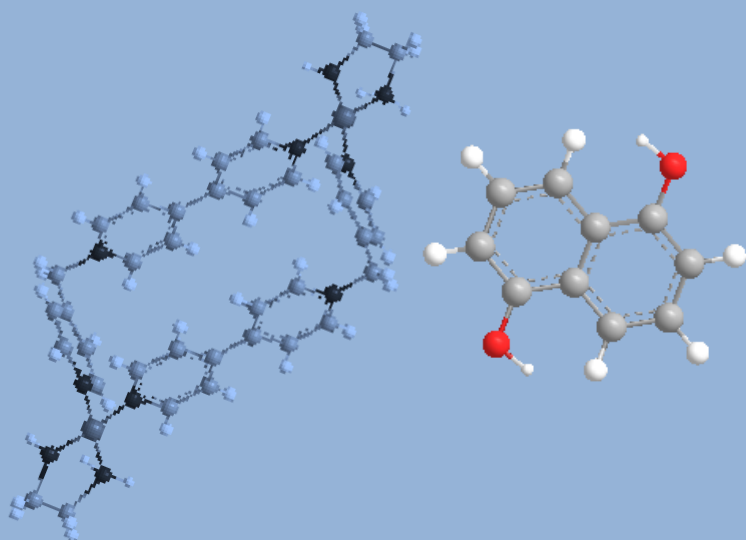




UNIVERSIDADE DA CORUÑA

METALOCICLOS COMO RECEPTORES MOLECULARES. CARACTERIZACIÓN POR RMN



TRABAJO DE FIN DE GRADO.
OLAYA DOMARCO ÁLVAREZ.
22 DE JULIO DE 2013.
A CORUÑA.



FACULTADE DE CIENCIAS

Facultade de Ciencias
Campus da Zapateira, s/n.
E-15071 A Coruña (España)
Tel: +34 981 167 000
Fax: +34 981 167 065

Carlos Peinador Veira y Jaime Rodríguez González, profesores del departamento de Química Fundamental de la Universidade da Coruña,

CERTIFICAN:

Que el trabajo "Metalociclos como receptores moleculares. Caracterización por RMN.", que presenta Dña. Olaya Domarco Álvarez, ha sido realizado bajo su supervisión en los laboratorios de Química Orgánica del departamento de Química Fundamental, Facultade de ciencias de la Universidade da Coruña.

Considerando que constituye trabajo de grado, autorizan su presentación en la Universidade da Coruña.

Para que conste, y surta los efectos oportunos, firman el presente certificado en A Coruña a veintidós de Julio de 2013.

Fdo.: Dr. Carlos Peinador Veira

Fdo.: Jaime Rodríguez González.

Agradecimientos

Al profesor Carlos Peinador y Jaime Rodríguez por el seguimiento, supervisión y orientación continua en la elaboración del proyecto de fin de grado, así como por su disponibilidad en todo momento para resolver las dudas que fuesen surgiendo en el desarrollo de la realización del proyecto y por sus valiosos consejos.

A los profesor Marcos D. García por prestarme su ayuda en los momentos necesarios.

A los miembros del grupo de investigación, Luís Barros, Eva M. López, Tamara Rama, por su inmejorable acogida y por transmitirme sus conocimientos. En especial, a la doctoranda Cristina Alvariño por su incondicional ayuda, por su paciencia, por haberme enseñado a manejarme en el laboratorio y por ayudarme a descubrir los aspectos fascinantes de la investigación.

A mis compañeros de Grado por los buenos momentos vividos a lo largo de estos cuatro años y por su apoyo en todo momento.

Al personal del Servicios de Apoio á Investigación (SAI) de la Universidade da Coruña por su colaboración en la realización de espectros de resonancia magnética nuclear y masas.

A mis padres, tías y abuelas por su confianza, su apoyo y su cariño. En especial a mi abuelo Orlando por haber supuesto para mí un ejemplo de humildad, honradez y superación.

A todos ellos muchas gracias.

ABREVIATURAS

δ	Desplazamiento químico en ppm	KJ	Kilojulio
^{13}C -RMN	Resonancia magnética de carbono	mg	Miligramo
^1H -RMN	Resonancia magnética de protón	ml	Mililitro
Å	Amstrong	mmol	Milimol
A	Absorbancia	MW	Microwave
ADN	Ácido desoxirribonucleico	m/z	Relación masa carga
AgNO_3	Nitrato de plata	ppm	Partes por millón
AgOTf	Triflato de plata	s	Singulete
COSY	Correlación espectroscópica	t	triplete
d	Doblete	uma	unidad de masa atómica
en	Etilendiamina	μl	Microlitro
1,3-DHN	1,3-Dihidroxinaftaleno	χ	Fracción molar
1,5-DHN	1,5-Dihidroxinaftaleno		
2,3-DHN	2,3-Dihidroxinaftaleno		
1,6-DHN	1,6-Dihidroxinaftaleno		
2,7-DHN	2,7-Dihidroxinaftaleno		
D_2O	Agua deuterada		
EtOH	Etanol		
EMAR	Espectrometría de masas de alta resolución		
g	Gramos		
$^{\circ}\text{C}$	Grados centígrados		
H_2O	Agua		
HMBC	Heteronuclear Multiple Bond Correlation.		
HSQC	Heteronuclear supramolecular Quantun Correlation.		
Hz	Hercio		
J	Constante de acoplamiento		

ÍNDICE

RESUMEN	1
SUMMARY	2
RESUMO	3
1. INTRODUCCIÓN	4
1.1 QUÍMICA SUPRAMOLECULAR	5
1.2 INTERACIONES INTERMOLECULARES	5
□ INTERACIONES ELECTROSTÁTICAS	5
□ ENLACE DE HIDRÓGENO	6
□ INTERACCIONES π - π	7
□ FUERZAS DE VAN DER WAALS	8
□ EFECTO HIDROFÓBICO	8
1.3 LA QUÍMICA DEL RECONOCIMIENTO MOLECULAR	9
1.4 AUTOENSAMBLAJE SUPRAMOLECULAR	9
1.5 AUTOENSAMBLAJE CON CENTROS METÁLICOS	10
1.6 ESTRUCTURAS DE CARÁCTER SUPRAMOLECULAR ENSAMBLADAS MEDIANTE COMPLEJOS DE Pd(II) Y Pt(II) Y LIGANDOS PIRIDÍNICOS	11
1.6 AUTOENSAMBLAJE DE LIGANDOS DERIVADOS DEL 4,4' -BIPIRIDINIO	13
1.6.1 METALOCICLOS	14
1.6.2 COMPLEJOS DE INCLUSIÓN	15
2. OBJETIVOS	16
3. DISCUSIÓN DE RESULTADOS	19
3.1 AUTOENSAMBLAJE DE METALOCICLOS DERIVADOS DE LIGANDOS BASADOS EN LA <i>N</i> -MONOALQUIL-4,4' BIPIRIDINA Y LA <i>N</i> -MONOALQUIL- TRANSETILEN-4,4'-BIPIRIDINA	20
3.1.1 SÍNTESIS DE LOS LIGANDOS Y CENTROS METÁLICOS	20
3.1.2 SÍNTESIS DE LOS METALOCICLOS DERIVADOS DEL LIGANDO 5	24
3.1.3. SÍNTESIS DEL METALOCICLO DERIVADO DEL LIGANDO 11	27
3.1.2 SÍNTESIS DE LOS COMPLEJOS DE INCLUSIÓN	28
3.1.2.1: COMPLEJO DE INCLUSIÓN DEL METALOCICLO 7a	29
a Cambio de color y medidas UV-VIS.	29
b) Análisis de los espectros de resonancia magnética nuclear.	32
4. PARTE EXPERIMENTAL	36
4.1 CONDICIONES GENERALES DE TRABAJO EN EL LABORATORIO.	37
4.2 SÍNTESIS DEL METALOCICLO 7a Y FORMACIÓN DE LOS COMPLEJOS DE INCLUSIÓN.	38
4.2.1 PREPARACIÓN DE LA SAL 3 (Esquema 15)	38

4.2.2PREPARACIÓN DEL LIGANDO 5 (Esquema 16).....	40
4.2.3AUTOENSAMBLAJE.....	42
4.2.4 FORMACIÓN DE LOS COMPLEJOS DE INCLUSIÓN	43
□ COMPLEJO DE INCLUSIÓN CON 2,7-DHN (Esquema 18):	43
□ COMPLEJO DE INCLUSIÓN CON 1,6-DHN (Esquema 19):	46
□ COMPLEJO DE INCLUSIÓN CON 1,5-DHN (Esquema 20):	50
□ COMPLEJO DE INCLUSIÓN CON 1,3-DHN (Esquema 21).....	54
□ COMPLEJO DE INCLUSIÓN CON 2,3-DHN (Esquema 22):	57
4.2.5 CÁLCULO DE LA CONSTANTE DE ASOCIACIÓN DEL COMPLEJO DE INCLUSIÓN CON 1,3-DHN	61
4.2.5.1 PREPARACIÓN DE LAS DISOLUCIONES.....	61
4.2.5.2.MEDIDA DE LA BANDA DE TRANSFERENCIA DE CARGA	61
4.2.5.3 DETERMINACIÓN DE LA ESTEQUIOMETRÍA	62
4.2.5.4VALORACIÓN.....	62
4.2.5 AUTOENSAMBLAJE CON Pt(II) (Esquema 23)	64
4.3 SÍNTESIS DEL METALOCICLO 13 Y FORMACIÓN DE LOS COMPLEJOS DE INCLUSIÓN.	65
4.3.1 RUTA SINTÉTICA A	65
4.3.1.1 FORMACIÓN DE LA SAL 10 (Esquema 24).....	65
4.3.1.2 FORMACIÓN DEL LIGANDO 11 ·Cl (Esquema 25)	67
4.3.2 RUTA SINTÉTICA B	68
4.3.2.1 FORMACIÓN DEL LIGANDO 11 ·Br. (Esquema 26).....	68
4.3.2.2 ENSAMBLAJE CON Pd(II)	70
5. CONCLUSIONES.....	71

RESUMEN

En este proyecto de fin de grado se han estudiado procesos de ensamblaje molecular de ligandos ensayados en el grupo de investigación y centros metálicos de Pd(II) y Pt(II) junto con procesos de reconocimiento molecular empleando como moléculas huésped naftalenos difuncionalizados. Los compuestos preparados se han caracterizado por resonancia magnética nuclear.

Primero se estudia la síntesis y ensamblaje de un ligando derivado de la *N*-monoalquil-4,4'-bipiridina con un complejo de Pd(II) de geometría planocuadrada en agua deuterada a temperatura ambiente para dar lugar al metalociclo **7a**. A continuación, se lleva a cabo la preparación de complejos de inclusión en los que el metalociclo **7a** actúa como molécula receptora con características π -deficientes y compuestos de naftaleno difuncionalizados como moléculas huésped con características π -excedentes. Se realiza un estudio acerca de la estequiometría del sistema huésped-receptor de dos de los complejos de inclusión formados y se lleva a cabo el cálculo de la constante de asociación en uno de dichos complejos mediante técnicas espectrofotométricas de radiación UV-VIS. La caracterización del ligando sintetizado, del metalociclo y los complejos de inclusión se realiza mediante resonancia magnética nuclear. Se prepara así mismo el metalociclo **7b** mediante ensamblaje del ligando derivado de la *N*-monoalquil-4,4'-bipiridina con un complejo de Pt(II) en agua deuterada pero en este caso a altas temperaturas en un horno microondas y se caracteriza por resonancia magnética nuclear.

En segundo lugar se estudia la síntesis mediante dos rutas diferentes, la purificación y ensamblaje de un ligando derivado de la *N*-monoalquil-transetilen-4,4'-bipiridina con un complejo de Pd(II).

SUMMARY

In this project we have studied molecular assembly processes of ligands tested in this research group and Pd (II) and Pt (II) metal centers together with recognition processes using as host molecules difunctionalized naphthalenes. The compounds prepared were characterized by nuclear magnetic resonance.

First the synthesis and assembly of a ligand is studied. This ligand is derived from the *N*-monoalkyl-4, 4'-bipyridine with a complex of Pd(II) which has a square planar shape, in deuterated water at room temperature to yield **7a** metallocycle. Then, is performed the preparation of inclusion complexes where the metallocycle **7a** acts as receptor molecule π -deficient features and naphthalene compounds as guest molecules with difunctionalized π -over features. A study about the stoichiometry of the host-receptor of two inclusion complexes formed and carried out was done and also the calculation of the association constant one of those complexes through spectrophotometrically techniques by UV-VIS. The characterization of the ligand synthesized, the metallocycle, and the inclusion complexes is carried out by nuclear magnetic resonance techniques. Likewise metallocycle **7b** is prepared by the assembly of the derived ligand from *N*-monoalkyl-4, 4'-bipyridine with a complex of Pt(II) in deuterated water but in this case at high temperatures in a microwave oven, characterized by nuclear magnetic resonance.

Secondly studied synthesis by two different routes, purification and assembly of a ligand derived from the *N*-monoalkyl transetilen-4, 4'-bipyridine with a complex of Pd(II).

RESUMO

Neste proxecto de fin de grado estudáronse procesos de autoensamblaxe molecular con ligandos ensaiados neste grupo de investigación e centros metálicos de Pd(II) e Pt(II) xunto con procesos de recoñecemento molecular empregando como moléculas hóspede naftalenos difuncionalizados. Os compostos sintetizados caracterizáronse por resonancia magnética nuclear.

Primeiro estúdase a síntese e ensamblaxe de un ligando derivado da *N*-monoalquil-4,4'-bipiridina con un complexo de Pd(II) de xeometría planocadrada en auga deuterada a temperatura ambiente para dar lugar ao metalociclo **7a**. A continuación, lévase a cabo a preparación de complexos de inclusión nos que o metalociclo **7a** actúa como molécula receptora con características π -deficientes e compostos de naftaleno difuncionalizados como moléculas hóspede con características π -excedentes. Realízase un estudo a cerca da estequiometría do sistema hóspede-receptor de dous dos complexos de inclusión formados e lévase a cabo o cálculo da constante de asociación nun de ditos complexos mediante medidas de radiación UV-VIS. A caracterización do ligando sintetizado, do metalociclo e os complexos de inclusión realízase mediante técnicas de resonancia magnética nuclear. Prepárase así mesmo o metalociclo **7b** mediante ensamblaxe do ligando con un complexo de Pt(II) en auga deuterada pero neste caso a elevadas temperaturas nun forno microondas e caracterízase por resonancia magnética nuclear.

En segundo lugar estúdase a preparación mediante dúas rutas distintas, a purificación e ensamblaxe de un ligando derivado da *N*-monoalquil-transetilen-4,4'-bipiridina con un complexo de Pd(II).

1. INTRODUCCIÓN

1.1 QUÍMICA SUPRAMOLECULAR

La química supramolecular es un área multidisciplinaria que ha experimentado gran auge en las últimas dos décadas.

Uno de sus principales propulsores, Jean Marie Lehn, ganador del premio Nobel en 1987, la ha definido como la "química más allá de la molécula".¹ Coloquialmente se utilizan otras expresiones para referirse a ella como "la química del enlace no covalente" o "la química del ensamblaje molecular y las fuerzas intermoleculares". En cualquier caso ya sea explícita o implícitamente las definiciones mencionan el carácter no covalente de las interacciones que se establecen para dar lugar a las estructuras supramoleculares. De acuerdo con Jean Marie, las estructuras supramoleculares son entidades complejas formadas por la asociación de dos o más especies enlazadas a través de fuerzas débiles.² El proceso mediante el cual se produce dicha asociación recibe el nombre de autoensamblaje supramolecular.

Un tema relacionado íntimamente con la química supramolecular es la química del reconocimiento molecular (huésped-receptor); en la cual se ha avanzado considerablemente, tanto en su desarrollo como en su comprensión, en las últimas décadas.³

1.2 INTERACCIONES INTERMOLECULARES

Resulta de vital importancia conocer las interacciones intermoleculares para el diseño y la comprensión de procesos de autoensamblaje supramolecular y procesos de reconocimiento molecular.

Debido a ello se exponen brevemente las diferentes interacciones intermoleculares:

• INTERACCIONES ELECTROSTÁTICAS

Las interacciones electrostáticas se basan en la atracción o repulsión culombiana entre cargas. Las ión-ión son no direccionales mientras que las ión-dipolo y dipolo-dipolo son direccionales de modo que la fortaleza de la interacción depende de la orientación.

¹ Steed, J. W.; Atwood, J. L. *Supramolecular Chemistry*; Eds. Wiley: Chichester; UK, 2009.

² Beer, P. D.; Gale, P. A.; Smith, D. K. *Supramolecular Chemistry*; Oxford, 1999.

³ a) Lehn, J.-M. *Angew. Chem., Int. Ed. Eng.* **1988**, *112*, 90; *Comprehensive Supramolecular Chemistry*; Eds. Atwood, J. L.; Davies, J. E. D.; MacNicol.; Vogtle, F.; Pergamon: Oxford, 1996, vol. 11 and preceding volumes; *Monographs in Supramolecular Chemistry*; Ed. Stoddart; Royal Society of Chemistry; Cambridge, see preceding volumes in the present series: Lehn, J. M. *Supramolecular Chemistry: Concepts and perspectives*; Ed. VCH: Weinheim, 1995; Whitesides, G. M.; Simanek, E. E.; Mathias, J. P.; Seto, C. T.; Chin, D. N.; Mammen, M. and Godon, D. M. *Acc. Chem. Res.* **1995**, *28*, 37; *Supramolecular Inorganic Chemistry*.

INTRODUCCIÓN

Dichas interacciones suelen ser especialmente importantes en los procesos de reconocimiento molecular constituyendo así una herramienta útil en la química supramolecular.

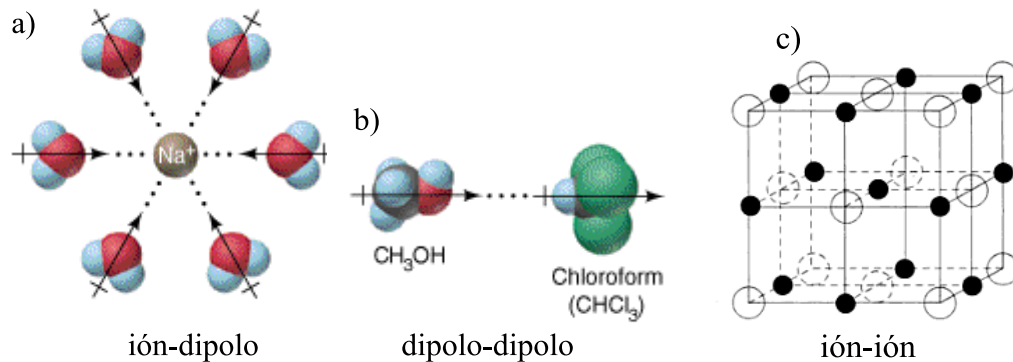


Figura 1: a) Ejemplo de interacción ión-dipolo; b) ejemplo de interacción dipolo-dipolo y c) ejemplo de interacción ión ión.⁴

• ENLACE DE HIDRÓGENO

El enlace de hidrógeno puede considerarse como un tipo especial de interacción electrostática dipolo-dipolo.

Se basa en una interacción atractiva entre un dador de enlace de hidrógeno y un aceptor de enlace de hidrógeno (base de Lewis). Los dadores de enlace de hidrógeno consisten normalmente en átomos de hidrógeno unidos a átomos electronegativos. Los aceptores de enlace de hidrógeno son habitualmente aniones (carboxilato, sulfato, fosfato) o cualquier otro grupo que posea un par de electrones no compartidos.

La fortaleza de este enlace (4-120 KJ) y la direccionalidad lo hacen muy útil en química supramolecular (Figura 2).⁵

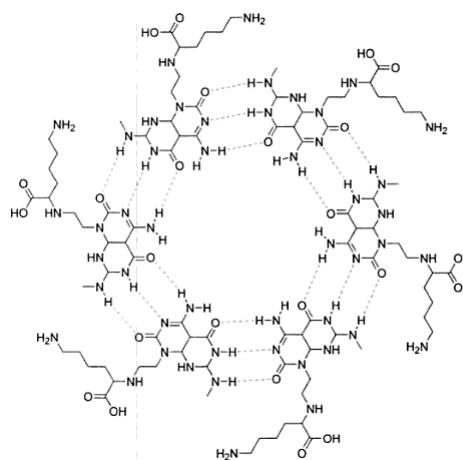


Figura 2: Ejemplo de autoensamblaje supramolecular mediante enlace de hidrógeno.⁶

⁴ Callister, W. D. *Introducción a la ciencia e ingeniería de materiales*; Ed. Reverté: Madrid, 1995, Vol. 1.

⁵ Thomas, J. J. Muller.; Uwe, H. F. Bunz. *Functional Organic Materials: Synthesis, Strategies and Applications*; Ed. Wiley-VCH: Weinheim, 2007.

INTRODUCCIÓN

• INTERACCIONES π - π

Las interacciones π - π son aquellas interacciones débiles que se establecen entre sistemas π .

Dentro de las interacciones π - π pueden considerarse dos tipos distintos.⁷(Figura 3):

A) Con geometría en forma de T, en el que los anillos se sitúan de forma perpendicular y se producen interacciones de tipo CH... π .⁸

B) Interacción cara a cara (face to face) en donde los anillos aromáticos están paralelos, aunque suelen estar desplazados uno respecto al otro.

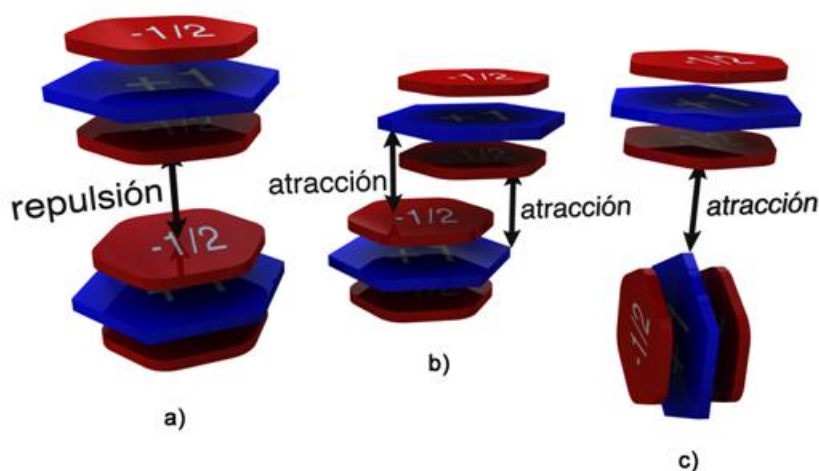


Figura 3: Tipos de disposiciones entre dos anillos aromáticos que interactúan y fuerzas atractivas y repulsivas presentes: a) Cara-cara. b) Cara-cara con desplazamiento lateral. c) Disposición en “T”.

Hunter y Sanders⁹ en 1990 proponen un modelo para tratar este tipo de interacciones π - π de apilamiento molecular basado en fuerzas electrostáticas y de Van der Waals. En dicho modelo se consideran de forma separada el “armazón σ ” y el sistema π . De esta forma el sistema aromático queda formado por tres capas: dos capas con carga $-1/2$ para el sistema π y una central constituida por el esqueleto σ y con carga relativa $+1$. Así el factor que favorece las interacciones π - π stacking serían las interacciones de atracción electrostática π - σ que determinan la mejor geometría para el apilamiento molecular. Por otro lado las interacciones entre nubes π serían repulsivas. De acuerdo a lo anterior se llega a las siguientes conclusiones:

- La repulsión π - π es predominante en disposiciones cara a cara alineadas.

⁶ Diedierich, F.; Stang, P.; Tykwinsky, R. R. *Modern Supramolecular Chemistry. Strategies for Macrocyclic Synthesis*; Ed. Wiley-VCH: Weinheim, 2008.

⁷ Riobó, R. R. *Complejos metálicos con tiosemicarbazonas derivadas de la 2-pirazinaformamida*. Tesis doctoral.

⁸ Algunas referencias sobre este tipo de interacción: (a) Nishio, M.; Hirota, M.; Umezawa, Y. *The CH/ π Interaction (Evidence, Nature and Consequences)*; Ed. Wiley-VCH: New York, 1998. (b) Umezawa, Y.; Tsuboyama, S.; Honda, K.; Uzawa, J.; Nishio, M. *Bull. Chem. Soc. Jpn*, **1998**, *71*, 1207. (c) Calhorda, M. J. *Chem. Commun*, **2000**, 801. (d) Desiraju, G. R.; Steiner, T. *The Weak Hydrogen Bond*; Oxford Science Publ.: 1999.

⁹ Hunter, C. A.; Sanders, J. K. M. *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, *112*, 5525.

INTRODUCCIÓN

- La atracción π - σ es predominante en interacciones tipo T.
- La interacción π - σ es mayoritaria en apilamientos entre anillos desplazados.

En estructuras π -deficientes las interacciones “cara a cara” son más fuertes ya que presentan menor densidad de carga y se reduce la repulsión entre nubes π -próximas. La interacción entre anillos π -deficientes y π -excedentes suele dar interacciones relativamente fuertes aumentando la estabilidad de estos sistemas.

La presencia de átomos de nitrógeno disminuye la densidad de carga π sobre el resto de núcleos del sistema σ . De este modo los heterociclos aromáticos de nitrógeno, las piridinas y bupiridinas presentan menor densidad de carga π sobre los átomos de carbono. Cuando el átomo de nitrógeno se encuentra coordinado a un metal se ve acentuado su carácter π -deficiente.¹⁰ De manera que estos compuestos resultan útiles para establecer interacciones π - π con estructuras π -excedentes en procesos de reconocimiento molecular y son los que se emplearan en este proyecto.

Debido a ello estas interacciones han sido explotadas en muchas síntesis de sistemas huésped-receptor.¹¹

• FUERZAS DE VAN DER WAALS

Las fuerzas de Van der Waals son interacciones débiles de tipo dipolo inducido-dipolo inducido. Se presentan cuando las fluctuaciones de densidad electrónica de una molécula dan lugar a la formación de un dipolo instantáneo que induce un dipolo en una molécula vecina de modo que estos dipolos instantáneos se atraen entre sí.¹²

La fortaleza de dichas interacciones decrece con el radio (siendo proporcional a $1/r^6$). No resultan especialmente interesantes para la construcción de complejos supramoleculares debido a su baja intensidad y no direccionalidad. Aún así hay que tener en cuenta que contribuyen junto con otras fuerzas a la estabilización de los complejos supramoleculares.

• EFECTO HIDROFÓBICO

El efecto hidrofóbico es el nombre con el que se designa la fuerza por la cual las moléculas apolares tienden a asociarse en disolución acuosa. Este efecto cobra vital importancia en los procesos de reconocimiento molecular en medio acuoso con sistemas huésped y receptor hidrofóbicos. Así las moléculas de agua en el interior de una cavidad hidrofóbica (receptor) son desplazadas por las moléculas huésped también de naturaleza hidrofóbica que se introducen en la cavidad. Como consecuencia se produce un aumento favorable de la entropía y así mismo de la entalpía ya que los enlaces de hidrógeno de las moléculas de agua en el interior de la cavidad hidrofóbica no son tan eficaces como los que se establecen fuera de la cavidad.

¹⁰ Janiak, C. (2000) *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2000**, 3885.

¹¹ Claessens, C. G. and J.F.Stoddart, J. *J.Phys.Org.Chem.*, **1997**, **10**, 254.

