 g/mol. Ió  $[\text{M}+\text{H}]^+$  amb distribució isotòpica 524.0(6), 525.1(4), 526.0 (100), 527.0(32), 528.0(13), 529.0(3) trobat per espectroscòpia de masses ESI(+)-IT. P.m. isòtop majoritari: 525.14 g/mol.

## IR (KBr)

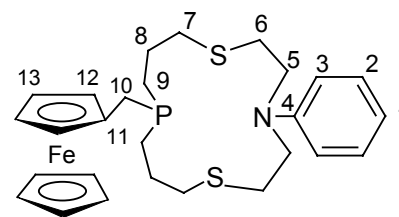
$\nu$ (cm <sup>-1</sup> )	3081(pl), 2920(pl), 1596(pl), 1504(pl), 1142(ml), 1085(ml), 624(l), 499(pl)
---------------------------	---

RMN (CDCl<sub>3</sub>)

<sup>1</sup> H $\delta$ (ppm)	Multiplicitat	Integral	Assignació
7.25-7.18	m	2H	H <sub>2</sub>
6.70-6.63	m	3H	H <sub>1</sub> , H <sub>3</sub>
4.13-4.00	m	9H	H <sub>12</sub> , H <sub>13</sub> , H <sub>(Cp no substituït)</sub>
3.55	m	4H	H <sub>5</sub>
2.75	m	4H	H <sub>6</sub>
2.89-2.52	m	4H	H <sub>7</sub>
2.59	m	2H	H <sub>10</sub>
1.90-1.75	m	4H	H <sub>8</sub>
1.65-1.44	m	4H	H <sub>9</sub>

<sup>13</sup> C $\delta$ (ppm)	multiplicitat	Assignació
146.78	s	C <sub>4</sub>
129.47	s	C <sub>2</sub>
116.48	s	C <sub>1</sub>
111.56	s	C <sub>3</sub>
84.01	d (J <sub>C11-P</sub> = 9.4 Hz)	C <sub>11</sub>
68.73	s	C <sub>(Cp no substituït)</sub>
68.65	d (J <sub>C12-P</sub> = 3.1 Hz)	C <sub>12</sub>
67.46	s	C <sub>13</sub>
51.71	s	C <sub>5</sub>
32.05	d (J <sub>C7-P</sub> = 12.0 Hz)	C <sub>7</sub>
28.60	d (J <sub>C10-P</sub> = 14.5 Hz)	C <sub>10</sub>
28.42	s	C <sub>6</sub>
26.12	d (J <sub>C8-P</sub> = 13.2 Hz)	C <sub>8</sub>
25.82	d (J <sub>C9-P</sub> = 15.1 Hz)	C <sub>9</sub>

<sup>31</sup> P $\delta$ (ppm)	Multiplicitat
-29.91	s



▪ **4-fenil-11-ferrocenilmetil-1,7-ditia-4-aza-11-fosfaciclotetradecà-11-òxid (L18)**

Aquest macrocicle s'obté en la reacció de síntesi del macrocicle **L17**.

Anàlisi trobat (calculat per  $C_{27}H_{36}FeNPS_2O$  1  $CH_3OH$ ): C, 58.35 (58.63); H, 6.67 (7.03), N, 2.15 (2.44), S 10.50 (11.18). P.m.: 541.54 g/mol. Ió  $[M+H]^+$  (541 m/z) trobat per espectroscòpia de masses d'ionització química. P. m. isòtop majoritari: 542.14 g/mol.

**IR (KBr)**

$\nu$ ( $cm^{-1}$ )	3090(pl), 2922(l), 1596(m), 1505(l), 1410(l), 1353(l), 1281(l), 1179(m), 1149(m), 746(m)
---------------------	--

**RMN ( $CDCl_3$ ):**

$^1H$ $\delta$ (ppm)	Multiplicitat	Integral	Assignació
7.25-7.18	m	2H	$H_2$
6.70-6.63	m	3H	$H_1, H_3$
4.17-4.12	m	9H	$H_{12}, H_{13}, H_{(Cp \text{ no substituït})}$
3.57	m	4H	$H_5$
2.93	d	2H	$H_{10}$
3.00-2.50	m	8H	$H_7, H_6$
2.10-1.60	m	8H	$H_9, H_8$

$^{13}C$ $\delta$ (ppm)	multiplicitat	Assignació
146.85	s	$C_4$
129.36	s	$C_2$
116.65	s	$C_1$
111.83	s	$C_3$
77.93	-	$C_{11}$
68.95	s	$C_{(Cp \text{ no substituït})}$
68.88-68.28	m	$C_{12}, C_{13}$
51.53	s	$C_5$
32.33	d ( $J_{C_{10}-P} = 61.01$ Hz)	$C_{10}$
32.15	d ( $J_{C_7-P} = 11.95$ Hz)	$C_7$
28.86	s	$C_6$
24.40	d ( $J_{C_9-P} = 64.16$ Hz)	$C_9$
22.53	d ( $J_{C_8-P} = 3.77$ Hz)	$C_8$

$^{31}P$ $\delta$ (ppm)	Multiplicitat
46.93	s