¹² Costa, J. M. *.Diccionario de química física;Ed.Díaz de Santos: Madrid,2005.*

1.3 LA QUÍMICA DEL RECONOCIMIENTO MOLECULAR

La química del reconocimiento molecular o la química huésped-receptor implica el reconocimiento entre al menos dos entidades moleculares. De modo que una de las moléculas se comporta como sustrato o huésped y es reconocida por la otra molécula que actúa como receptor dando lugar a un complejo receptor-sustrato. El receptor es normalmente una molécula de elevado tamaño o agregado que posee puntos de unión a los que se une el sustrato a través de la formación de enlaces no covalentes.¹³ Un ejemplo típico de receptor biológico son las enzimas que presentan centros activos como zona de anclaje de sustratos o los receptores macrocíclicos de iones. Se muestra en la Figura 4 un receptor macrocíclico de iones

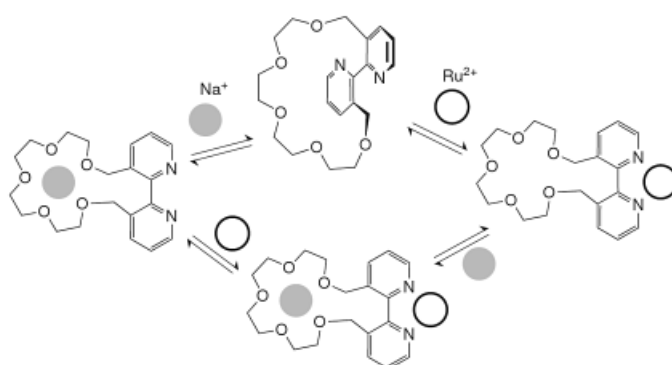


Figura 4: Ejemplo de un receptor de iones.¹⁴

1.4 AUTOENSAMBLAJE SUPRAMOLECULAR.

El autoensamblaje ha sido definido como: la asociación espontánea y reversible de moléculas o iones para formar complejos supramoleculares mayores de acuerdo a la información intrínseca contenida en las propias moléculas.¹⁵

Jean M. Lehn define el autoensamblaje como la evolución hacia el confinamiento espacial a través de la interconexión espontánea de unos pocos o varios componentes resultando en la formación de entidades discretas o extensas a un nivel molecular (covalente) o supramolecular (no covalente).¹⁶ Introduce de este modo la diferenciación entre autoensamblaje molecular y autoensamblaje supramolecular que implica interacciones no covalentes.

¹³ Steed, J. W.; Atwood, J. L. *Supramolecular Chemistry*; Eds. Wiley: Chichester; UK, 2009.

¹⁴ Algunas referencias sobre este tipo de receptores :a) Park, C. H.; Simmons, H. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 2431. b) Dussart, Y.; Harding, C.; Dalgaard, P.; McKenzie, C.; Kadirvelraj, R.; McKee, V.; Nelson, J. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2002**, 1704. c) Dietrich, B.; Hosseini, M. W.; Lehn, J. M. *J. Chem. Soc.*, **1981**, *103*, 1282.

¹⁵ Steed, J. W.; Atwood, J. L. *Supramolecular Chemistry*; Eds. Wiley: Chichester; UK, 2009.

¹⁶ Lehn, J.-M. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1988**, *29*, 1304

INTRODUCCIÓN

El autoensamblaje supramolecular, objeto de estudio en este proyecto, constituye una importante estrategia de síntesis que permite la obtención de estructuras de masas superiores a 1000 uma, lo cual constituye un reto para la química molecular. Presenta además importantes ventajas frente a la química molecular como son la obtención de estructuras grandes usando sólo unas pocas unidades, la corrección de imperfecciones gracias al uso de interacciones relativamente débiles y la obtención de estructuras con mayor eficiencia.

En la naturaleza se observan ejemplos de autoensamblaje supramolecular como es el caso de la doble hélice de ADN que se mantiene unida a través de interacciones débiles.

Los procesos de autoensamblaje y las inusuales estructuras derivadas de dicho proceso cobran importancia por su potencial uso como catalizadores, sensores, sondas para dispositivos fotónicos o por su uso en la química del reconocimiento molecular.

1.5 AUTOENSAMBLAJE CON CENTROS METÁLICOS

Los enlaces de coordinación son interacciones más fuertes y dirigibles que las interacciones débiles estudiadas anteriormente. Por ello el enlace covalente coordinado permite obtener fácilmente estructuras autoensambladas estables y predecibles en comparación con las basadas en interacciones débiles. El conocimiento de los principios básicos de la química de coordinación es fundamental para el desarrollo de complejos supramoleculares basados en interacciones metal-ligando.

Los iones de los metales de transición de los últimos grupos y los de los grupos principales son los más utilizados. Sus principales características son:

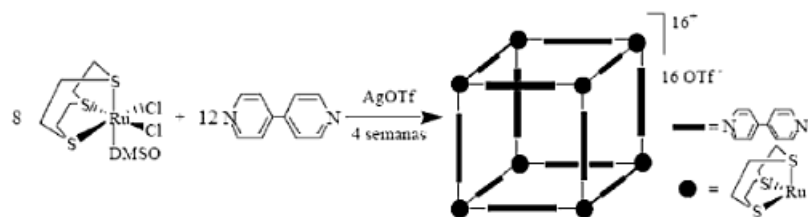
- a) Presentan números de coordinación variable.
- b) Poseen geometrías bien definidas y predecibles lo que facilita su unión con el ligando en una determinada disposición
- c) Tienen diferente afinidad por los ligandos.
- d) Poseen propiedades específicas de tipo electrónico y magnético que condicionan las propiedades del producto final.

Los ligandos utilizados para la formación de metalociclos deben poseer átomos dadores que posibiliten el reconocimiento y la unión a centros metálicos. El diseño de ligandos polidentados puede determinar la estructura de la supramolécula.

Por otro lado, el diseño de ligandos permite la obtención de metalociclos con diferentes geometrías. La construcción de metalociclos cerrados con centros metálicos requiere subunidades cuyos centros activos formen ángulos adecuados para que se establezcan los oportunos enlaces. Dicha estrategia requiere el uso de complejos en los que algunas posiciones se encuentren bloqueadas por ligandos quelato.

Un ejemplo de metalociclo es el formado a partir de la reacción de un complejo de rutenio que posee tres posiciones lábiles con la 4,4'-bipiridina en presencia de triflato de plata. (

Esquema 1)

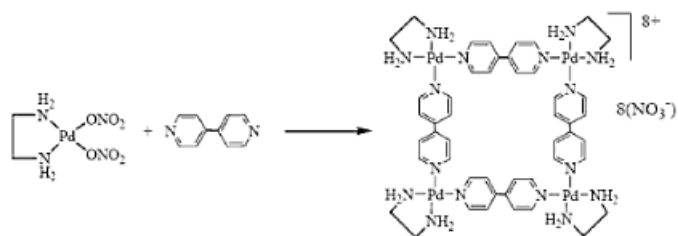


Esquema 1: Síntesis de un cubo molecular mediante reacción de autoensamblaje con un centro metálico de rutenio.¹⁷

Además del atractivo que presentan estructuralmente los metalociclos, las especies sintetizadas presentan potenciales aplicaciones como receptores moleculares.

1.6 ESTRUCTURAS DE CARÁCTER SUPRAMOLECULAR ENSAMBLADAS MEDIANTE COMPLEJOS DE Pd(II) Y Pt(II) Y LIGANDOS PIRIDÍNICOS

Una estrategia de autoensamblaje que ofrece buenos resultados consiste en emplear complejos de Pd(II) y Pt(II) planocuatros y ligandos nitrogenados (Esquema 2). El uso de estos centros metálicos con la 4,4'-bipiridina ha resultado especialmente interesante para la síntesis de metalociclos. El éxito de esta estrategia radica en la amplia diversidad estructural de los ligandos derivados de la piridina, la geometría de los centros metálicos y la posibilidad de modulación de la labilidad del enlace de coordinación mediante el cambio de las condiciones termodinámicas.



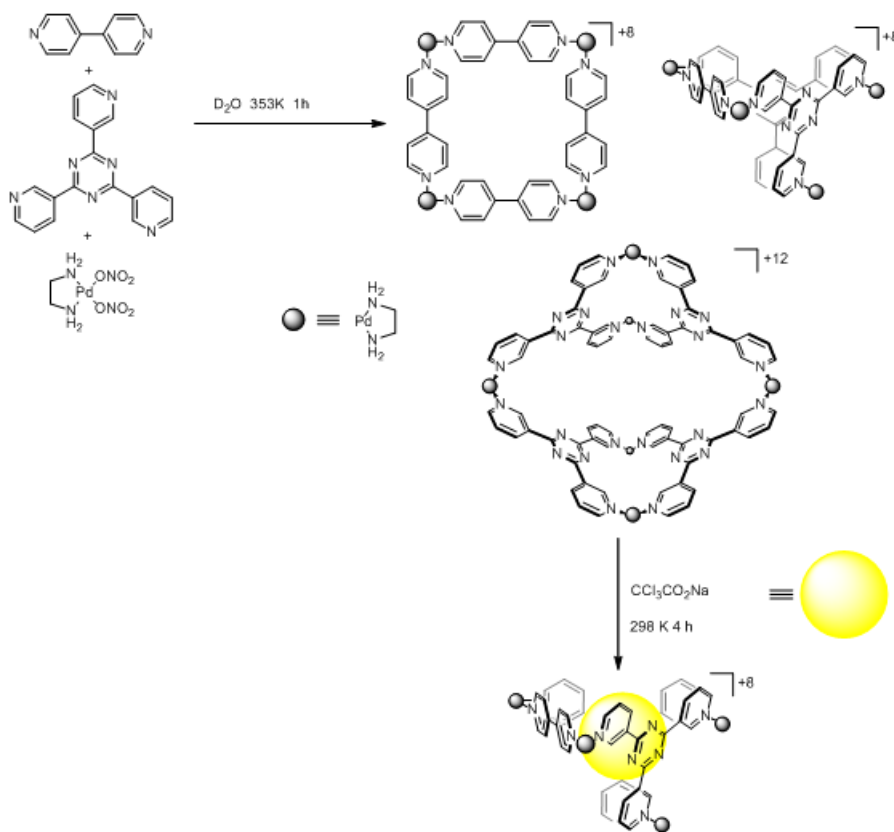
Esquema 2. Primer cuadrado molecular sintetizado por Fujita.¹⁸

¹⁷ Janka, M.; Anderson, G. K.; Rath, N. P. *Organometallics*, **2004**, *23*, 4382.

¹⁸ Fujita, M.; Yazaki, J.; Ogura, K. *J.Am.Chem.Soc.*, **1990**, *112*, 5645.

INTRODUCCIÓN

Debido a la labilidad del enlace de coordinación N-Pd(II) a temperatura ambiente, se establece instantáneamente un equilibrio entre todas las especies posibles que conduce a la estructura más estable desde un punto de vista termodinámico mediante procesos de autocorrección. Estos sistemas tienen la capacidad de adaptarse a los cambios que puedan surgir en el medio y que alteren el equilibrio entre especies. De este modo estructuras supramoleculares obtenidas por el autoensamblaje con centros metálicos de paladio pueden reordenarse mediante la adición de un compuesto que actúe como plantilla. Dicho fenómeno se contempla en el siguiente: (Esquema 3)



Esquema 3: Ejemplo de reordenamiento de un sistema por adición de una molécula plantilla.¹⁹

La labilidad de enlace N-Pd(II) puede, en ocasiones, suponer una desventaja debido a la baja estabilidad de las estructuras obtenidas cuya identidad sólo se existe en disolución. El uso de metales más inertes a temperatura ambiente como el Pt(II) da lugar a enlaces de coordinación con el nitrógeno más inertes y por lo tanto a estructuras más estables. La labilidad del enlace de coordinación N-Pt(II) varía con la temperatura de modo que las estructuras supramoleculares sintetizadas se encuentran en equilibrio termodinámico a elevadas temperaturas y son estables a baja temperaturas.

¹⁹ Kubota, Y.; Sakamoto, S.; Yamaguchi, K.; Fujita, M. *Proc. Natl. Ac. Sci. U.S.A.* **2002**, 99, 4854.

1.6 AUTOENSAMBLAJE DE LIGANDOS DERIVADOS DEL 4,4' – BIPIRIDINIO

La pobre capacidad de la 4,4'-bipiridina como π -aceptor limita su capacidad en la participación de interacciones π -aceptor/ π -donador para la formación de complejos huésped –receptor con estructuras aromáticas.

Una opción explorada con éxito en este grupo de investigación consiste en la utilización de ligandos basados en la *N*-monoalquil-4,4'-bipiridina, algunos de los cuales se muestran en la Figura 5. Estos ligandos bidentados muestran al menos un nitrógeno alquilado para asegurar el carácter π -deficiente de el metalociclo resultante y dos nitrógenos capaces de coordinarse al centro metálico.

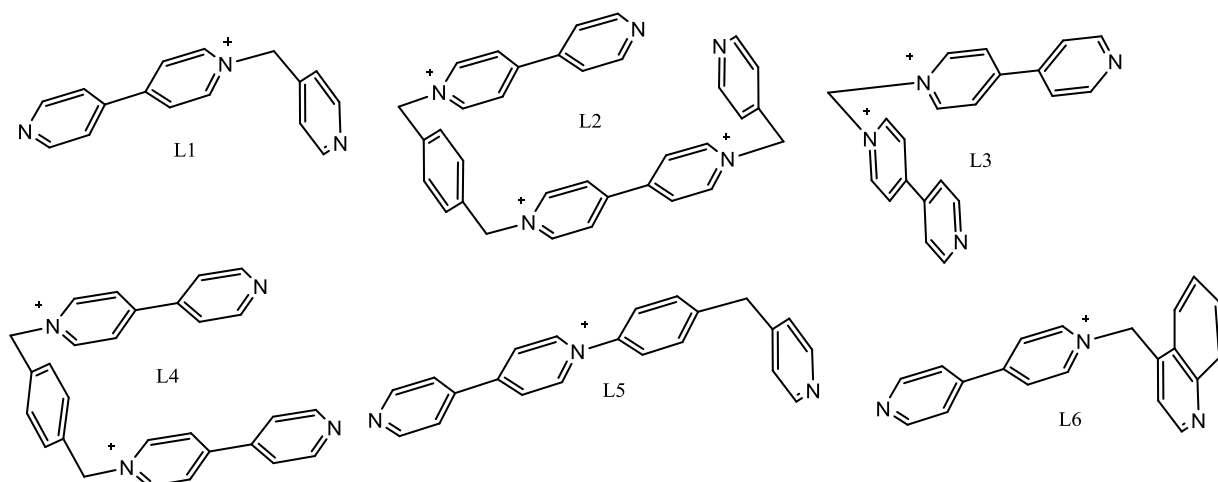


Figura 5: Ejemplos de ligandos basados en la *N*-monoalquil-4,4'-bipiridina.

La presencia de unidades π -aceptoras en dichos metalociclos permite el reconocimiento de sustratos aromáticos con propiedades π -dadoras gracias al establecimiento de interacciones $\pi - \pi$.

Por otra parte las unidades resultantes deben presentar una cavidad de unos 7.0 \AA^{20} para maximizar las interacciones π -Stacking e inducir la inserción de sistemas aromáticos. La inserción de dos unidades aromáticas llega a ser posible si la distancia se incrementa a 10.4 \AA^{21} .

²⁰ (a) Hunter, C. A.; Sanders, J. K. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 5525. (b) Williams, J. H. *Acc. Chem. Res.* **1993**, *26*, 539. (c) Bonnefous, C.; Bellec, N.; Thummel, R. P. *Chem. Commun.* **1999**, 1243. (d) Claessens, C. G.; Stoddart, J. F. *J. Phys. Org. Chem.* **1997**, *10*, 254.

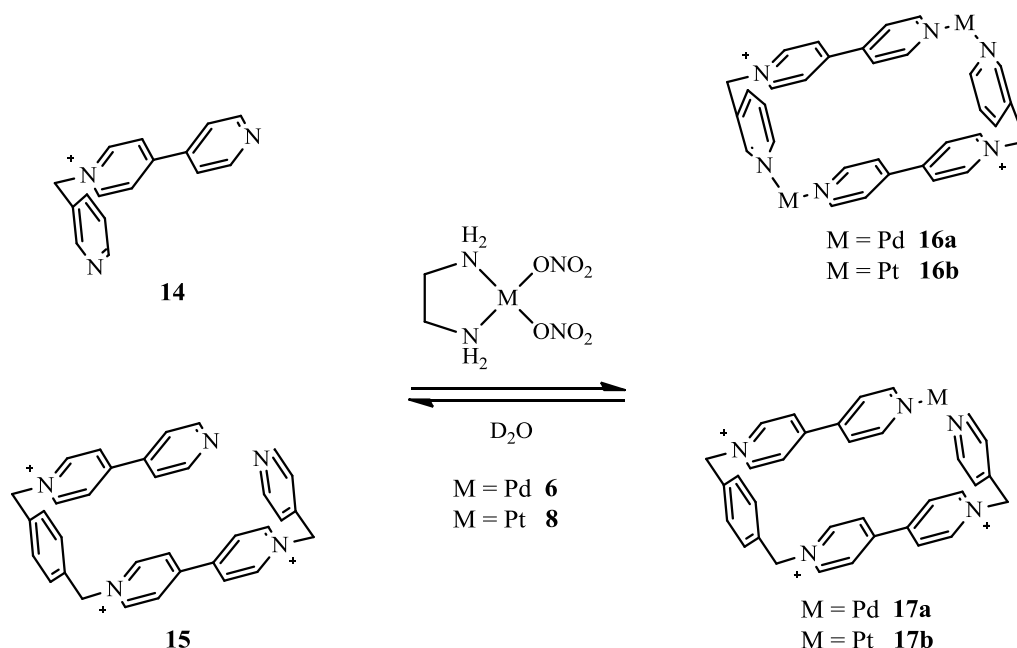
²¹ Peinador, C.; Quintela, J. M.; Blanco, V.; García, M. D. *Molecular Self Assembly: Advances and Applications*; Ed. Pan Stanford: Singapore, 2013, Chapter 11.

INTRODUCCIÓN

1.6.1 METALOCICLOS

Los metalociclos pueden ser obtenidos mediante el ensamblaje de ligandos con complejos planocuadrados de Pd(II) y Pt(II) con dos posiciones en cis lábiles, fácilmente desplazables por el correspondiente ligando, mientras que las otras dos posiciones cis son protegidas por un grupo etilenamina.

En este contexto, se prepararon en este grupo de investigación los siguientes metalociclos con características ideales para actuar como receptores moleculares de sistemas aromáticos. Esquema 5



Esquema 5 Receptores metalomacrocíclicos obtenidos por autoensamblaje dirigido por centros metálicos con ligandos derivados de *N*-monoalquil-4,4'-bipiridinio.

Los ligandos **14** y **15** se prepararon a partir de la 4,4'-bipiridina y los correspondientes bromometil derivados aromáticos. El proceso de autoensamblaje se llevó a cabo en medio acuoso con los complejos (en)Pd(NO₃) y (en)Pt(NO₃).

Al utilizar el complejo de Pd(II) el autoensamblaje tuvo lugar de forma inmediata a temperatura ambiente debido a la labilidad del enlace N-Pd(II).

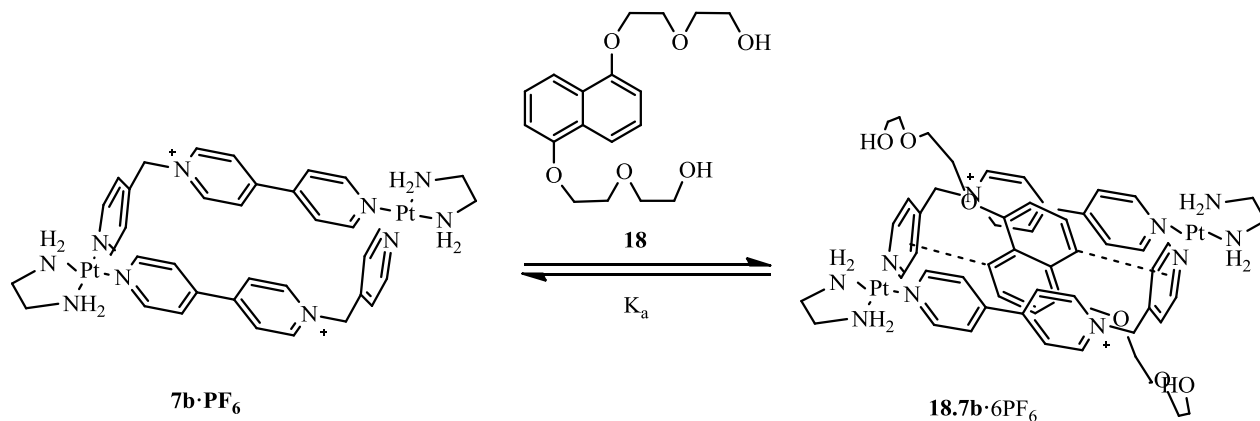
Sin embargo al utilizar el complejo de Pt(II) para que el autoensamblaje tuviese lugar fue necesario calentar a 100°C durante 12 horas en un horno microondas con el fin de alcanzar las condiciones de control termodinámico.

En ambos casos los espectros de RMN revelaron la formación del metalociclo.

1.6.2 COMPLEJOS DE INCLUSIÓN

La geometría característica de la cavidad central y los elementos estructurales y electrónicos de los metalociclos basados en la *N*-monoalquil-4,4-bipiridina los hacen potencialmente útiles en los procesos de inclusión molecular.

Un ejemplo de ello es el complejo de inclusión preparado en este grupo de investigación.



Esquema 4: Equilibrio de asociación entre el receptor **7b**·**6PF₆** y el sustrato **18** para formar el complejo de inclusión **18.7b**·**6PF₆**.

Los espectros de RMN realizados para el complejo de inclusión **18.7b**·**6PF₆** verificaron su formación. Por lo tanto quedó comprobado la utilidad del metalociclo **7b** para actuar como receptor de sistemas aromáticos

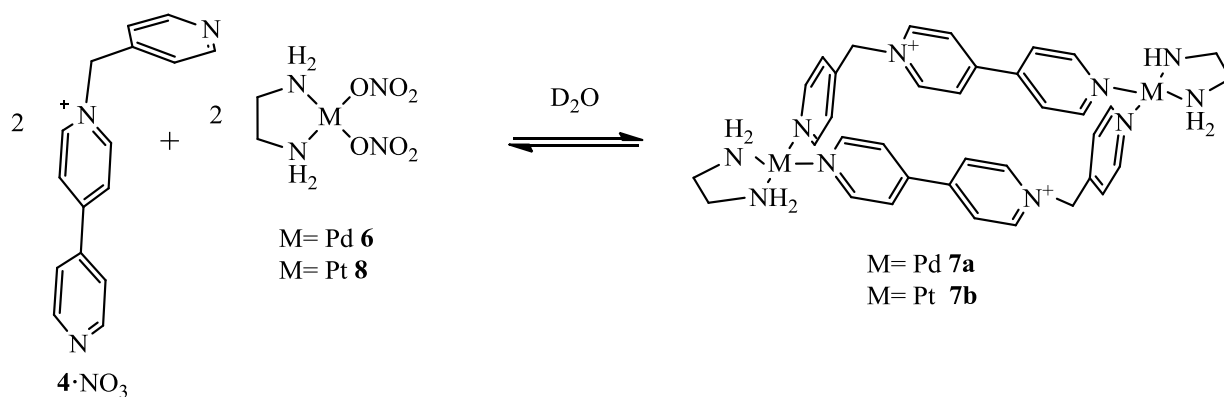
2. OBJETIVOS

OBJETIVOS

Una de las principales vías de investigación desarrollada por el grupo de investigación QOSBIOS es la obtención de metalociclos mediante autoensamblaje de ligandos derivados de la *N*-monoalquil-4,4'-bipiridina con centros metálicos de Pd(II) y Pt(II). Dichos ligandos contienen dos nitrógenos libres capaces de coordinarse a los centros metálicos mencionados.

Siguiendo con esta línea de investigación los objetivos de este trabajo de fin de grado han sido:

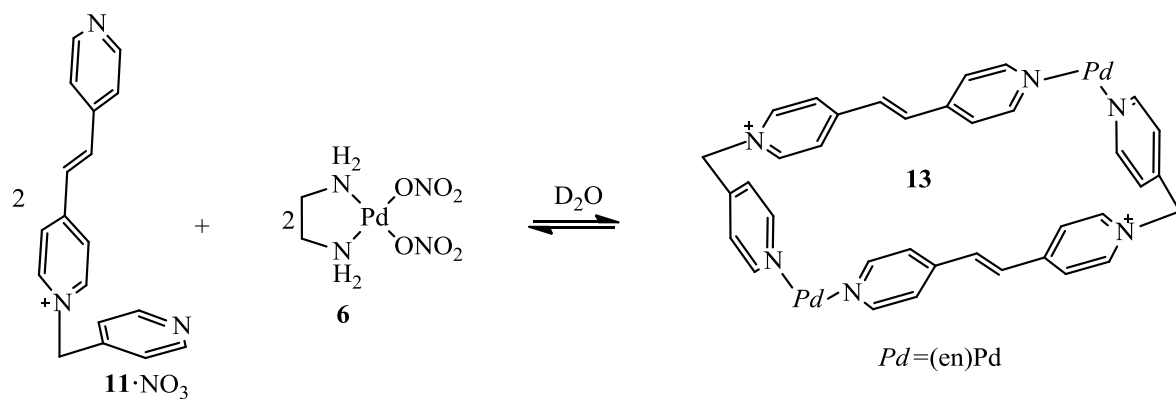
1. Obtención de un ligando derivado de la *N*-monoalquil-4,4'-bipiridina en dos etapas. (1) Obtención de una sal precursora del ligando por tratamiento de la 4,4'-bipiridina con 1-cloro-2,4-dinitrobenzénico. (2) Tratamiento de la sal con picolilamina para la síntesis a través de la reacción de Zincke del ligando **4**·Cl⁻. Realización de cambios de contraión para la obtención del ligando **4**·NO₃.
2. Autoensamblaje del ligando **4**·NO₃ dirigido con centros metálicos de Pd(II) y Pt(II) para la obtención de un metalociclo cuadrangular conectado por los vértices:



Esquema 5: Metalociclo receptor obtenido por autoensamblaje de un ligando basado en la *N*-monoalquil-4,4'-bipiridina con centros metálicos de Pd(II) y Pt(II)

3. Preparación de complejos de inclusión del metalociclo **7** con naftalenos difuncionalizados. Estudio de la estequiometría de dos de los complejos de inclusión formados y cálculo de la constante de asociación del complejo de inclusión formado con el 1,3-dihidroxi-naftaleno mediante determinaciones de espectroscopía UV-VIS.
4. Búsqueda de nuevos procesos de obtención del ligando derivado de la *N*-monoalquil-4,4'-bipiridina. Aplicación del método de síntesis descrito para el ligando **4** y aplicación de un método consistente en partir de la transetileno-4,4'-bipiridina y hacerla reaccionar con bromometilpiridina
5. Autoensamblaje dirigido con centros metálicos de Pd(II) para la obtención del metalociclo cuadrangular **13**.

OBJETIVOS



Esquema 6 Metalociclo receptor obtenido por autoensamblaje de un ligando derivado de la transetilen-4,4'-bipiridina con centros metálicos de Pd(II) y Pt(II).

6. La caracterización de las dos sales precursoras, de los ligandos $\text{4} \cdot \text{NO}_3$ y $\text{11} \cdot \text{NO}_3$ y de los dos metalociclos (**7** y **13**) se lleva a cabo mediante resonancia magnética nuclear.

3. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

La discusión de resultados de este proyecto se estructura en dos bloques diferenciados:

- a) Obtención de dos metalociclos derivados de ligandos basados en la *N*-monoalquil-4,4'-bipiridina y la *N*-monoalquil-transetilen-4,4'-bipiridina mediante autoensamblaje dirigido por centros metálicos de Pd(II) y Pt(II) en medio acuoso.
- b) Estudio de la capacidad de uno de los metalociclos sintetizados como receptor molecular de sustratos aromáticos, en concreto de naftalenos difuncionalizados, para formar complejos de inclusión de estequiometría 1:1.

3.1 AUTOENSAMBLAJE DE METALOCICLOS DERIVADOS DE LIGANDOS BASADOS EN LA *N*-MONOALQUIL-4,4' BIPIRIDINA Y LA *N*-MONOALQUIL-TRANSETILEN-4,4'-BIPIRIDINA

En este primer bloque se estudia la preparación y caracterización de dos metalociclos de Pd(II) y Pt(II). Estos dos complejos empleados presentan en *cis* dos posiciones lábiles (nitratos) fácilmente desplazables mientras que las otras dos posiciones *cis* se encuentran protegidas por la etilenamina.

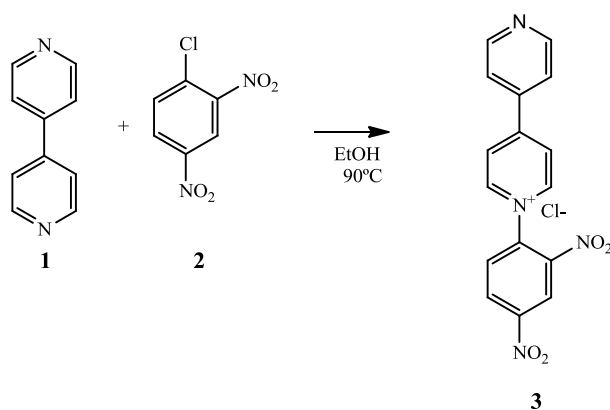
3.1.1 SÍNTESIS DE LOS LIGANDOS Y CENTROS METÁLICOS

Los centros metálicos (en)Pd(NO₃)₂ y (en)Pt(NO₃)₂ fueron utilizados ya preparados por otros miembros del grupo de investigación.

El ligando **5** se obtiene en dos etapas:

En una primera etapa tiene lugar una reacción de sustitución nucleófila aromática al tratar a la 4,4'-bipiridina con 1-cloro-2,4-dinitrobenceno. (Esquema 1)

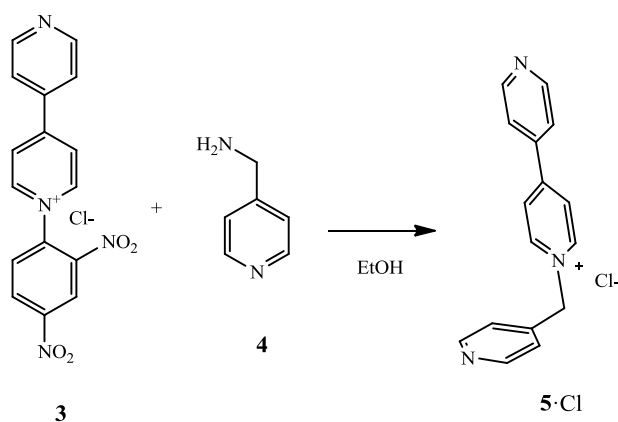
DISCUSIÓN DE RESULTADOS



Esquema 7: Obtención de la sal 3.

La caracterización de la sal 3 se lleva a cabo mediante espectrometría de masas y resonancia magnética nuclear. En el espectro de resonancia magnética nuclear se observan las correspondientes señales aromáticas de la bipyridina y dos señales a desplazamientos elevados (9,33 ppm y 9,19 ppm) correspondientes a los CH unidos a los dos grupos CNO_2 y N^+ respectivamente . Los grupo nitro y el nitrógeno cargado positivamente disminuyen considerablemente la densidad de carga sobre los grupos metilénicos analizados lo cual explica los desplazamientos observados. Los resultados de los desplazamientos y el pico del ión molecular son concluyentes: se ha obtenido la sal.

La sal resultante de la primera etapa se trata con picolilamina para dar lugar mediante la reacción de Zincke²²²³ al ligando (Esquema 8).



Esquema 8: Obtención del ligando 5

En esta etapa se obtiene el ligando 5 como cloruro y además impuro por lo que se realizaron cambios de contraión: primero a hexafluoruro con hexafluoruro de potasio, a continuación de nuevo a cloruro con amberlita y por último a nitrato con nitrato de plata. El paso a hexafluoruro permite eliminar las impurezas solubles en agua ya que el ligando como hexafluoruro no es soluble en disolución acuosa pero si en acetonitrilo, acetona u otros disolventes orgánicos. Como el ensamblaje se va a realizar en agua es necesario cambiar de nuevo el contraión. Para el ensamblaje el ligando debe estar finalmente como nitrato porque el nitrato presenta menor carácter complejante que el cloruro y por la solubilidad suficientemente alta en agua que confiere a los ligandos.

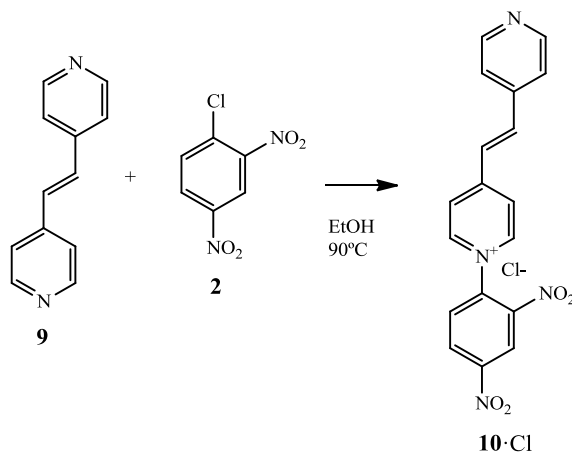
²² Zincke, Th. *Justus Liebigs. Ann. Chem.* **1903**, 330, 361.

²³ Li, J. L. *Name Reactions: A collection of detailed Reaction Mechanisms*, 2006, third edition, 637.

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

En cuanto a la caracterización del ligando se lleva a cabo mediante resonancia magnética nuclear. Se observan seis dobletes correspondientes a los sistemas aromáticos y una señal a campo bajo (5,91 ppm) correspondiente a los protones del grupo CH₂. Los resultados son concluyentes: se ha obtenido el ligando

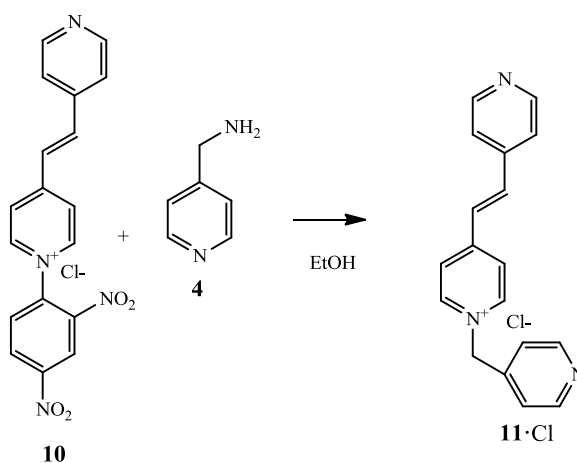
El ligando **11** se trata de obtener en las mismas etapas y por medio de las mismas reacciones que el ligando anterior pero partiendo en este caso de la transetilen-4,4'-bipiridina:



Esquema 9: Obtención de la sal **10**.

La sal **10** (Esquema 9) obtenida se caracteriza, como en el caso anterior por resonancia magnética nuclear y espectrometría de masas. Las señales del espectro de protón son comparables con las de la sal anterior salvo por la aparición a mayores de dos dobletes a 7,86 ppm y 7,65 ppm que se corresponden con los protones del doble enlace en trans. La espectrometría de masas confirmó la estructura propuesta al mostrar el pico del ión molecular a $m/z= 323,0780$.

Una vez obtenida la sal y caracterizada se procede a su tratamiento con picolilamina para la síntesis del ligando **11** (Esquema 10).

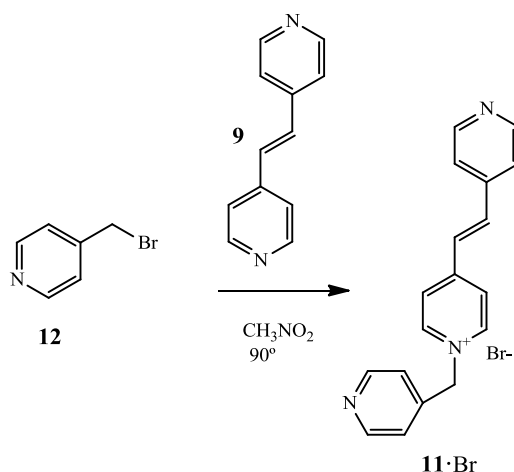


Esquema 10: Obtención del ligando **11·Cl**.

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

El ligando **11**·Cl se obtiene como cloruro e impuro. Por lo que se decide cambiar de contraión a hexafluoruro eliminando así las posibles impurezas solubles en disolución acuosa. Sin embargo, el ligando, no se obtiene puro, probablemente, impurificado con picolilamina que además promueve la descomposición del ligando como se puso de manifiesta en el espectro de ^1H -RMN.

Al no conseguir llegar al ligando puro por medio de esta ruta se probó una vía alternativa. En esta segunda ruta el ligando se obtiene como sal de bromuro mediante la sustitución del átomo de bromo de la bromometilpiridina con transetilen-4,4'-bipiridina. (Esquema 11).



Esquema 11: Obtención del ligando **11**·Br.

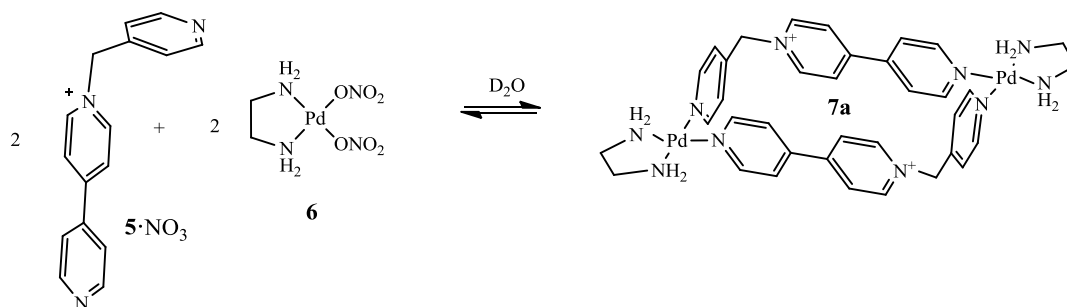
El ligando **11**·Br obtenido impuro se purifica mediante cromatografía en columna y se realizan cambios de contraión: primero a hexafluoruro con hexafluoruro de potasio, luego a cloruro con una resina de intercambio iónico y por último a nitrato con nitrato de plata

La caracterización del ligando así como la pureza del ligando tras los cambios de contraión se realiza mediante resonancia magnética nuclear. Aparecen en el espectro las señales similares al ligando anterior tal y como cabría esperar y dos señales dobletes adicionales correspondientes a los protones del doble enlace en trans. A la vista de los resultados se concluye por lo tanto que se ha obtenido el ligando **22**.

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

3.1.2 SÍNTESIS DE LOS METALOCICLOS DERIVADOS DEL LIGANDO 5

1) Autoensamblaje con Pd(II) (Esquema 12):



Esquema 12: Autoensamblaje del metalociclo 7.

Al adicionar un equivalente del complejo de Pd(II) a la disolución 20 mM del ligando **5** en óxido de deuterio a temperatura ambiente se producen cambios en los espectros de resonancia magnética nuclear que son consistentes con la formación del metalociclo **7**. Los mayores desplazamientos se observan en los núcleos del anillo de piridina que se coordina al Pd(II) y que sufren un desplazamiento a campo bajo. Los desplazamientos a campo bajo observados son indicativos del establecimiento del enlace de coordinación entre el ligando piridínico y el centro metálico de paladio y la causa de los mismos es la transferencia de carga desde el anillo de piridina hasta el centro metálico. Dicha transferencia disminuye la densidad de carga en el anillo provocando que los carbonos y protones del mismo se encuentren menos apantallados.²⁴ Por el contrario, los núcleos del anillo en el que el nitrógeno se encuentra sin coordinar al centro metálico sufren un desplazamiento hacia campo alto. Este desplazamiento se puede explicar como consecuencia de la formación de la cavidad indicada en el Esquema 12. En dicha cavidad los núcleos se verían apantallados por encontrarse durante algún tiempo dentro de la cavidad, a causa de la rotación de los anillos sufriendo el efecto apantallante del resto de la cavidad. El efecto mencionado también lo presentan los anillos coordinados al Pd(II) pero en este caso dicho efecto se ve contrarrestado por el desapantallamiento que se produce en la coordinación con el metal. De los resultados de resonancia magnética nuclear se comprueba la formación del metalociclo pero también la posible presencia de especies oligoméricas.

²⁴ (a) Fujita, M., Yazaki, J., Ogura, K. (1990) *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 5645. (b) Stang, P. J.; Cao, D. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 4981. (c) Stang, P. J.; Chen, K. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 1667. (d) Fujita, M.; Aoyagi, M.; Ogura, K. *Inorg. Chim. Acta* **1996**, *246*, 53. (e) Whiteford, J. A.; Lu, C. V.; Stang, P. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 2524. (f) Leininger, S.; Schmitz, M.; Stang, P. J. *Org. Lett.* **1999**, *1*, 1921. (d) Schmitz, M.; Leininger, S.; Atta, A.; Stang, P. J. *Organometallics* **1999**, *18*, 4817

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

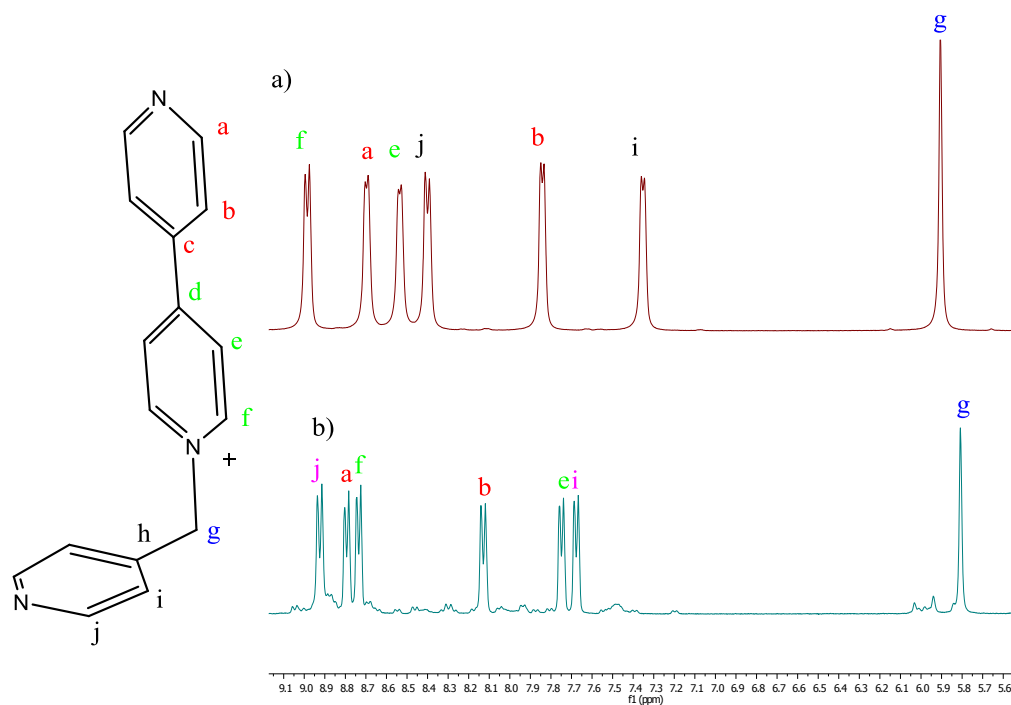


Figura 6: Cambios observados en las señales de RMN del ligando **5** (a) tras la adición de un equivalente del complejo de paladio (b).

Se confirmó además la formación del metalociclo a través de un experimento DOSY que permite determinar el coeficiente de difusión mediante la extinción de sus señales de resonancia magnética nuclear al aplicar un gradiente de campo magnético.²⁵ Al realizar dicho experimento sobre una disolución equimolar de ligando y complejo metálico se observa que el complejo y el ligando forman parte de la misma especie ya que la señal correspondiente a los protones del grupo etiledinamina presenta el mismo tipo de coeficiente de difusión molar que las señales aromáticas. Esta especie es además de mayor tamaño que el ligando y el complejo ya que sus señales presentan un coeficiente de difusión molar significativamente menor que el del ligando.

²⁵ (a) Stilbs, P.; Moseley, M. E. *Chem. Scr.* **1980**, *15*, 178. (b) Stilbs, P.; Moseley, M. E. *Chem. Scr.* **1980**, *15*, 215. (c) Stilbs, P. *Anal. Chem.* **1981**, *53*, 2137. (d) Morris, K. F.; Johnson, C. S., Jr. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 3139. (e) Johnson, C. S., Jr. *Prog. Nucl. Magn. Reson.* **1999**, *34*, 203. (f) Wu, D.; Chen, A.; Johnson, C. S., Jr. *J. Magn. Reson. A* **1995**, *115*, 260. (g) Antalek, B. *Conc. Magn. Reson.* **2002**, *14*, 225. (h) Huo, R.; Wehrens, R.; van Duynhoven, J.; Buydens, L. M. C. *Anal. Chim. Acta* **2003**, *490*, 231.

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

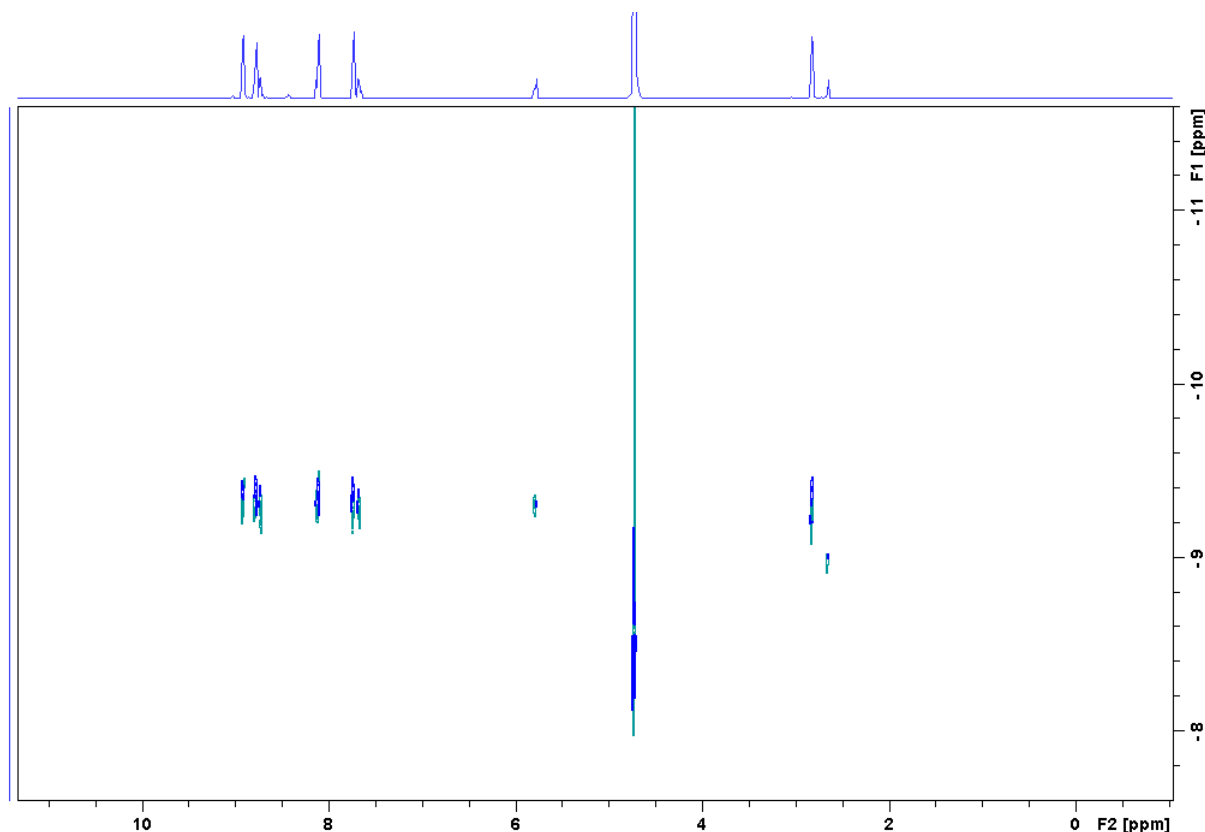
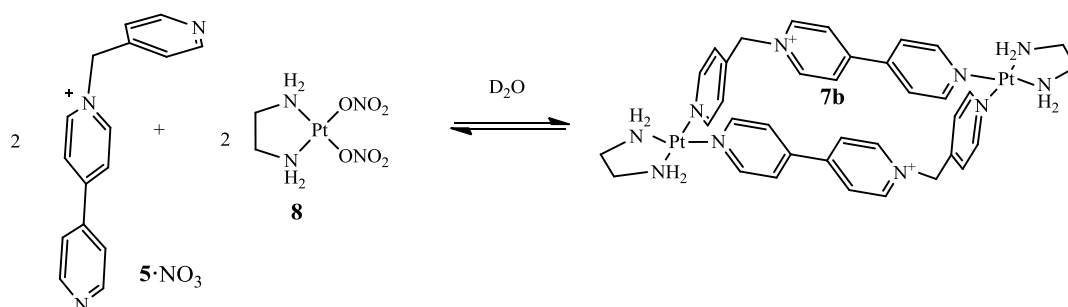


Figura 7: DOSY del metalociclo 7.

2) Autoensamblaje con Pt(II) (Esquema 13):



Esquema 13: Autoensamblaje del metalociclo 7b.

La obtención del metalociclo de platino requiere, como se ha comentado anteriormente, aumentar la temperatura del autoensamblaje. La adición de un equivalente del complejo de Pt(II) a la disolución 2 Mm del ligando **5** en óxido de deuterio y tras irradiación a 150 °C en un horno microondas durante 4 horas se producen cambios en los espectros de resonancia magnética nuclear que son consistentes con la formación del metalociclo **7b**. Al igual que los resultados de RMN del metalociclo con Pd(II) los mayores desplazamientos se observan en los núcleos del anillo de piridina que se coordina al Pd(II) y que sufren un desplazamiento a campo bajo. Se producen también cambios en los núcleos del anillo en el que el nitrógeno se encuentra sin coordinar al centro metálico que sufren un desplazamiento hacia campo alto.

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

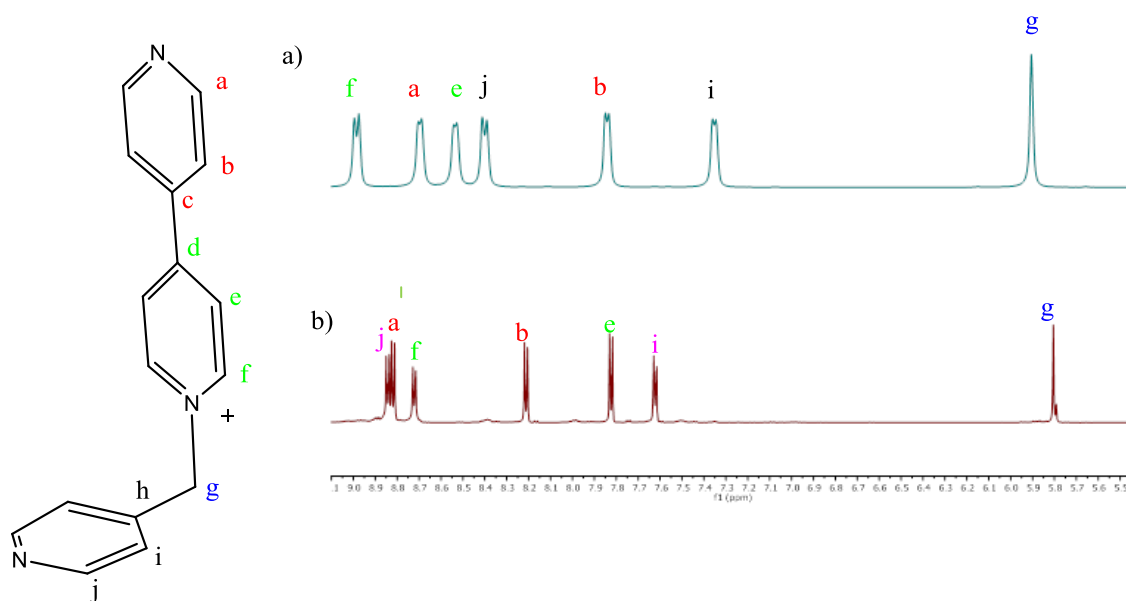
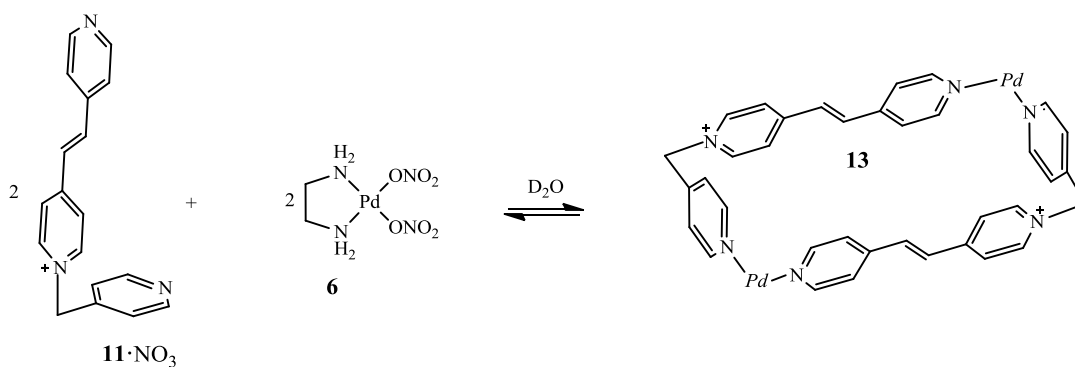


Figura 8: Cambios observados en las señales de RMN del ligando **5** (a) tras la adición de un equivalente del complejo de platino (b).

3.1.3. SÍNTESIS DEL METALOCICLO DERIVADO DEL LIGANDO **11**



Esquema 14: Autoensamblaje del metalociclo **13**.

Al adicionar un equivalente del complejo de Pd(II) a la disolución 20 mM del ligando **11**·NO₃ en óxido de deuterio a temperatura ambiente se producen cambios en los espectros de resonancia magnética nuclear que indican que se ha formado el metalociclo **13** aunque con abundantes impurezas lo que dificulta su análisis. Los desplazamientos observados y las causas son las mismas que en la formación de los otros dos metalociclos.

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

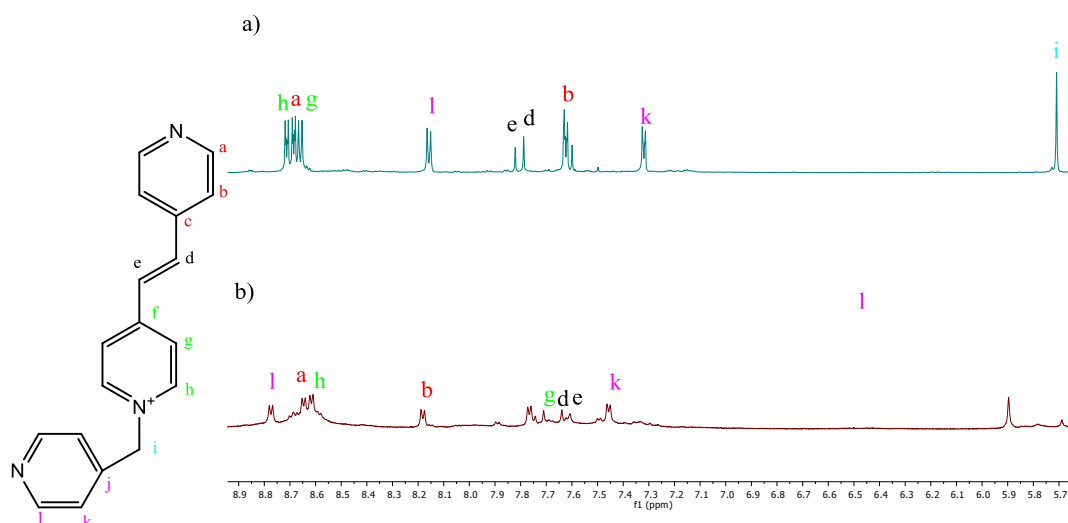


Figura 9: Cambios observados en las señales de RMN del a) ligando **11** tras la adición de un equivalente del complejo de paladio(b).

3.1.2 SÍNTESIS DE LOS COMPLEJOS DE INCLUSIÓN

Los metalociclos descritos anteriormente tanto por sus características electrónicas π -deficientes como por el tamaño de sus cavidades resultan idóneos para actuar como receptores en procesos de inclusión molecular.

El tamaño de la cavidades del metalociclo **7a**, **7b** y **13** permite la inclusión de un equivalente de sustrato dando lugar a complejos de inclusión con estequiometría 1:1.

La formación de complejos de inclusión de los metalociclos sintetizados con sustratos π -excedentes se ve especialmente favorecida por su elevado carácter π -deficiente proporcionado por el nitrógeno alquilado que presentan y por las interacciones hidrofóbicas.

En este proyecto se emplean como sustratos π -excedentes los siguientes naftalenos difuncionalizados (Figura 10):

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

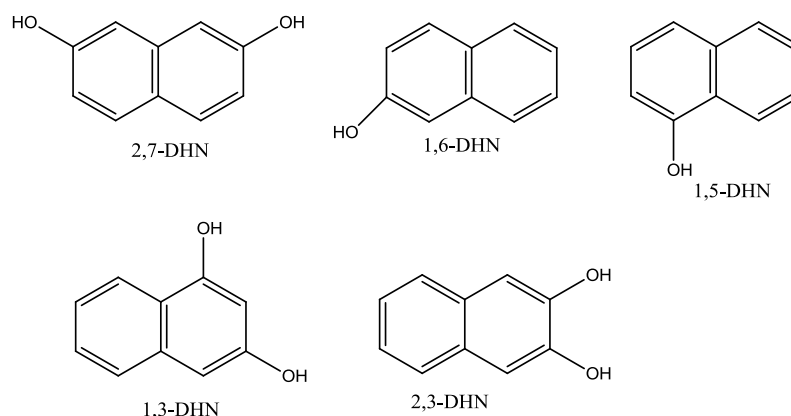


Figura 10: Compuestos aromáticos empleados como sustratos en los complejos de inclusión con los metalociclos **7a** y **13**.

3.1.2.1: COMPLEJO DE INCLUSIÓN DEL METALOCICLO **7a**

a) Cambio de color y medidas UV-VIS

Al adicionar un equivalente de compuesto aromático 1,6-DHN a la disolución amarilla 10 mM de metalociclo **7a** aparece una ligera coloración anaranjada debida a la banda de transferencia de carga asociada al establecimiento de interacciones π - π entre el 1,6-DHN, un sistema π -excedente y un sistema π -deficiente, el del metalociclo **7a**.²⁶

En el caso de adicionar un equivalente del sustrato 1,5-DHN a la disolución 10 mM de metalociclo **7a** esta adquiere color marrón oscuro.

Cuando lo que se adiciona es un equivalente del sustrato 2,3; la disolución 10 mM de metalociclo **7a** adquiere un color anaranjado.

Al adicionar un equivalente de 2,7-DHN a una disolución 10 mM del metalociclo **7a** en óxido de deuterio (disolución de color amarillo) aparece una ligera coloración anaranjada.

Al realizar el espectro UV-VIS del complejo de inclusión **7a**•**2,7-DHN** se observa una banda de transferencia de carga entre aproximadamente 390 y 450 nm con un máximo a 414 nm.

En el caso de adicionar un equivalente de sustrato aromático 1,3-DHN a la disolución 10 Mm del metalociclo **7a** la coloración cambia a color. De todos los naftalenos empleados este es el que da lugar al complejo de inclusión con una coloración más intensa.

Al realizar el espectro ultravioleta-visible para el complejo de inclusión **7a**•**1,3DHN** se observa una banda de transferencia de carga entre los 400 y los 500nm con un máximo a 485 nm.

²⁶ Ballardini, R.; Balzani, V.; Gandolfi, M. T.; Prodi, L.; Venturi, M.; Philp, D.; Ricketts, H. G.; Stoddart, J. F. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1301. (b) Venturi, M.; Dumas, S.; Balzani, V.; Cao, J.; Stoddart, J. F. *New J. Chem.* **2004**, *28*, 1032.

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

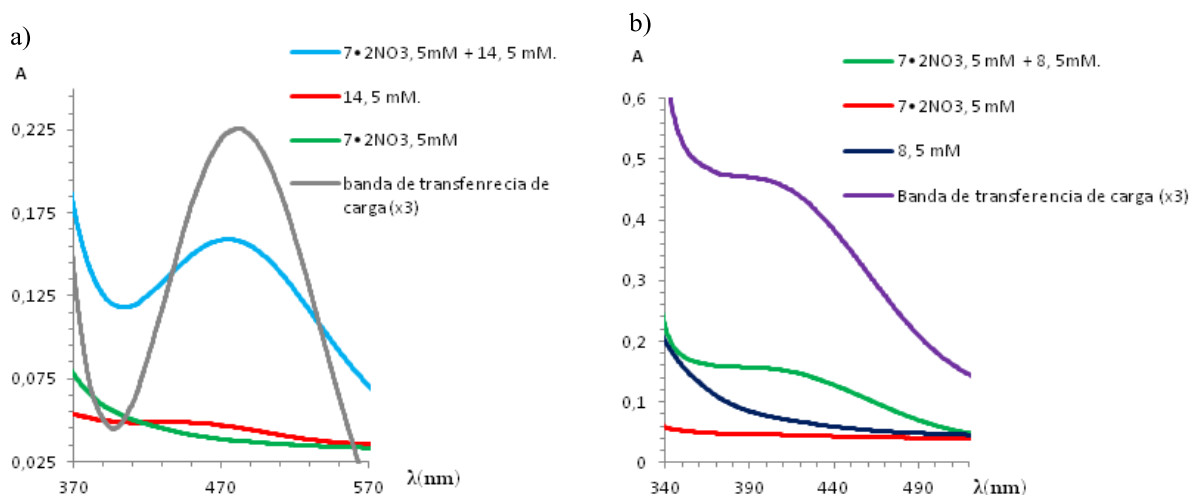


Figura 11: Espectros UV-VIS a) Para el metalociclo **7a** y el sustrato 1,3-DHN: Banda de transferencia de carga entre 400-550 nm b) Para el metalociclo **7a** y el sustrato 2,7-DHN banda de transferencia: aproximadamente entre 390-450 nm.

El metalociclo **7a** tiene un tamaño de cavidad ($7,46 \times 3,5$ Å) ideal para la inclusión de una única molécula de naftaleno difuncionalizado.²⁷

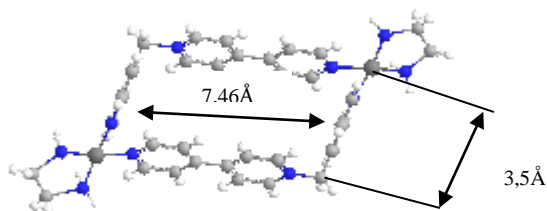


Figura 12: Representación “Ball and Sticks” del metalociclo **7**.

Por lo tanto cabría esperar que los complejos de inclusión formados presentasen estequiometría 1:1. Para comprobarlo se llevó a cabo la determinación de la estequiometría para los dos complejos de inclusión formados mediante el método de las variaciones continuas, método de Job.²⁸

²⁷ Las distancias han sido calculadas restando dos veces el radio de Van der Waals a la distancia centroide-centroide o átomo-átomo.

²⁸ Job, P. *Ann. Chim.* **1928**, *9*, 113

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

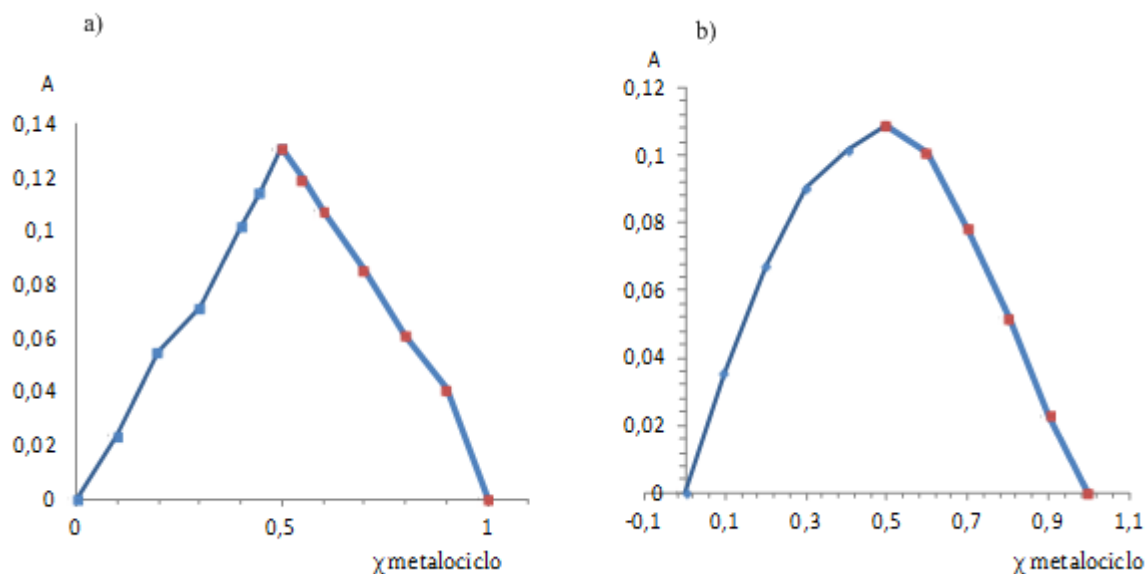


Figura 13: Diagrama de Job para la determinación de la estequiometría de los complejos de inclusión con naftalenos difuncionalizados a) **7a·1,3-DHN** y b) **7a·2,7-DHN**.

A la vista de los resultados del diagrama se confirma que la estequiometría tanto para el complejo de inclusión **7a·1,3-DHN** como **2,7-DHN** es 1:1 al situarse los máximos de la representación a $\chi = 0,5$ de metalociclo.

Una vez comprobada la estequiometría de los dos complejos de inclusión se decide determinar el valor de la constante de asociación. Debido a la insuficiente solubilidad de algunos derivados naftalénicos sólo ha sido posible determinar la constante de asociación en agua para el complejo **7a·1,3-DHN**. La isoterma resultante de la valoración se representa en la Figura 14.

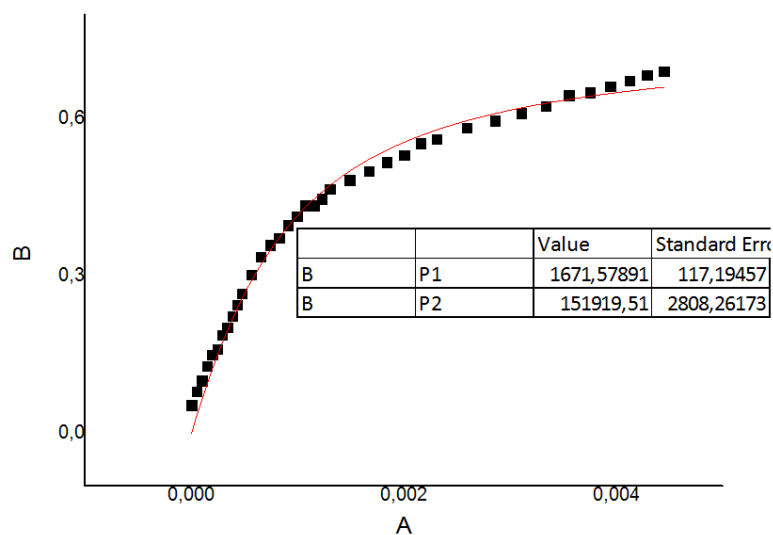


Figura 14: Determinación de la constante de asociación del complejo de inclusión **7a·1,3-DHN**.

El resultado es un valor de la constante de asociación $K_a = 1671 \text{ M}^{-1}$.

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

b) Análisis de los espectros de resonancia magnética nuclear

Una vez determinadas la estequiometría y la constante de asociación del complejo de inclusión **7**·**1,3-DHN** se procedió a estudiar su estructura mediante espectroscopía de RMN.

El espectro de ^1H -RMN de una disolución equimolar (20Mm) del sustrato 1,3-DHN y del metalociclo **7a** se muestran en la Figura 15. Si se compara este espectro con los de sus componentes se observan cambios claros e indicativos de la formación del complejo de inclusión. En primer lugar las señales de sustrato se apantallan considerablemente ($\Delta\delta = -0,61$ ppm; $\Delta\delta = -0,93$ ppm; $\Delta\delta = -1,96$ ppm; $\Delta\delta = -1,0$ ppm; $\Delta\delta = -3,3$ ppm; $\Delta\delta = -2,53$ ppm) como consecuencia de su inserción en la cavidad del metalociclo **7a**. En segundo lugar, las señales del compuesto **7a** también se ven afectadas por la inserción del derivado naftalénico. Así las señales de los hidrógenos del sistema de bipyridina se desplazan a campo alto debido al apantallamiento provocado por el sustrato. Por el contrario, los protones de la piridina que forma el lado corto del rectángulo se desapantallan, probablemente debido a las interacciones C-H... π de estos anillos con hidrógenos del 2,7-DHN.

Si se observan detenidamente las señales del sustrato en presencia del metalociclo puede comprobarse que las señales del H4 y H8 son la que experimenta un mayor apantallamiento ($\Delta\delta = -3,3$ ppm; $\Delta\delta = -2,53$). Teniendo en cuenta este dato, las distancias H-H en el sustrato, y las dimensiones de la cavidad del metalociclo puede proponerse un modo de inserción del sustrato en el que los H4 y H8 se disponen en el interior de la cavidad e interaccionan con los anillos de la piridina mediante interacciones C-H... π .

La velocidad de formación del complejo de inclusión es rápida respecto a la escala de tiempo de los desplazamientos químicos de RMN. Cuando se registra el espectro de una disolución del metalociclo **7a** (1 eq) y sustrato (0,5 eq) no se detectan resonancias de los componentes (complejo de inclusión, sustrato, **7a**) por separado sino señales promedio como se muestra en la siguiente figura:

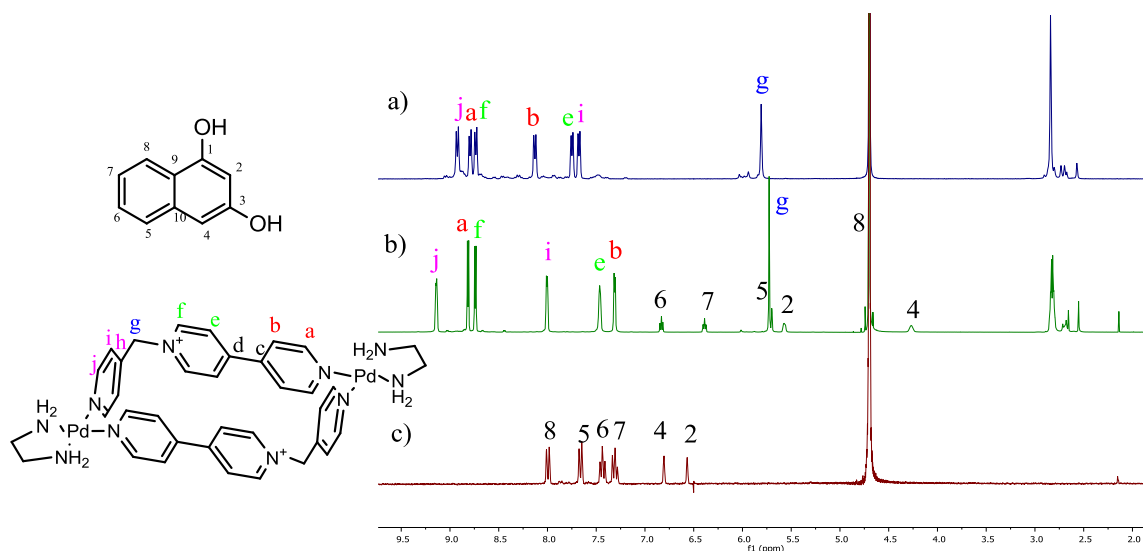


Figura 15: Desplazamiento de las señales de b) complejo de inclusión **7a**·**1,3-DHN** con respecto al c) sustrato 1,3-DHN y a) al metalociclo **7a**.

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

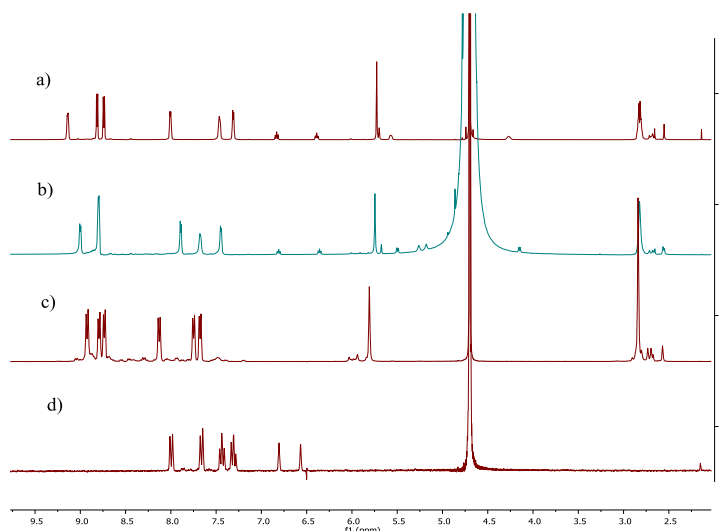


Figura 16: Comparación de señales de los espectros de a) disolución de complejo de inclusión **7a•1,3-DHN** equimolar b) disolución de complejo de inclusión **7a•1,3-DHN** con deficiencia de sustrato c) metalociclo **7a** y d) sustrato **1,3-DHN**.

A continuación se estudia la estructura del complejo de inclusión **7a•2,7-DHN** mediante espectroscopia RMN.

En la Figura 17 se compara el espectro del complejo de inclusión 1:1 con el de sus componentes puros quedando evidenciada la formación del complejo de inclusión. Las señales del sustrato se apantallan apreciablemente ($\Delta\delta = -2,57$ ppm; $\Delta\delta = -1,98$ ppm; $\Delta\delta = -1,61$ ppm). Las señales del sistema bipyridina se apantallan y las señales de los protones de la piridina que forma el lado corto del rectángulo se desapantallan al igual que ocurre en el resto de los complejos de inclusión preparados.

Al fijarse en las señales del sustrato en presencia de metalociclo se comprueba que la señal del H1 es la que experimenta mayor apantallamiento ($\Delta\delta = -2,57$ ppm). En base a ello, a las distancias H-H en el sustrato, y las dimensiones del metalociclo se propone un modo de inserción del sustrato en el que los H1 se disponen en el interior de la cavidad interactuando con los anillos de piridina.

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

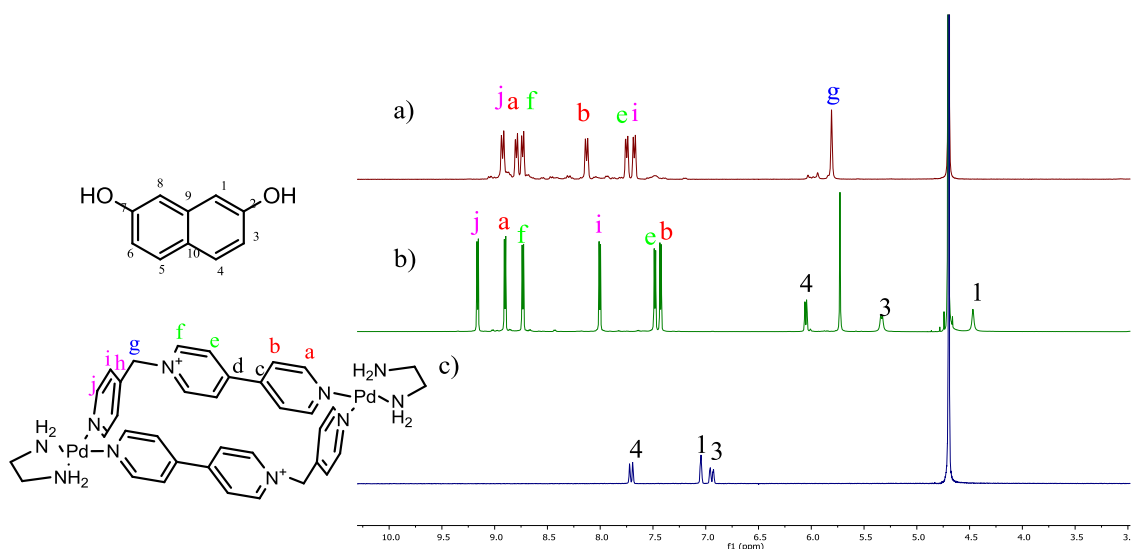


Figura 17: Desplazamiento de las señales del b) complejo de inclusión **7a·2,7-DHN** con respecto al a) metalociclo libre **7a** y c) al sustrato **2,7-DHN**.

Al analizar los espectros de resonancia magnética para el complejo de inclusión **7a·1,6-DHN** se observa el desplazamiento a campo alto de las señales del sustrato ($\Delta\delta = -3,74$ ppm; $\Delta\delta = -3,87$ ppm; $\Delta\delta = -2,09$ ppm; $\Delta\delta = -1,3$ ppm; $\Delta\delta = -1,98$ ppm; $\Delta\delta = -1,0$ ppm).

Al observar las señales de sustrato se comprueba que las señales del H8 y el H4 son las que experimentan un mayor desplazamiento. Por lo tanto se propone un modo de inserción en el que los H8 y H4 se dispongan en el interior de la cavidad e interactúen con los anillos de piridina.

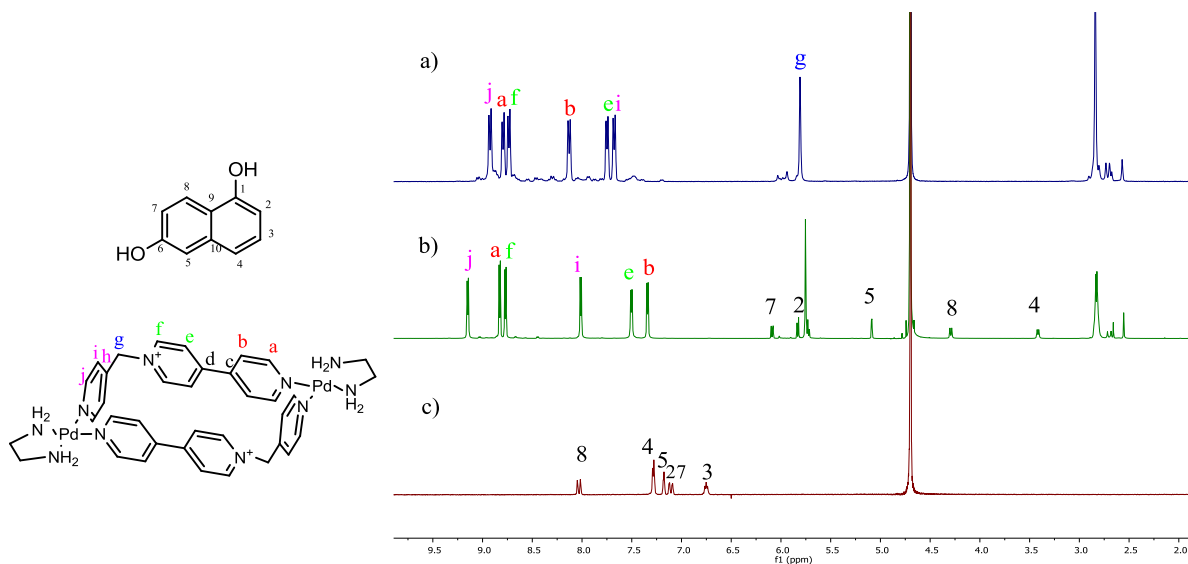


Figura 18: Desplazamiento de las señales de b) el complejo de inclusión **7b·1,6-DHN** con respecto al c) sustrato **1,6-DHN** y al c) metalociclo **7a**.

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Al analizar el espectro de resonancia magnética nuclear para el complejo de inclusión **7a**·**1,5-DHN** se observa que la señal del sustrato que sufre un mayor apantallamiento es la del H4. En base a ello, a las distancias H-H, y las dimensiones de la cavidad se propone un modelo de inserción en el que el H4 se dispone en el interior de la cavidad.

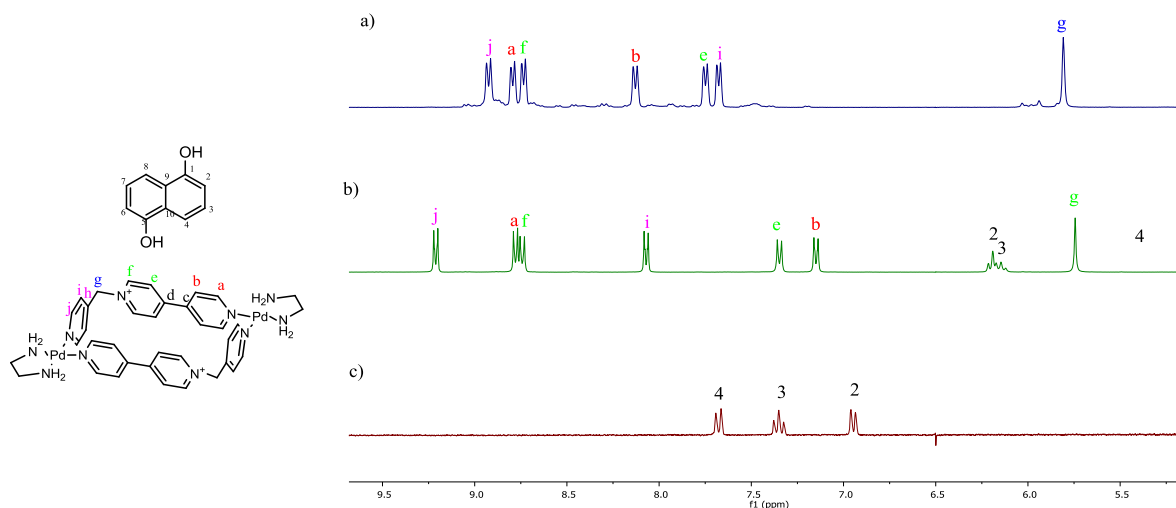


Figura 19: Desplazamiento de las señales de b) el complejo de inclusión **7a**·**1,5-DHN** con respecto a) al metalociclo **7a** y c) al sustrato **1,5-DHN**.

Se analiza el espectro de ^1H -RMN para el complejo de inclusión **7a**·**2,3-DHN** observando que la señal de sustrato que sufre un mayor apantallamiento es la del H1. Por ello se propone un modelo de inserción en el que el H1 se dispone en el interior de la cavidad.

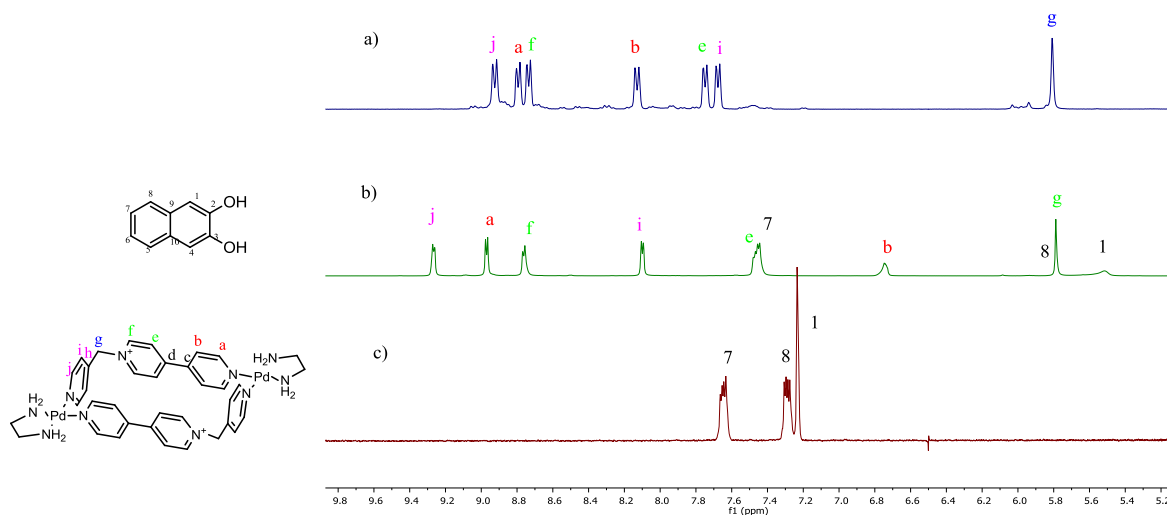


Figura 20: Desplazamiento de las señales del b) el complejo de inclusión **7a** con respecto al a) metalociclo libre **7a** y c) al sustrato **2,3-DHN**.

4. PARTE EXPERIMENTAL

4.1 CONDICIONES GENERALES DE TRABAJO EN EL LABORATORIO

Todos los reactivos empleados eran comerciales sin purificaciones adicionales.

En la cromatografía en capa fina se emplearon cromatofolios de gel de sílice Merck 60 F₂₅₄, utilizando para la visualización de las manchas radiación ultravioleta (UV) de 254 y 360nm. En la cromatografía en columna a presión se empleó gel de sílice Merck 60(230-400 mesh)* .

Los espectros de UV-VIS se obtuvieron en un espectrómetro Perkin Elmer Lambda 900.

Los análisis por resonancia magnética nuclear, dosy y masas se llevaron a cabo en el servicio de apoyo á investigación da Universidade da Coruña(SAI).

Los equipos empleados en el caso de la resonancia magnética nuclear fueron los espectrómetros Bruker Avance 500 (500 MHz para ¹H y 125 MHz para ¹³C con criosonda dual para ¹H y ¹³C en experimentos de alta sensibilidad y sonda inversa BBI en experimentos a baja temperatura), y Bruker Avance 300 (300 MHz para ¹H y 75 MHz para ¹³C). Como disolventes para la preparación de las muestras objeto de análisis se empleó agua deuterada(D₂O) y acetonitrilo deuterado(CDCl₃)y se utilizó la señal del disolvente protonado residual como referencia. Los desplazamientos químicos de los espectros de RMN están en ppm y los acoplamientos en hercios.

El equipo empleado en la técnica de masas fue el espectrómetro LC-Q-q-TOF Applied Biosystems QSTAR Elite para ES de alta y baja resolución.

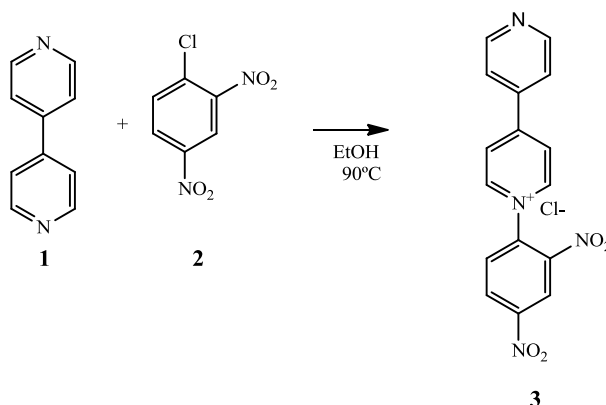
Los coeficientes de difusión en los experimentos DOSY en D₂O fueron referenciados usando el valor de $1,92 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ para la señal de DHO en D₂O a 298 K.²⁹ y $2,18 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ para la señal de CHD₂CN en CD₃CN at 298 K³⁰.

²⁹ Longsworth, L. G. *J. Phys. Chem.* **1960**, 1914

³⁰ Mao, X.-A.; Pan, Z.-Q.; Luo, Q.-H. *Spectrochim. Acta A: Mol. Biomol. Spectrosc.* **2000**, 55, 1675

4.2 SÍNTESIS DEL METALOCICLO 7a Y FORMACIÓN DE LOS COMPLEJOS DE INCLUSIÓN

4.2.1 PREPARACIÓN DE LA SAL 3 (Esquema 15)



Esquema 15: Obtención de la sal **3**.

Una disolución de 4,4'-bipiridina (2,01 g, 12,9 mmol) y 1-cloro-2,4-dinitrobenceno (2,61g, 12,9mmol) en EtOH (20 ml) se calienta a ebullición durante 24 horas. Tras enfriar a temperatura ambiente se adiciona éter (60 ml), el precipitado amarillo formado se filtra y se lava con CH₃CN y éter dietílico para obtener la sal **3** (2,79 g, 61%) que se puede utilizar en la siguiente etapa sin necesidad de purificaciones adicionales. *RMN de ¹H* (300 MHz, D₂O) δ : 9,33 (1H, d, $J = 2,26$ Hz); 9,19 (2H, d, $J = 6,45$ Hz); 8,88 (1H, dd, $J = 2,36; 8,85$ Hz); 8,77 (2H, d, $J = 4,70$ Hz); 8,62 (2H, d, $J = 6,38$ Hz); 8,22 (1H, d, $J = 8,61$ Hz); 7,97 (2H, d, $J = 4,80$ Hz).

EMAR (ESI): m/z calculado para C₁₆H₁₁N₄O₄⁺ 323.0780; encontrado 323.0674.

PARTE EXPERIMENTAL

20130215-AV300-A-0004-OD-01.1.fid

Espectrómetro de RMN AV300 (N/I 36425), Unidade de Espectroscopia Molecular, SAI, UDC

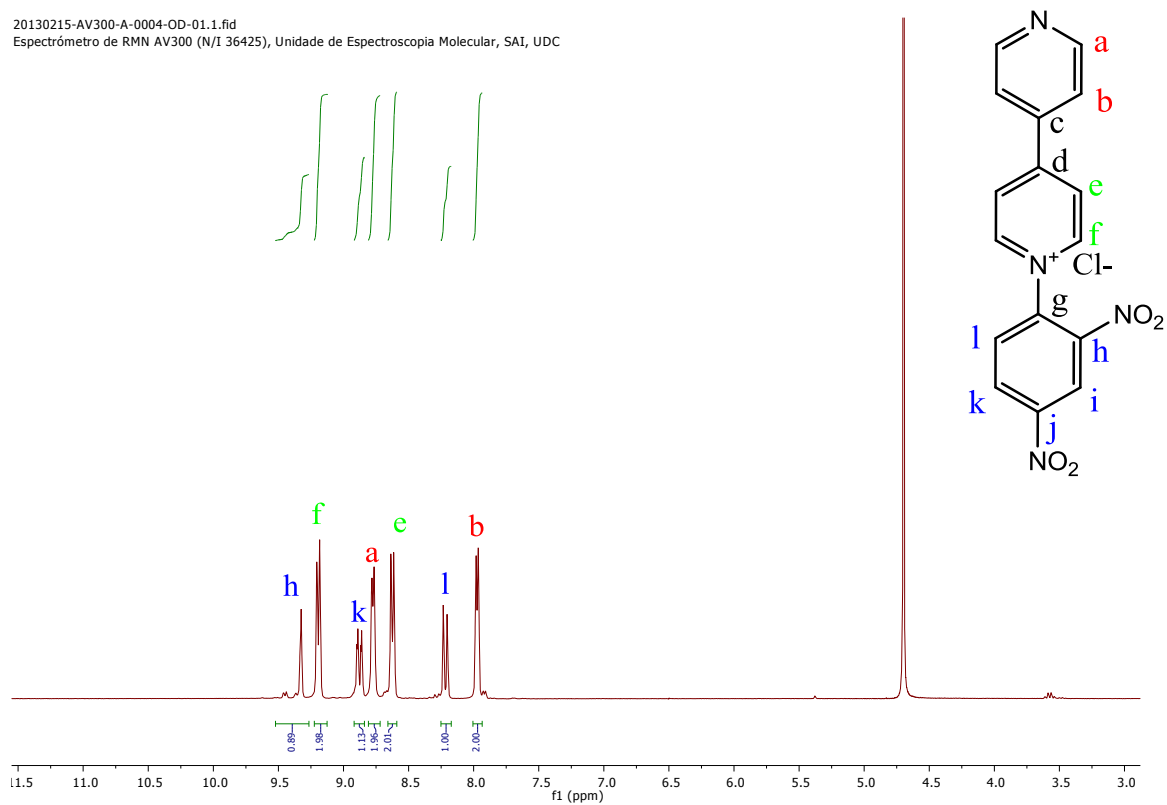


Figura 21: Espectro RMN de la sal 3.

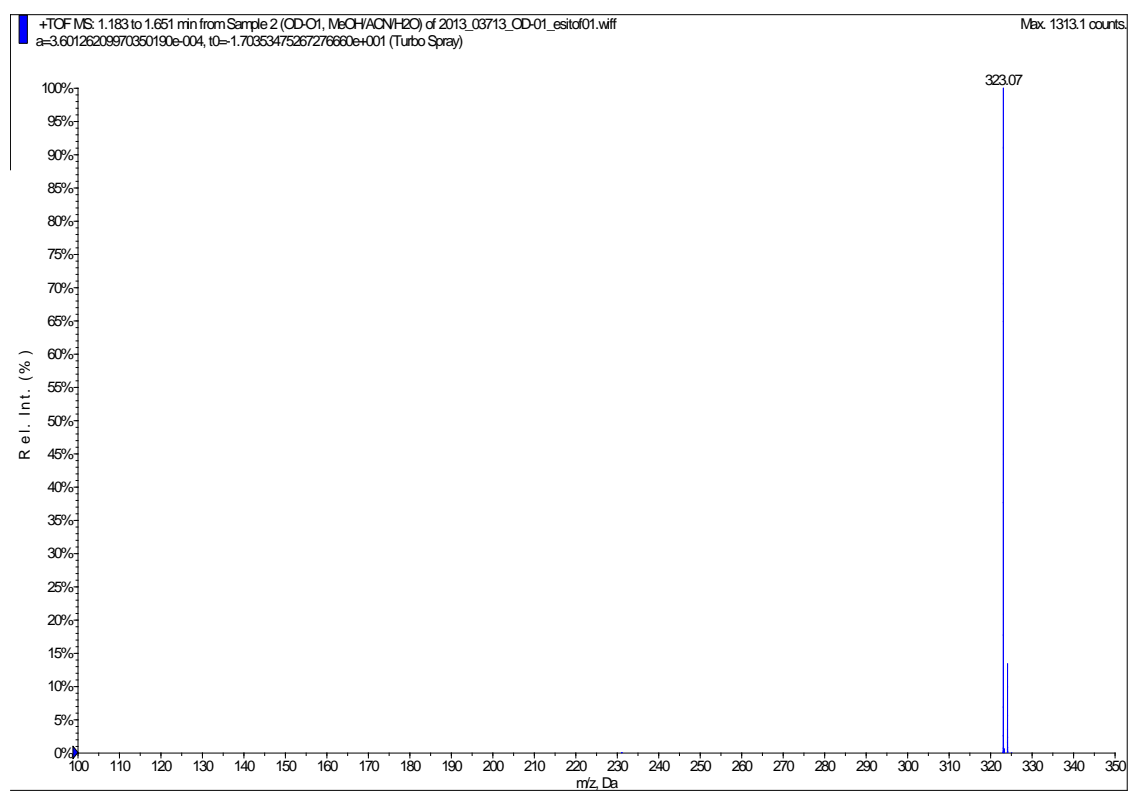
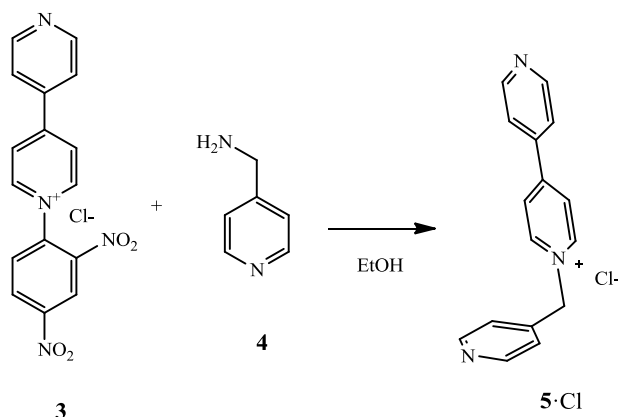


Figura 22: Masas de la sal 3 donde se comprueba que el valor del ión molecular se corresponde con el peso molecular de la sal como catión.

PARTE EXPERIMENTAL

4.2.2 PREPARACIÓN DEL LIGANDO 5 (Esquema 16)



Esquema 16: Preparación del ligando 5

A una disolución de la sal **3** (1,00 g, 2,79 mmol) en etanol (75 ml) se adiciona picolamina (0,47 ml, 4,18 mmol) y se agita durante 15 minutos a temperatura ambiente.

Una vez finalizada la reacción se concentra la disolución en el rotavapor obteniendo un sólido de color marrón. El sólido se disuelve en agua mili-Q (20 ml) y se lava con acetato de etilo (2x20ml). Se añade un exceso de KPF_6 a la fase acuosa hasta que no se observa la aparición de más precipitado. El sólido de color naranja se filtra y se lava con agua mili-q para obtener el ligando **5** (0,792 g, 92%). *RMN de 1H (300 MHz, CD_3CN)* δ : 8,88 (2H, d, $J = 6,22$ Hz); 8,85 (2H, d, $J = 5,11$ Hz); 8,69 (2H, d, $J = 6,14$ Hz); 8,38 (2H, d, $J = 6,88$ Hz); 7,82 (2H, d, $J = 6,23$ Hz); 7,34 (2H, d, $J = 6,09$ Hz); 5,80 (2H, s).

A una suspensión del ligando **5**· PF_6 (0,79 g) en H_2O -mili Q (30 ml) se adiciona AmberliteTMGG-400 (0,50 g) y se agita durante 24 horas. La resina se elimina mediante filtración y el filtrado se concentra a sequedad obteniendo el ligando **5**·Cl (0,569 g, 78%).

A una disolución de **5**·Cl (0,57 g, 2 mmol) en agua mili Q (10 ml) se adiciona $AgNO_3$ (0,62 g, 2 mmol). Se deja en agitación durante 3 horas a temperatura ambiente protegiendo el medio de reacción de la luz. Se filtra sobre celita y el filtrado obtenido se concentra a sequedad obteniendo **5**· NO_3 (0,567, 92%). *RMN de 1H (300 MHz, D_2O)* δ : 8,99 (2H, d, $J = 6,22$ Hz); 8,70 (2H, d, $J = 5,11$ Hz); 8,54 (2H, d, $J = 6,14$ Hz); 8,40 (2H, d, $J = 6,88$ Hz); 7,84 (2H, d, $J = 6,23$ Hz); 7,35 (2H, d, $J = 6,22$ Hz); 5,91 (2H, s).

El rendimiento global es del 66%.

PARTE EXPERIMENTAL

20130220-AV300-A-0004-OD-02PF6.1.fid
Espectrómetro de RMN AV300 (N/I 36425), Unidad de Espectroscopia Molecular, SAI, UDC

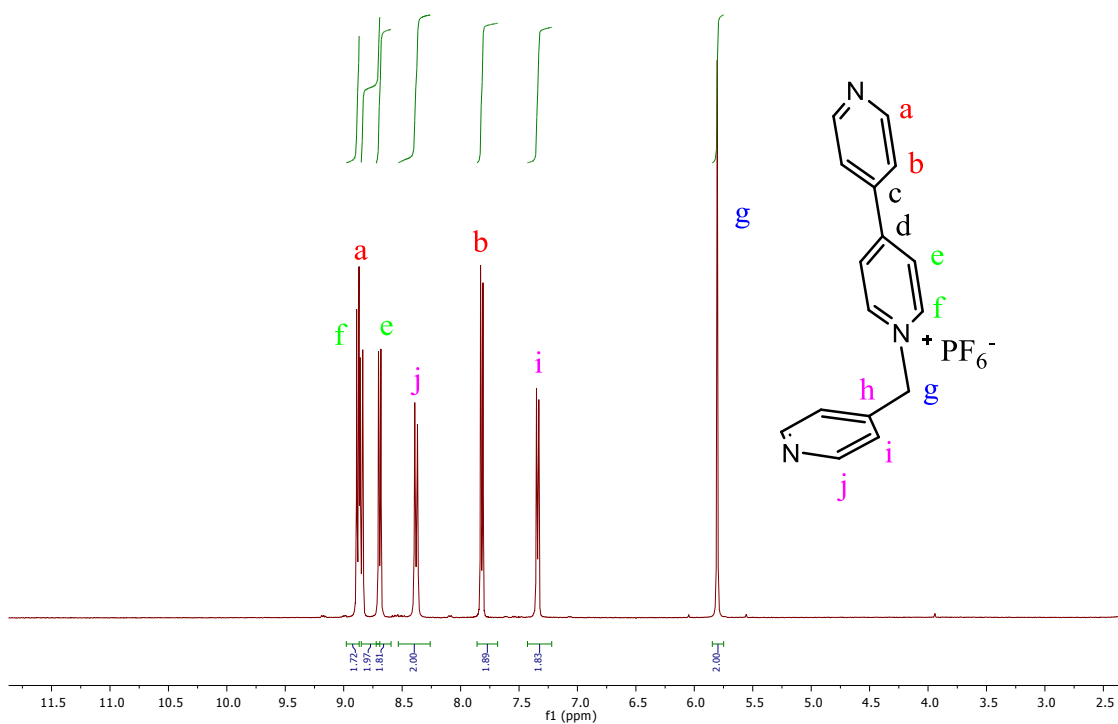


Figura 23: Espectro de resonancia magnética nuclear del ligando 5·PF₆.

20130226-A-0004-OD-02-NO3.1.fid
Espectrómetro de RMN AV300 (N/I 36425), Unidad de Espectroscopia Molecular, SAI, UDC

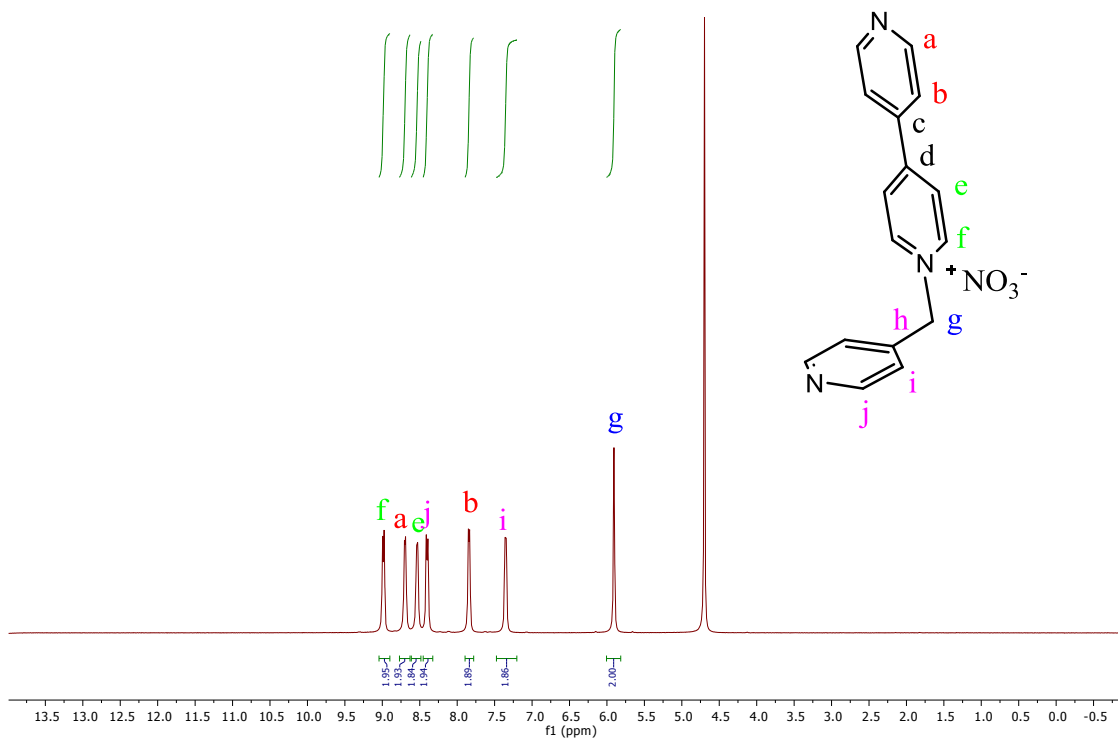
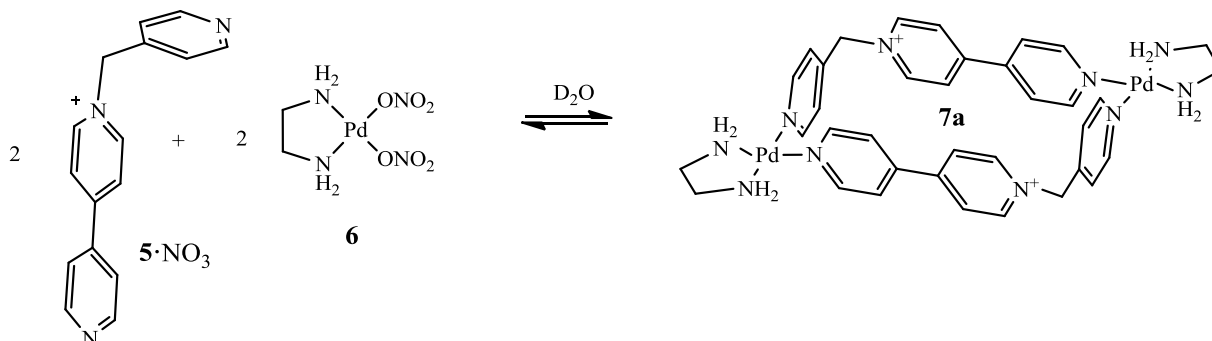


Figura 24: Espectro de resonancia magnética nuclear del ligando 5·NO₃.

PARTE EXPERIMENTAL

4.2.3 AUTOENSAMBLAJE.

OBTENCIÓN DEL METALOCICLO **7a** CON Pd (II) (Esquema 17):



Esquema 17: Obtención del metalociclo **7a**.

A una disolución del ligando **5** (31,4 mg, 101 μ mol) en D_2O (5 ml) se adiciona el complejo **6** (29,1 mg, 101 μ mol) obteniendo el metalociclo **7a** en una concentración 20Mm. RMN de 1H (300 MHz, D_2O) δ : 8,92 (4H, d, $J = 6,5$ Hz); 8,79 (4H, d, $J = 5,5$ Hz); 8,74 (4H, d, $J = 6,9$ Hz); 8,13 (4H, d, $J = 6,4$ Hz); 7,75 (4H, d, $J = 6,9$ Hz); 7,68 (4H, d, $J = 6,8$ Hz); 5,81 (4H, s)

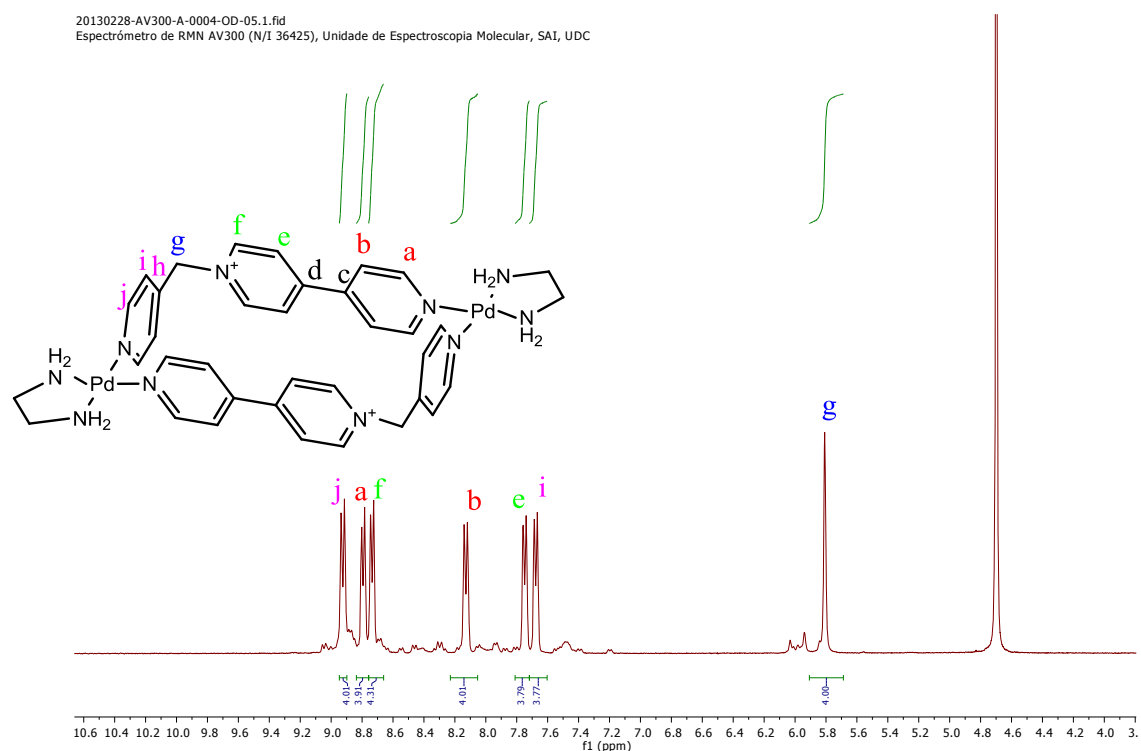
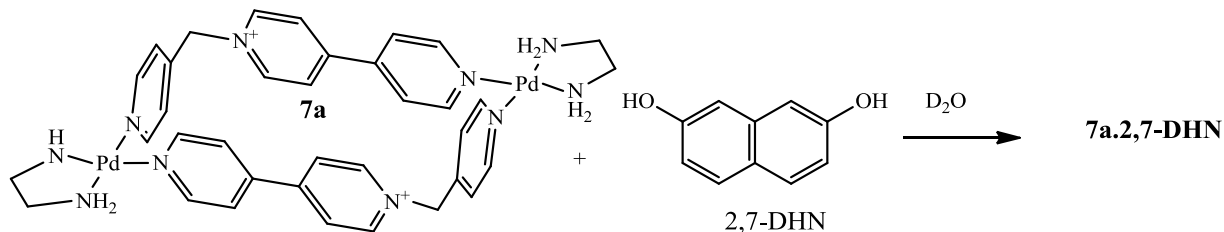


Figura 25: Espectro de RMN del metalociclo **7a**.

PARTE EXPERIMENTAL

4.2.4 FORMACIÓN DE LOS COMPLEJOS DE INCLUSIÓN

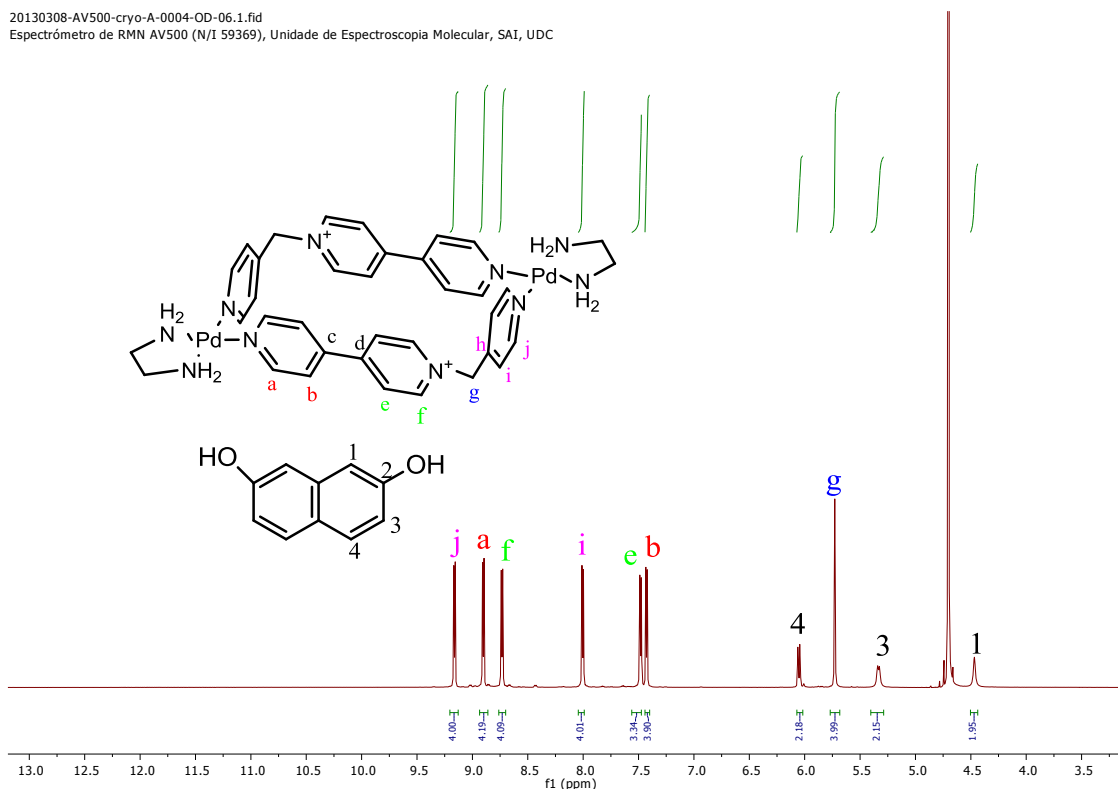
• COMPLEJO DE INCLUSIÓN CON 2,7-DHN (Esquema 18):



Esquema 18: Complejo de inclusión 7a·2,7-DHN.

A una disolución del metalociclo **7a** (0,7 ml, 20Mm) en D_2O se adiciona 2,7-DHN (1,13mg) para formar **7a·2,7-DHN**. La disolución resultante presenta color naranja. *RMN de 1H* (500 MHz, D_2O) δ : 9,16 (4H, d, $J = 6,8$ Hz); 8,90 (4H, d, $J = 7$ Hz); 8,73 (4H, d, $J = 7,0$ Hz); 8,00 (4H, d, $J = 6,8$ Hz); 7,49 (4H, d, $J = 1,8$ Hz); 7,43 (4H, d, $J = 7,0$ Hz); 6,04 (2H, d, $J = 2,4$ Hz); 5,73 (4H, d, s); 5,33 (2H, d, $J = 8,8$ Hz); 4,47 (2H, s).

RMN- ^{13}C (126 MHz, D_2O): δ 153,70 (2xC), 152,99 (4xCH), 151,92 (4xCH), 149,06 (2xC), 146,08 (2xC), 144,16 (4xCH), 142,16 (4xCH), 134,38 (C), 127,72 (2xC), 125,03 (4xCH), 124,10 (4xCH), 121,37 (4xCH), 114,98 (C), 107,05 (2xCH), 62,21 (2xCH), 46,81 (6xCH₂) ppm.



PARTE EXPERIMENTAL

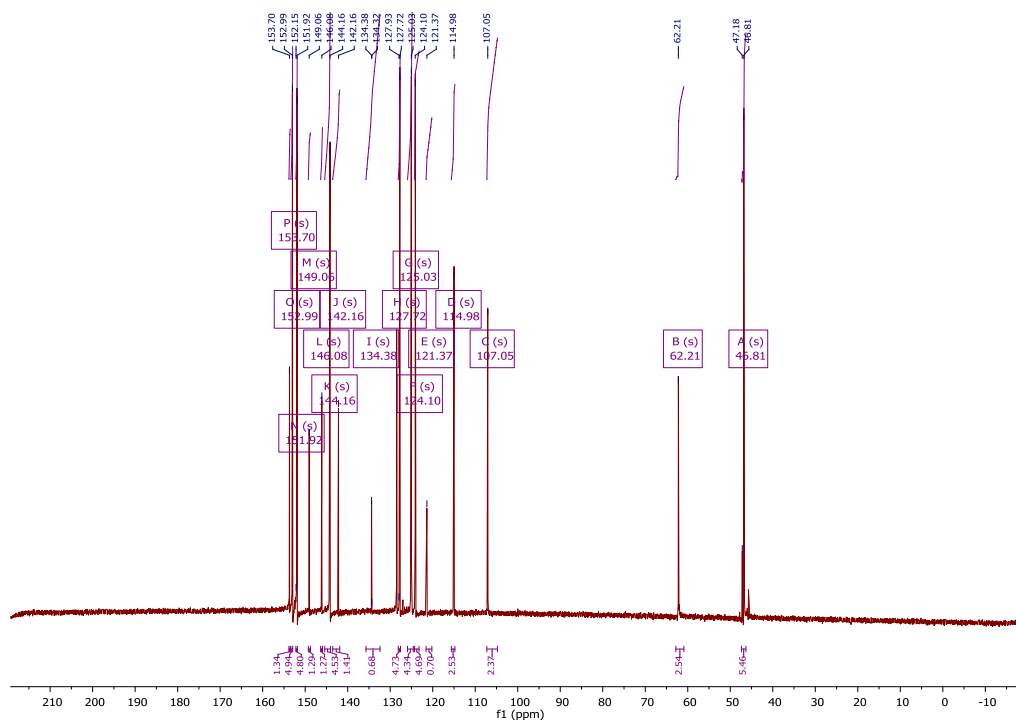


Figura 27: Espectro de ^{13}C

20130308--A-0004-OD-06.2.fid
Espectrómetro de RMN AV500 (N/I 59369), Unidade de Espectroscopia Molecular, SAI, UDC 2

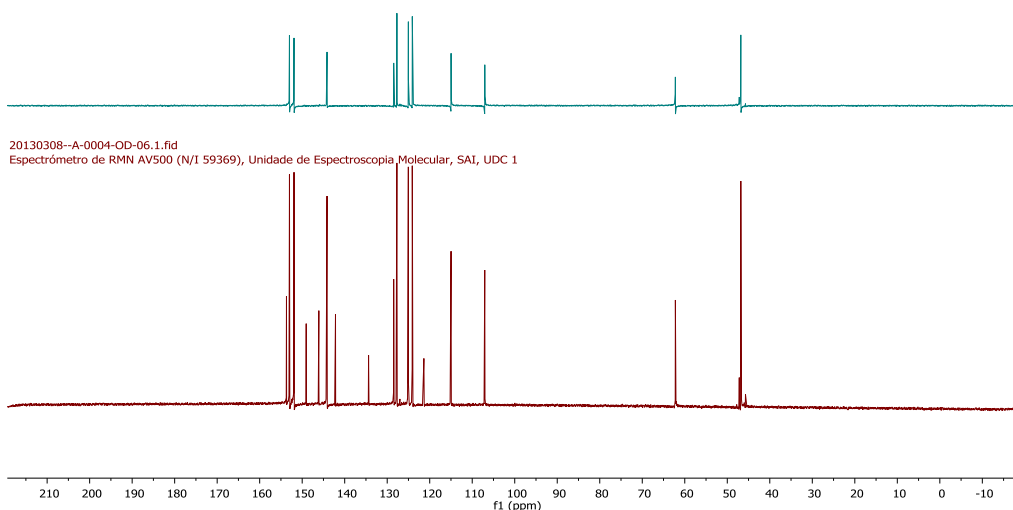


Figura 28: Espectros de RMN de carbono 13 y DEPT del complejo de inclusión **7a**•2,7-DHN.

PARTE EXPERIMENTAL

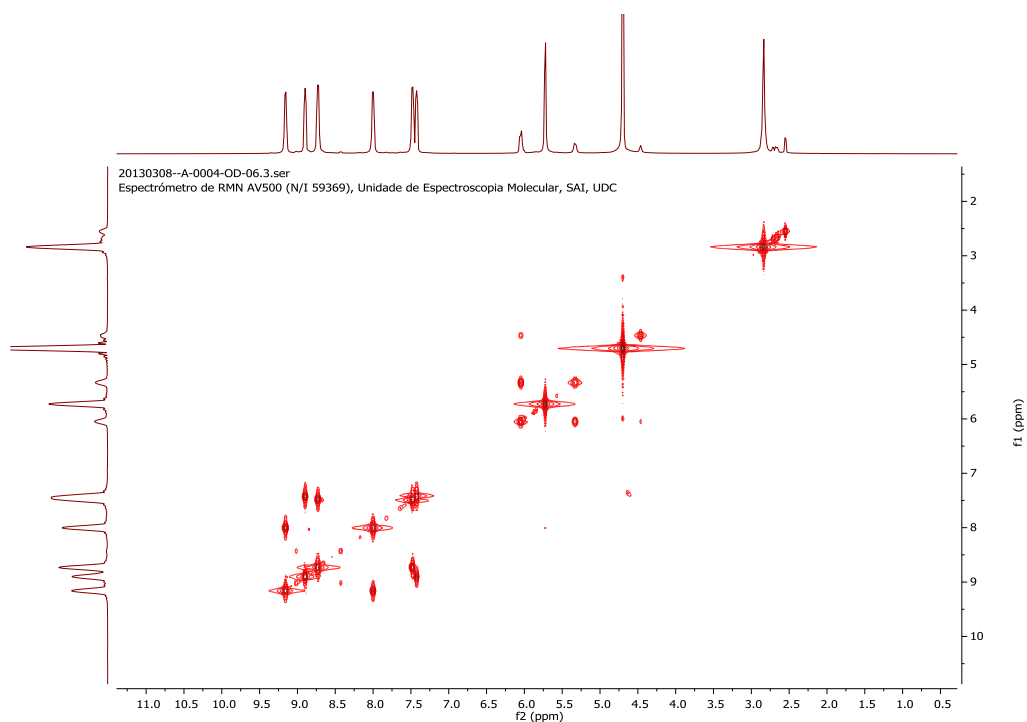


Figura 29: Experimento COSY realizado para el complejo de inclusión **7a·2,7-DHN**.

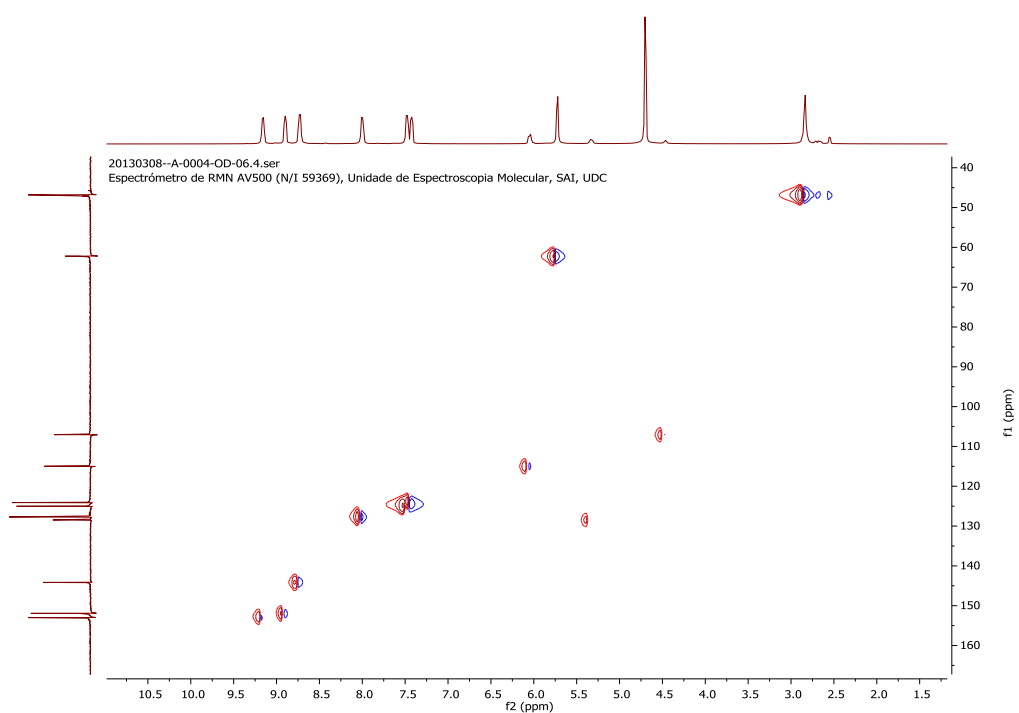


Figura 30: Experimento HSQC para el complejo de inclusión **7a·2,7-DHN**.

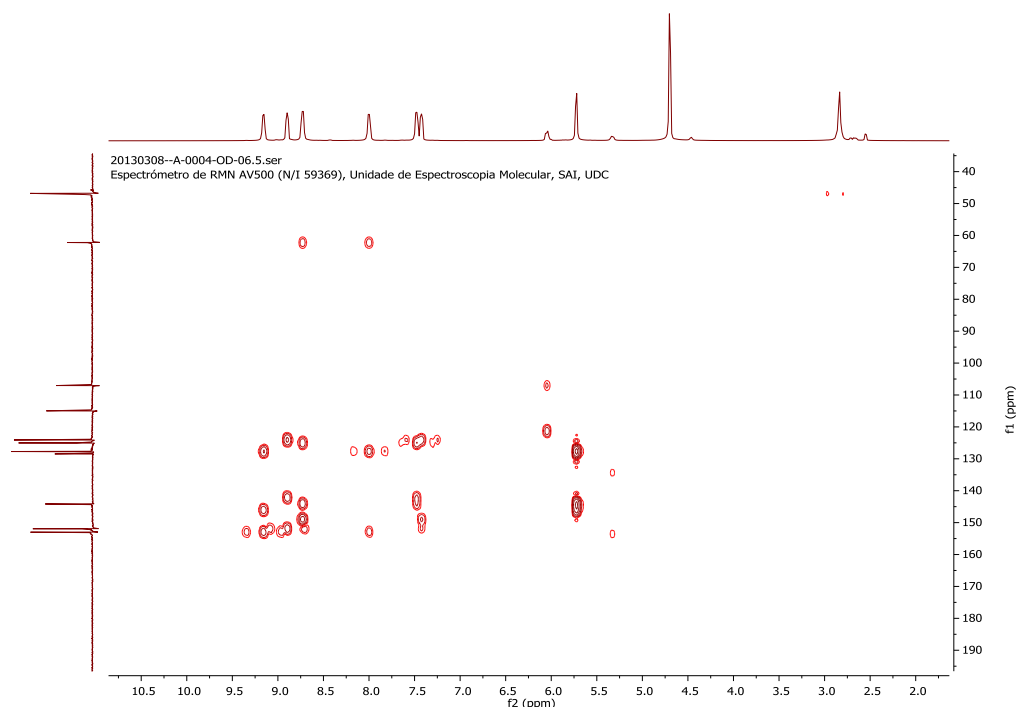
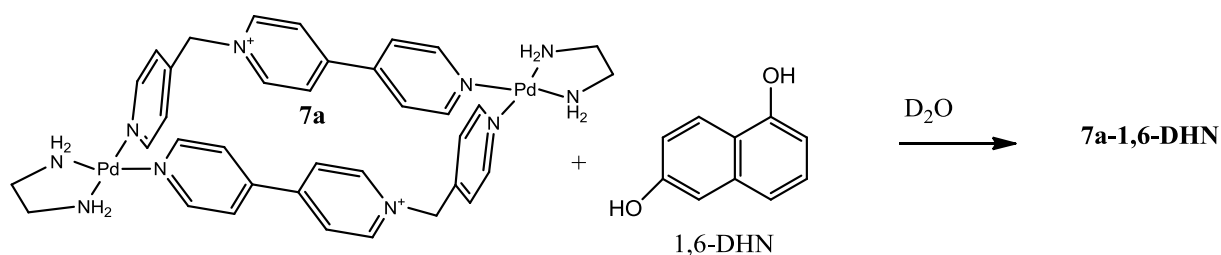


Figura 31: Experimento HMQC para el complejo de inclusión **7a·2,7-DHN**.

• COMPLEJO DE INCLUSIÓN CON 1,6-DHN (Esquema 19):



Esquema 19: Complejo de inclusión con 1,6-DHN.

A una disolución de metalociclo **7a** (0,7 ml, 20 Mm) en D_2O se adiciona 1,6-DHN (1,13 mg) para formar el complejo de inclusión **1:1**. La disolución resultante presenta color naranja. *RMN de 1H (500 MHz, D_2O)* δ : 9,15 (4H, d, $J = 6,9$ Hz); 8,83 (4H, d, $J = 6,1$ Hz); 8,77 (4H, d, $J = 6,6$ Hz); 8,01 (4H, d, $J = 6,9$ Hz); 7,50 (4H, d, $J = 6,3$ Hz); 7,35 (4H, d, $J = 1,1$ Hz); 6,09 (1H, d, $J = 9,0$ Hz); 5,82 (1H, d, $J = 1,1$ Hz); 5,75 (4H, s); 5,09 (1H, s); 4,29 (1H, d, $J = 8,9$ Hz); 3,42 (1H, d, $J = 8,0$ Hz).

RMN- ^{13}C (126 MHz, D_2O): δ 153,39 (2xC), 152,89 (4xCH), 151,84 (4xCH), 150,69 (2xC), 149,11 (2xC), 144,13 (4xCH), 141,82 (C), 133,94 (C), 127,76 (4xCH), 125,14 (4xCH), 124,03 (4xCH), 121,78 (CH), 117,83 (C), 116,16 (CH), 114,74 (CH), 108,72 (CH), 105,18 (CH), 46,78 (6xCH₂) ppm.

PARTE EXPERIMENTAL

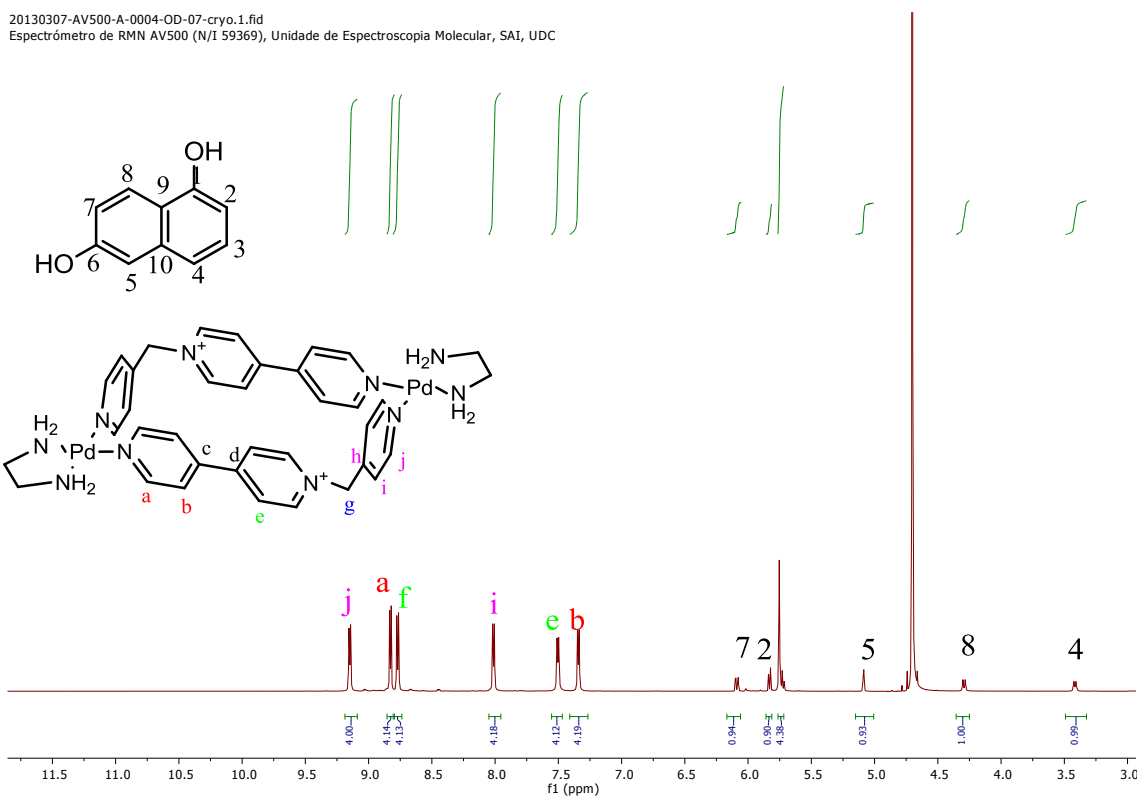


Figura 32: Espectro de RMN del complejo de inclusión 7a·1,6-DHN.

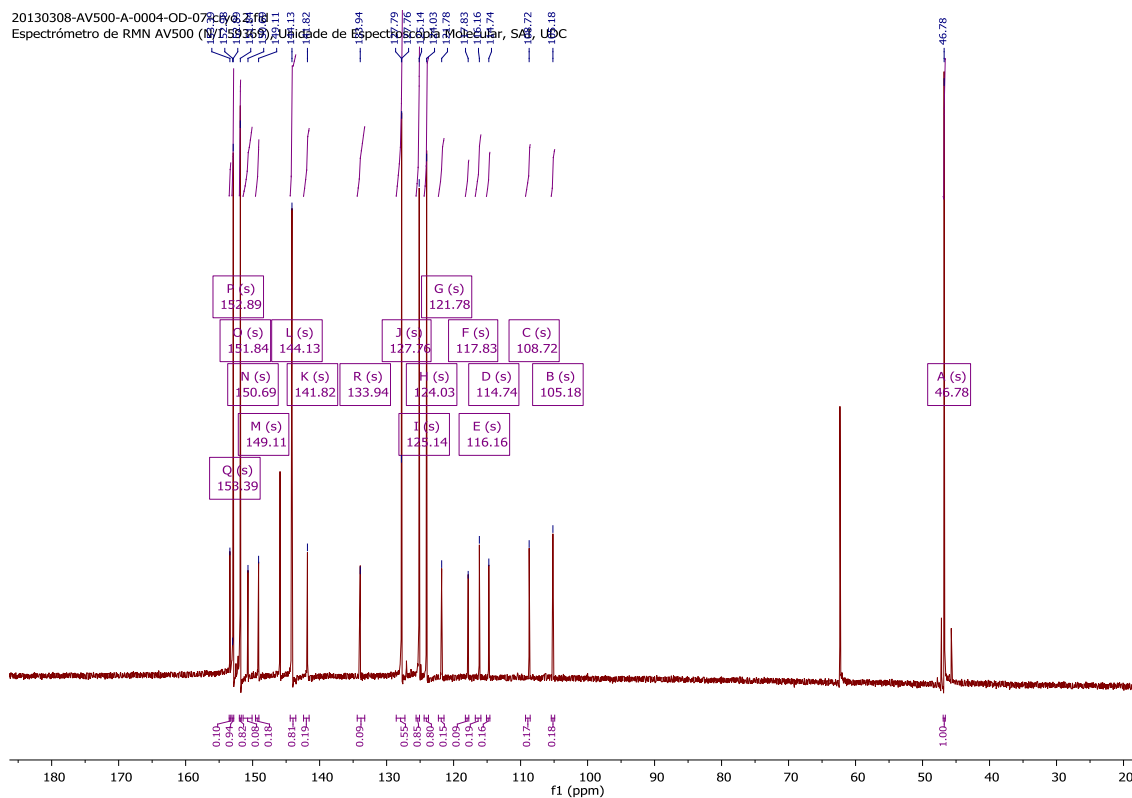


Figura 33: Espectro de ^{13}C .

PARTE EXPERIMENTAL

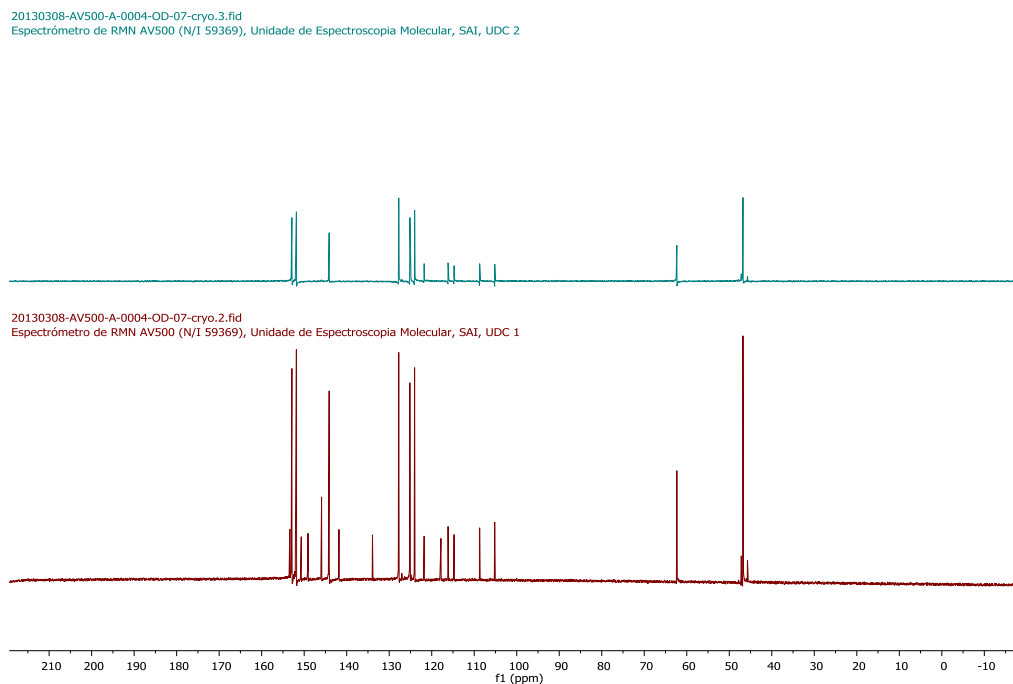


Figura 34: Espectros de RMN de carbono 13 del complejo de inclusión **7a·1,6-DHN**.

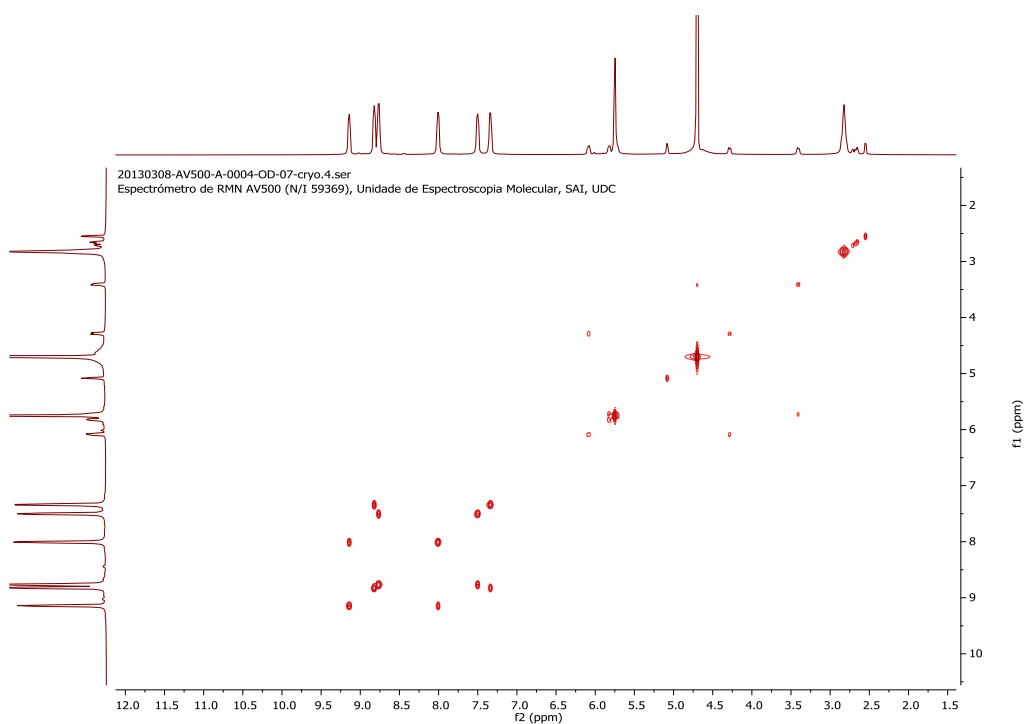


Figura 35: Experimento COSY realizado para el complejo de inclusión **7a·1,6-DHN**.

PARTE EXPERIMENTAL

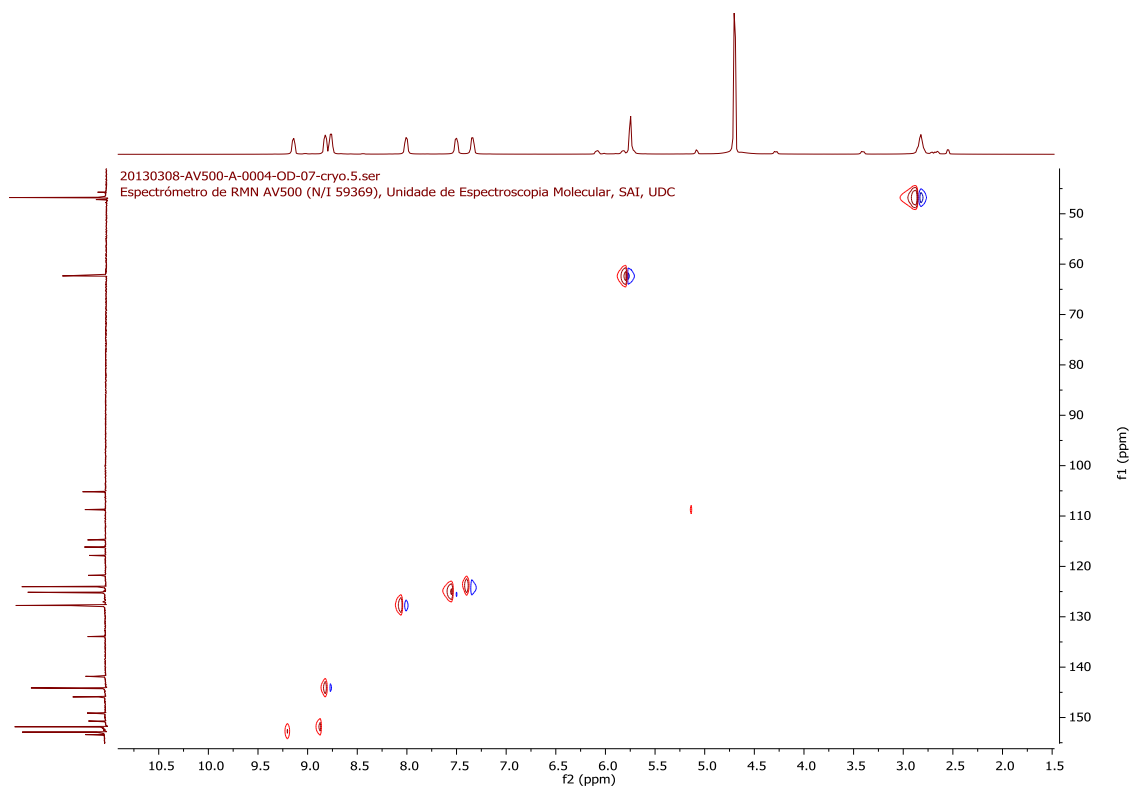


Figura 36: Experimento HSQC realizado para el complejo de inclusión **7a·1,6-DHN**.

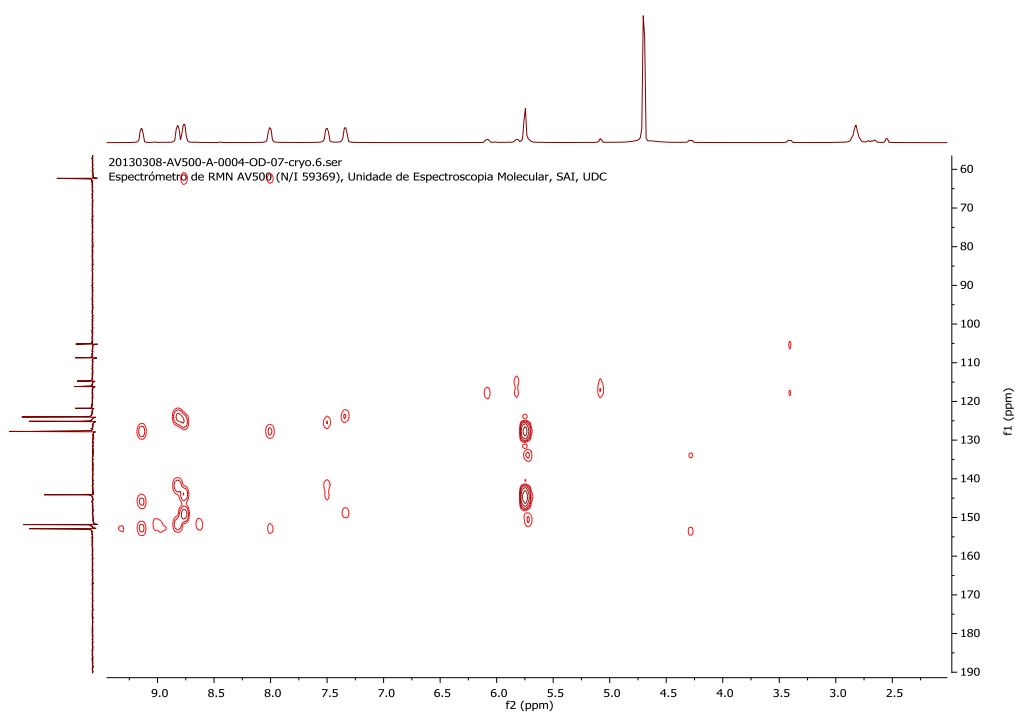
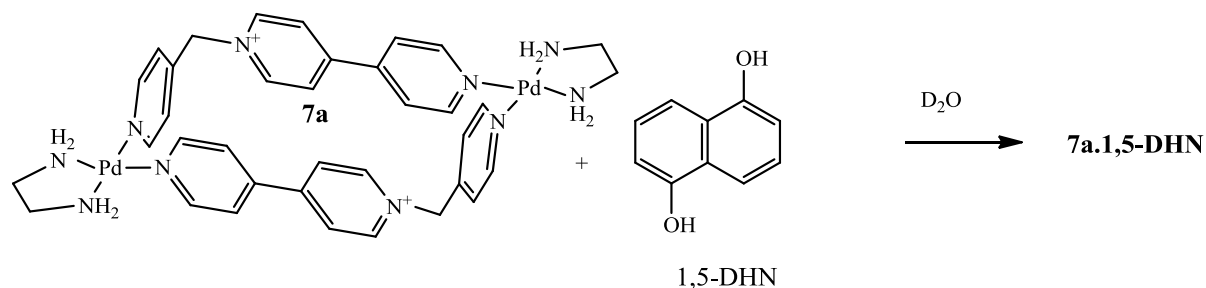


Figura 37: Experimento HMQC realizado para el complejo de inclusión **7a·1,6-DHN**.

PARTE EXPERIMENTAL

• COMPLEJO DE INCLUSIÓN CON 1,5-DHN (Esquema 20):



Esquema 20: Complejo de inclusión con **7a·1,5-DHN**.

A una disolución de metalociclo **7a** (0,7 ml, 20 Mm) en D₂O se adiciona 1,5-DHN (1,13 mg) para formar el complejo de inclusión **7a.1,5-DHN**. La disolución resultante presenta color marrón oscuro. *RMN de ¹H* (500 MHz, D₂O) δ : 9,56 (4H, d, $J = 6,8$ Hz); 9,15 (4H, d, $J = 6,9$ Hz); 9,10 (4H, d, $J = 7,1$ Hz); 8,43 (4H, d, $J = 6,8$ Hz); 7,73 (4H, d, $J = 7,0$ Hz); 7,52 (4H, d, $J = 7,0$ Hz). 6,61 (2H, d, $J = 7,7$ Hz); 6,54 (2H,t); 6,12 (4H, s); 4,18 (2H, d, $J = 8,5$ Hz).

RMN-¹³C (126 MHz, D₂O): δ 152,91 (4xCH), 151,58 (4xCH), 150,19 (2xC), 148,41, (2xC), 145,45 (2xCH), 143,71 (2xCH), 140,98 (2xC), 127,96 (4xCH), 125,77 (2xCH), 124,71 (4xCH), 124,19 (2xC), 123,60 (4xCH), 110,06 (2xC), 107,73,16 (4xCH), 46,74 (6xCH₂) ppm.

PARTE EXPERIMENTAL

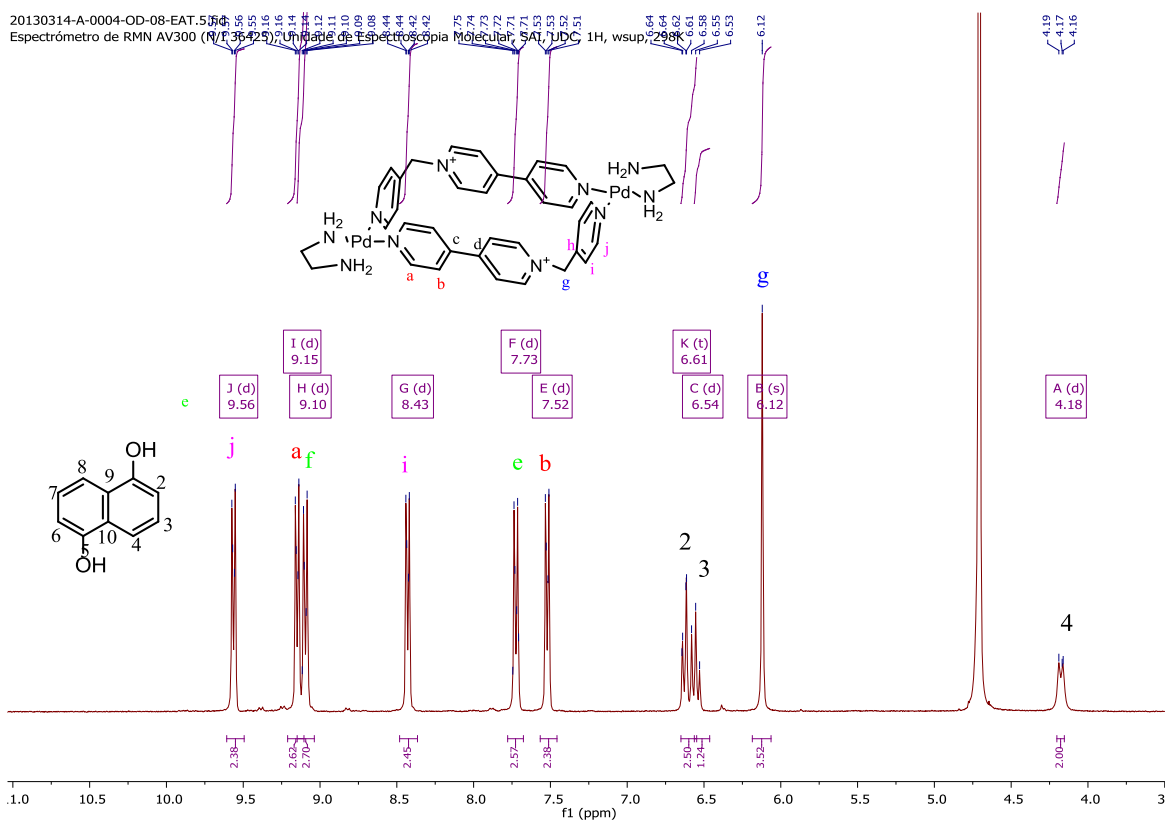


Figura 38: Espectro de ^1H -RMN del complejo de inclusión $7a \cdot 1,5\text{-DHN}$.

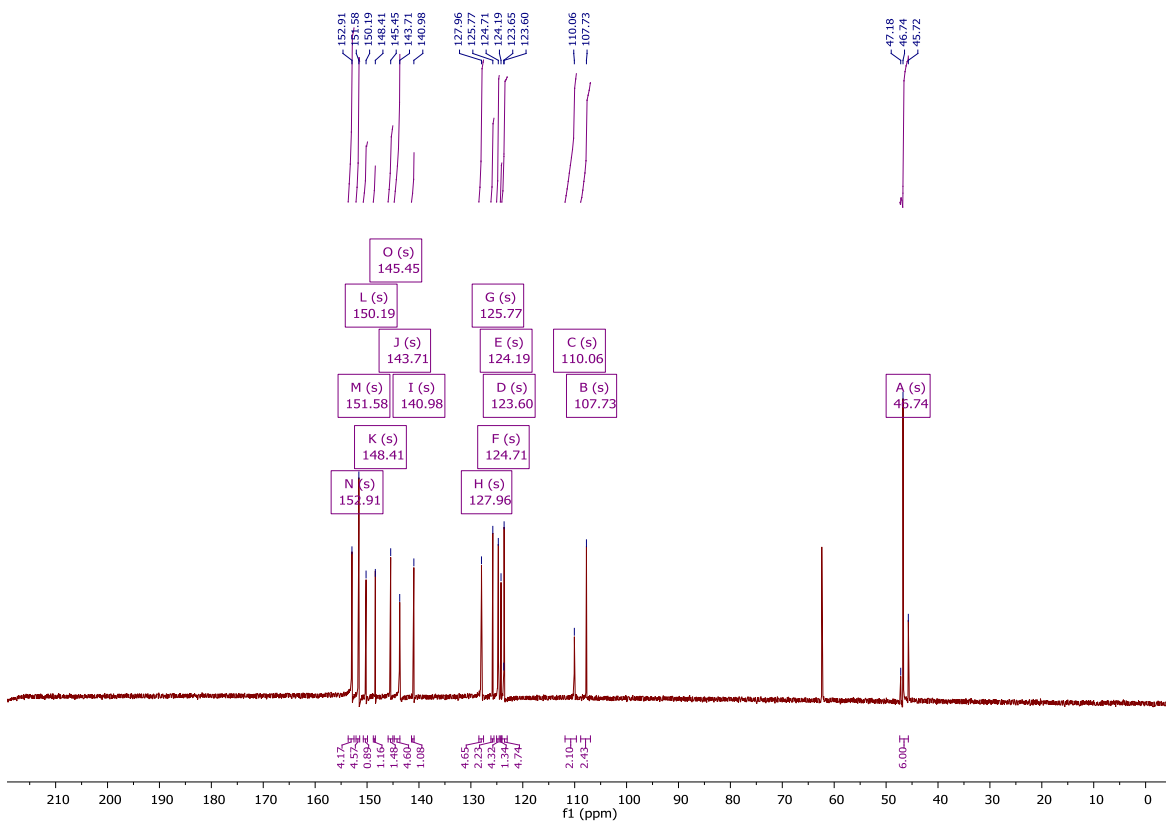


Figura 39: Espectro de ^{13}C .

PARTE EXPERIMENTAL

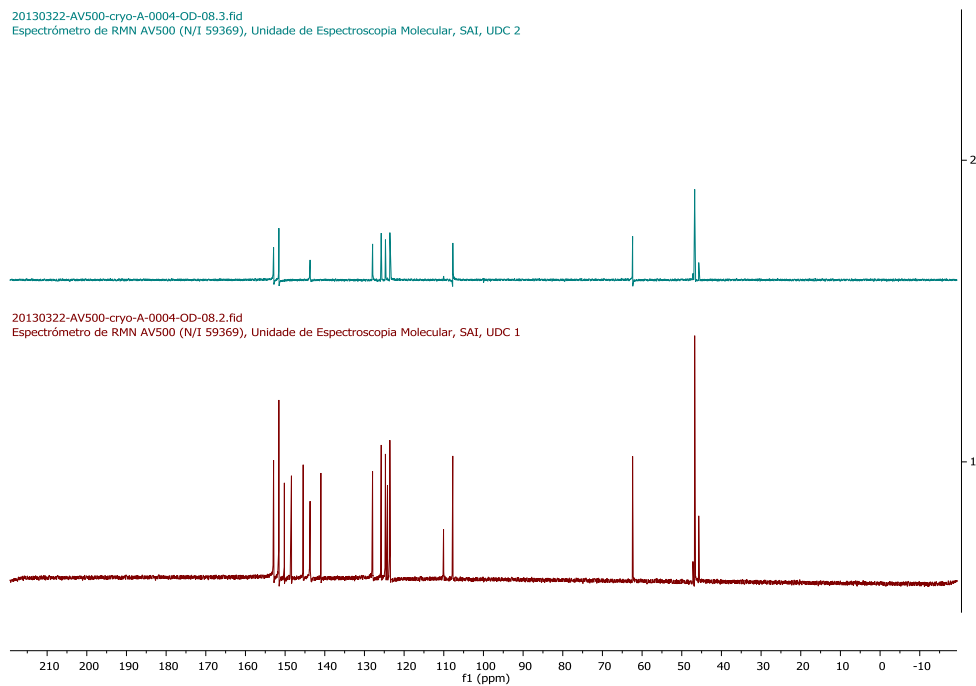


Figura 40: Espectros de RMN de carbono 13 para el complejo de inclusión **7a·1,5-DHN**.

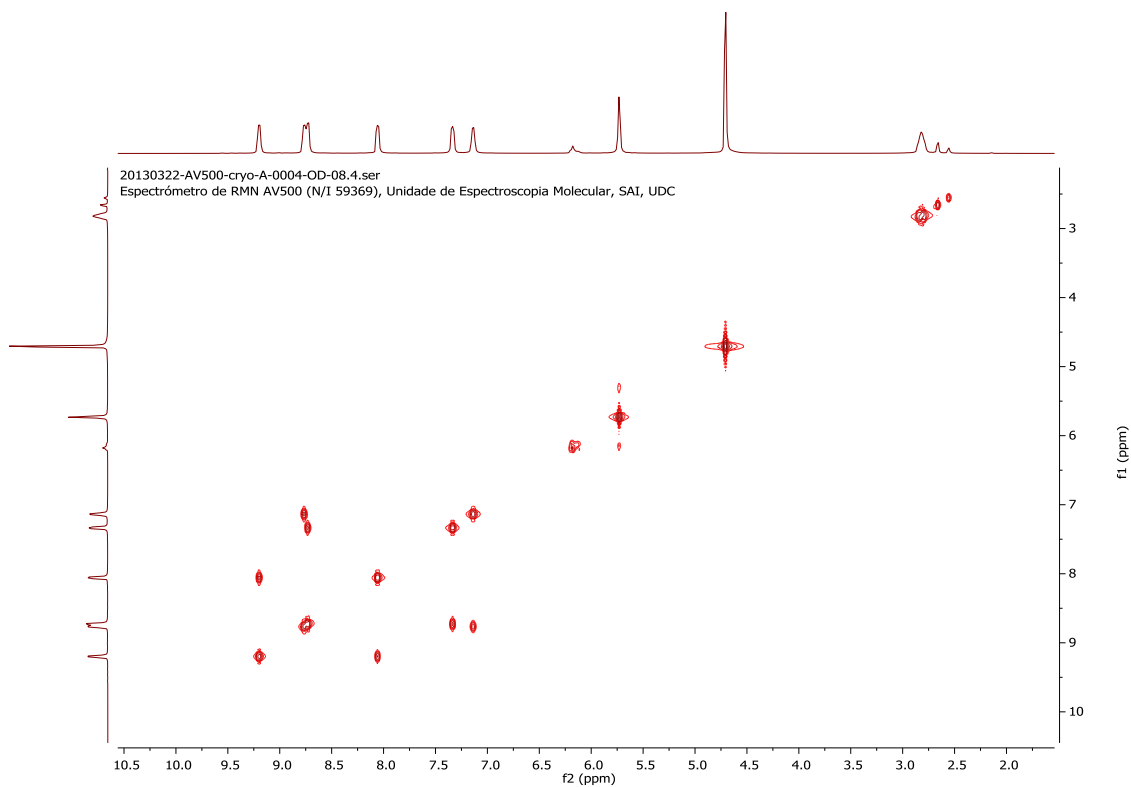


Figura 41: Experimento COSY realizado para el complejo de inclusión **7a·1,5-DHN**.

PARTE EXPERIMENTAL

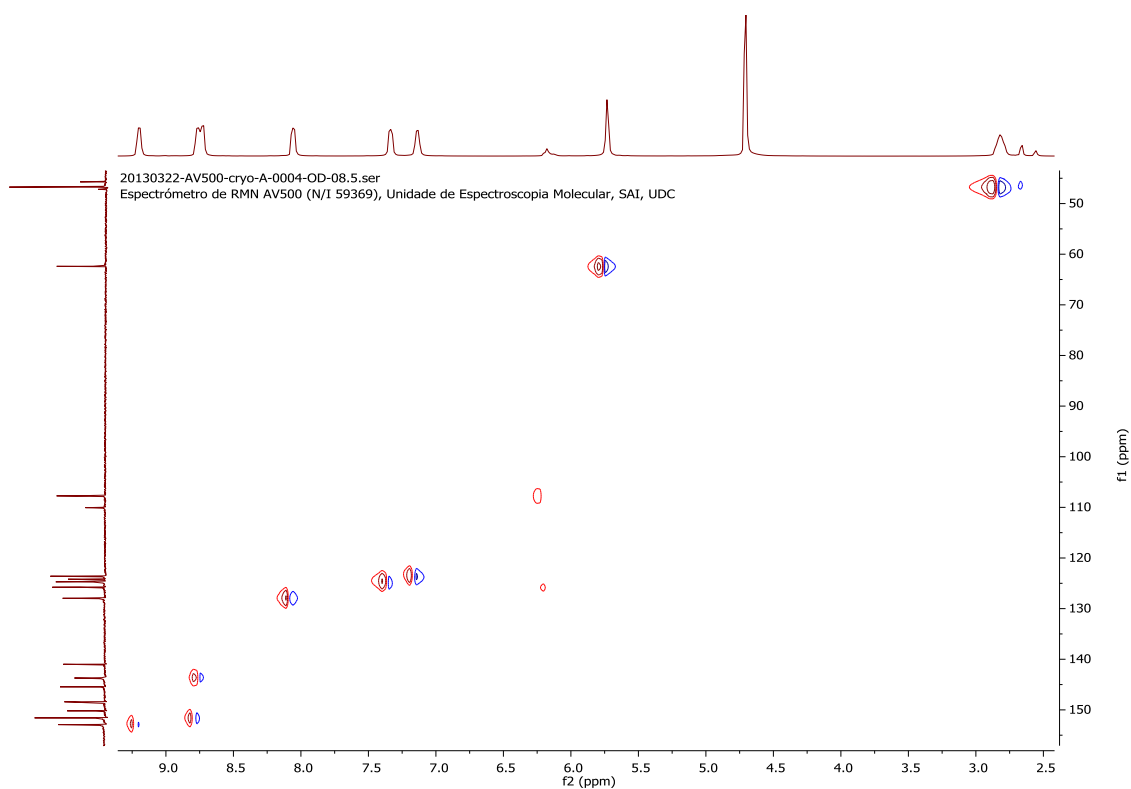


Figura 42: Experimento HSQC realizado para el complejo de inclusión **7a·1,5-DHN**.

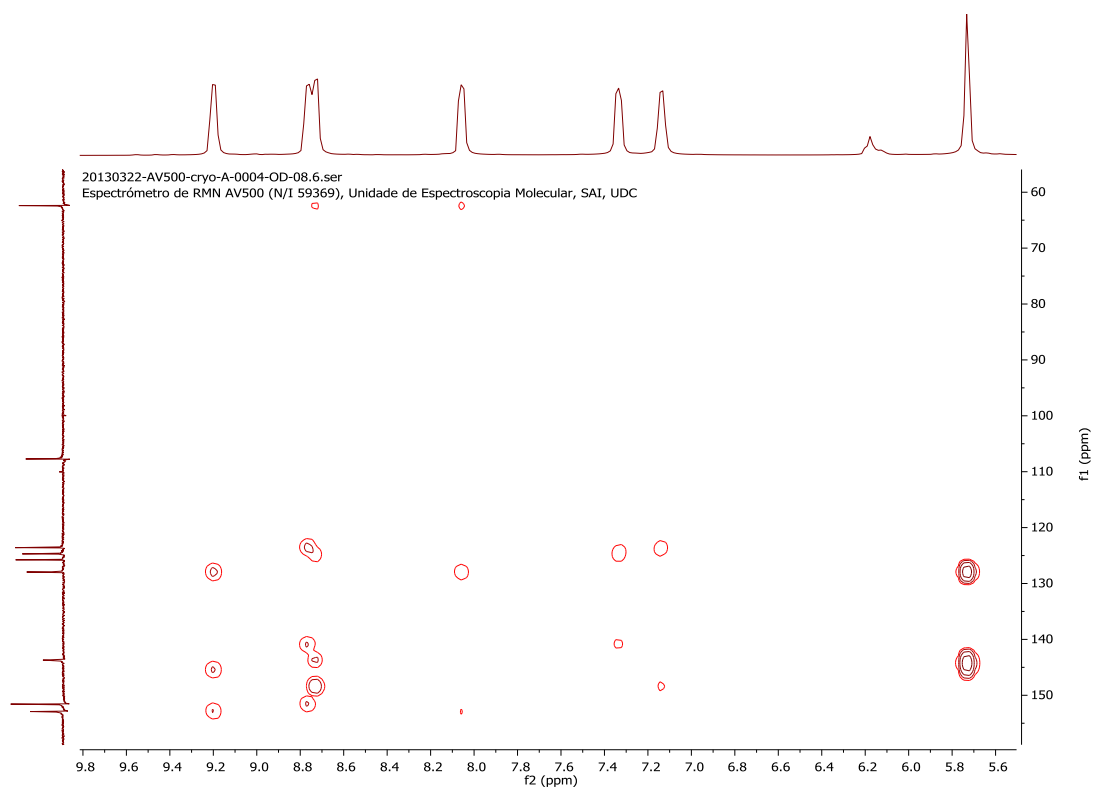
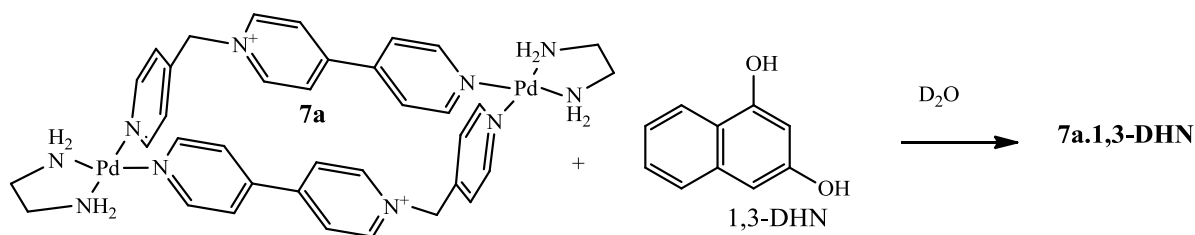


Figura 43: Experimento HMQC del complejo de inclusión **7a·1,5-DHN**.

PARTE EXPERIMENTAL

• COMPLEJO DE INCLUSIÓN CON 1,3-DHN (Esquema 21).



Esquema 21: Complejo de inclusión con 1,3-DHN.

A una disolución de metalociclo **7a** (0,7 ml, 20Mm) en D_2O se adiciona 1,3-DHN (1,13mg) para formar el metalociclo **7a·1,3-DHN**. La disolución resultante presenta color rojo. RMN de ^1H (500 MHz, D_2O) δ : 9,14 (4H, d, $J = 3,12$ Hz); 8,81 (4H, d, $J = 6,1$ Hz); 8,74 (4H, d, $J = 6,6$ Hz); 8,01 (4H, d, $J = 5,1$ Hz); 7,46 (4H, d, $J = 5,1$ Hz); 7,31 (4H, d, $J = 4,4$ Hz); 6,83 (1H, t, $J = 8,2$; 6,8 Hz); 6,43 (1H, t, $J = 6,83$, 6,45 Hz); 5,70 (H, d, $J = 8,1$); 5,57 (H, s); 4,70 (1H, d, $J = 6,40$); 4,27 (1H, s).

RMN- ^{13}C (126 MHz, D_2O): δ 154,06 (C), 152,91 (4xCH), 151,78 (4xCH), 148,90 (C), 145,62 (2xC), 144,00 (4xCH), 141,66 (2xC), 133,55 (2xC), 127,88 (4xCH), 127,12 (CH), 125,71 (CH), 124,86 (4xCH), 123,76 (4xCH), 121,88 (2xC), 119,79 (CH), 117,95 (CH), 99,63 (CH), 98,67 (CH), 46,76 (6xCH $_2$) ppm.

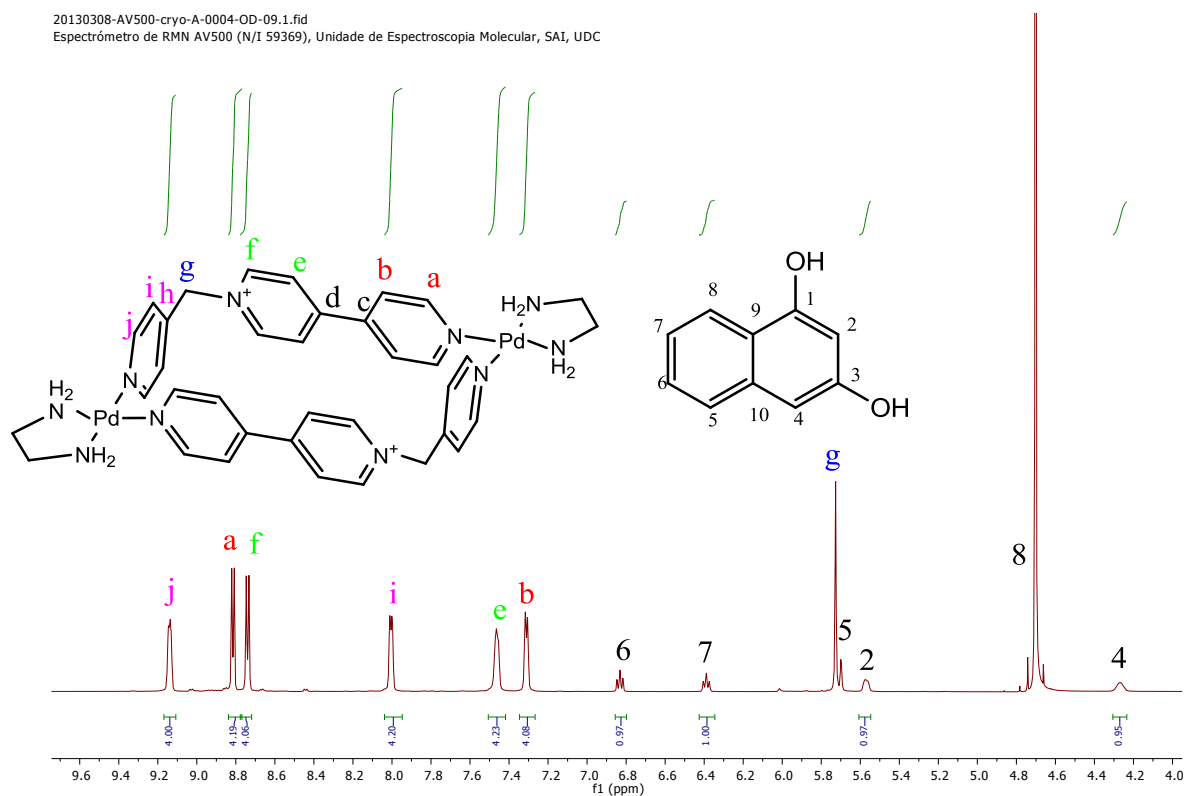


Figura 44 Espectro de RMN del complejo de inclusión **7a·1,3-DHN**.

PARTE EXPERIMENTAL

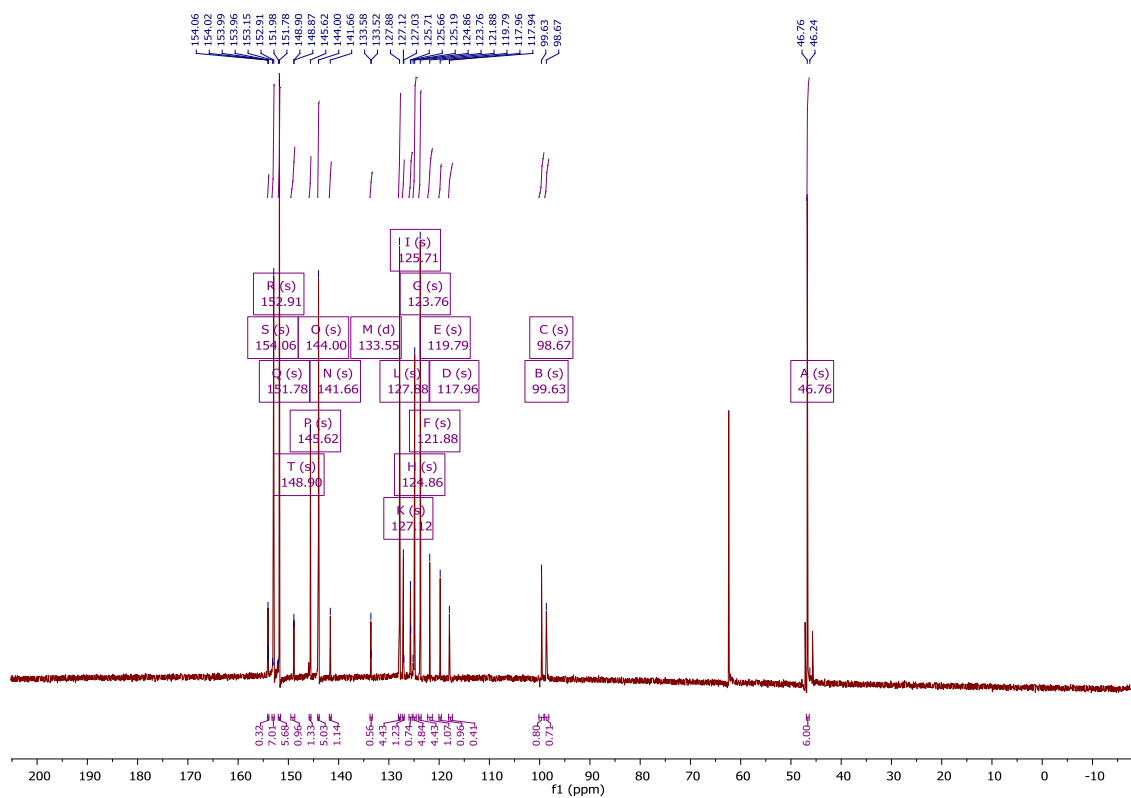


Figura 45: Espectro de ^{13}C procesado.

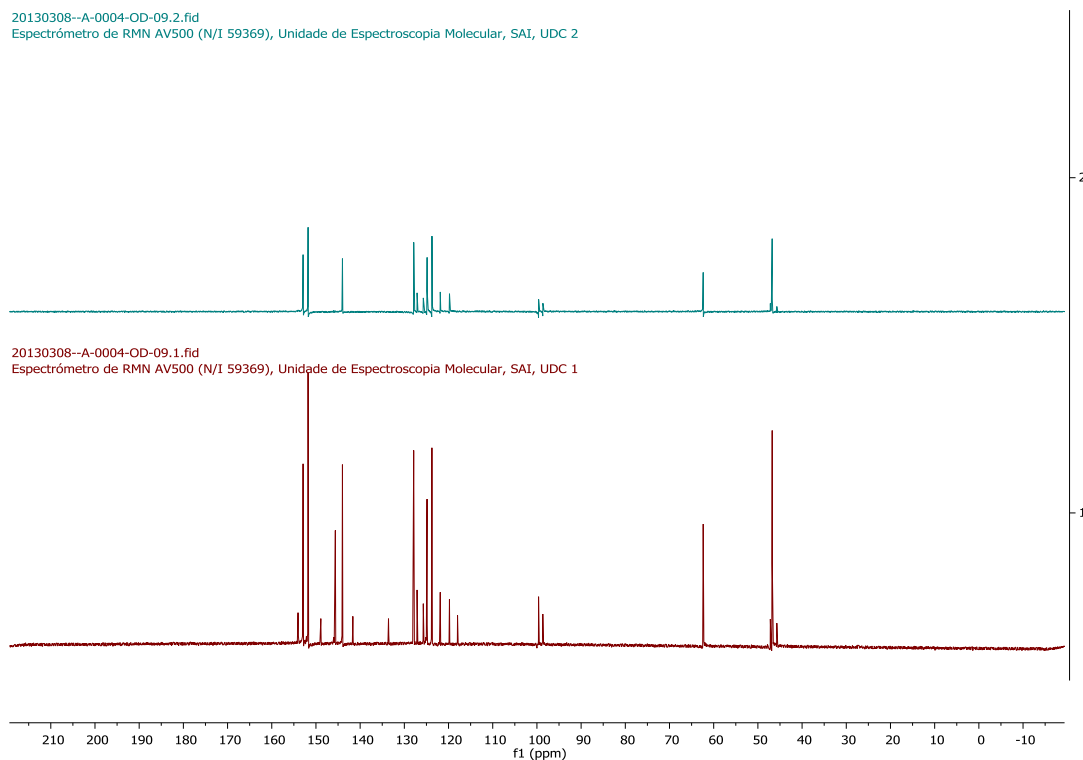


Figura 46: Espectros de RMN de carbono 13 del complejo de inclusión **7a**·**1,3-DHN**.

PARTE EXPERIMENTAL

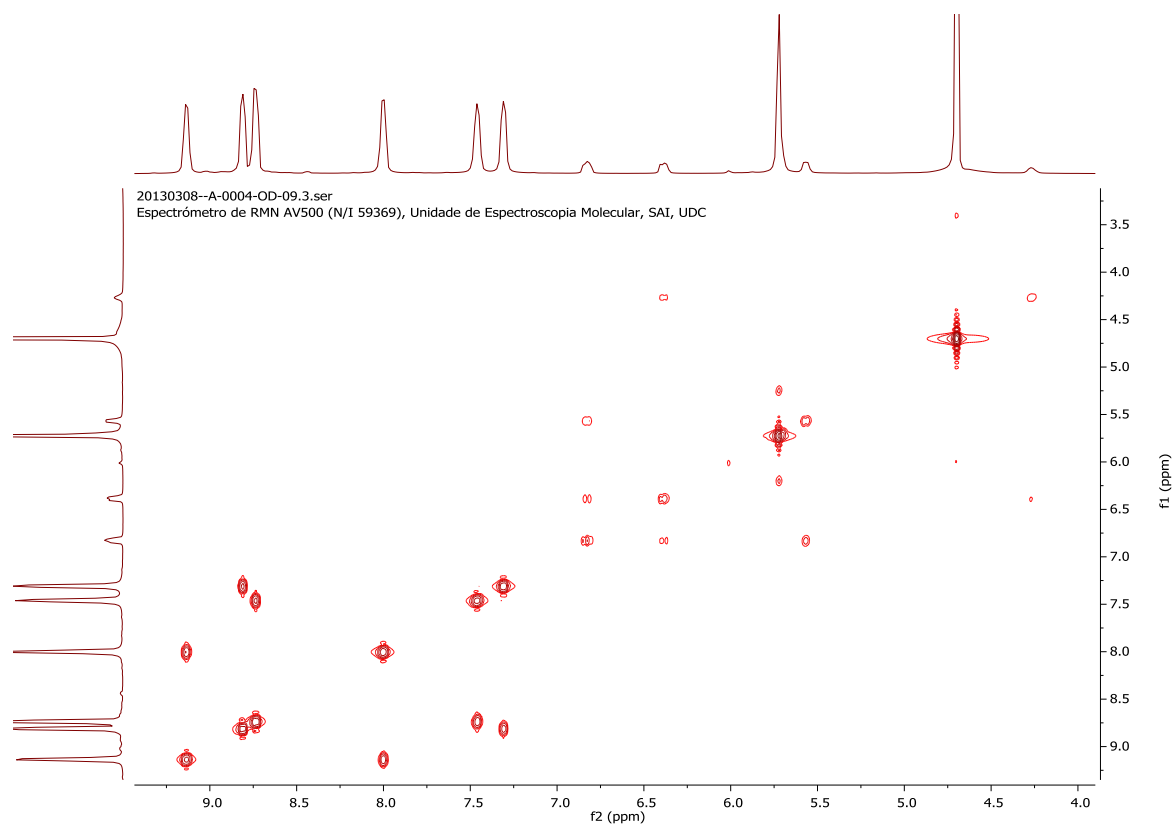


Figura 47: Experimento COSY del complejo de inclusión **7a·1,3-DHN**.

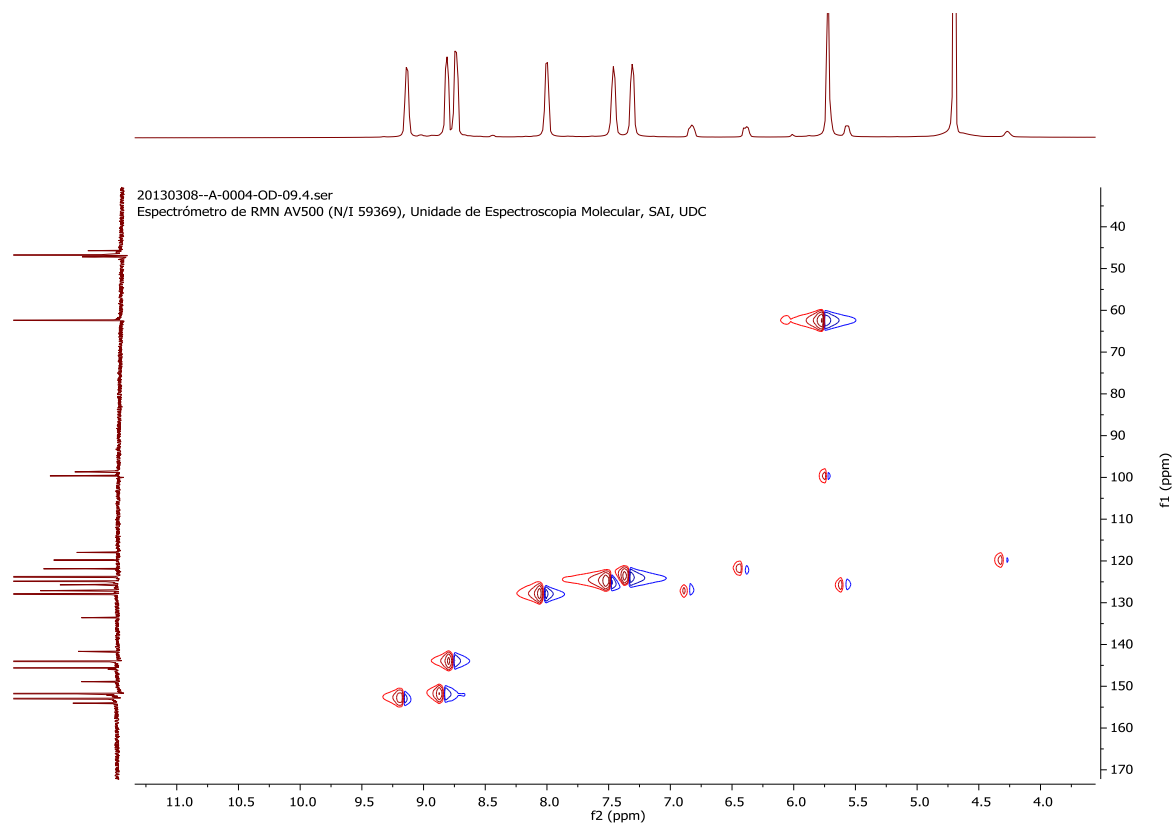


Figura 48: Experimento HSQC del complejo de inclusión **7a·1,3-DHN**.

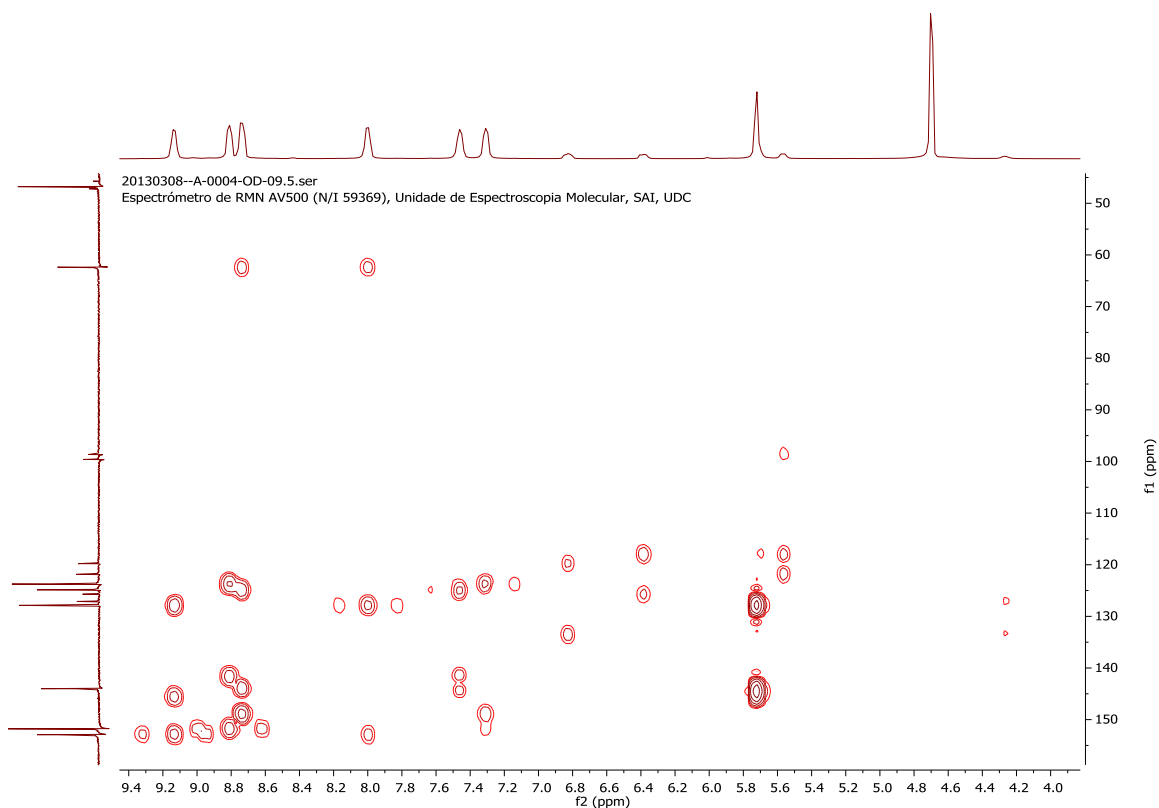
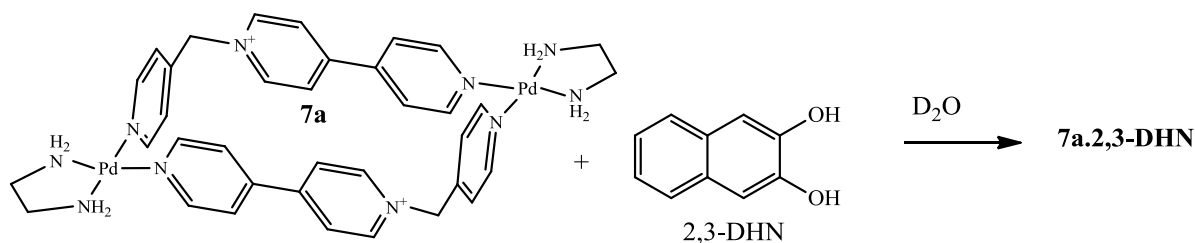


Figura 49: Experimento HMQC del complejo de inclusión **7a·1,3-DHN**.

• COMPLEJO DE INCLUSIÓN CON 2,3-DHN (Esquema 22):



Esquema 22: Complejo de inclusión con 2,3-DHN.

A una disolución de metalociclo **7a** (0,7 ml, 20 Mm) en D_2O se adiciona 2,3-DHN (1,13 mg) para formar el complejo de inclusión **7a·2,3-DHN**. La disolución resultante presenta color anaranjado. RMN de 1H (500 MHz, D_2O) δ : 9,26 (4H, d, $J = 6,7$ Hz); 8,96 (4H, d, $J = 5,8$ Hz); 8,76 (4H, d, $J = 6,2$ Hz); 8,10 (4H, d, $J = 5,4$ Hz); 7,46 (4H, d, $J = 6,3$); 6,74 (1H, d, $J = 4,1$ Hz); 5,79 (4H, d, s); 5,52 (1H, s);

RMN- ^{13}C (126 MHz, D_2O): δ 153,01 (4xCH), 151,88 (4xCH), 148,77 (2xC), 146,02 (2xC), 144,69 (2xC), 144,64 (4xCH), 144,02 (2xC), 142,00 (2xC), 127,79 (2xCH), 127,31 (2xCH), 125,01 (4xCH), 124,97 (4xCH), 123,96 (2xC), 109,13 (4xCH), 46,81 (6xCH $_2$) ppm.

PARTE EXPERIMENTAL

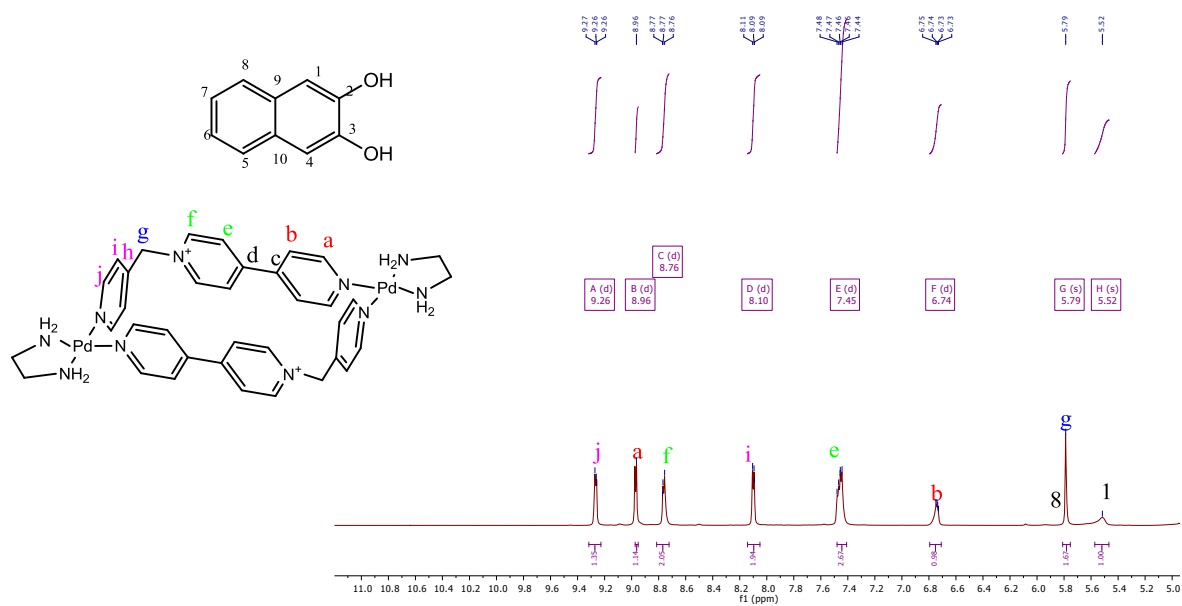


Figura 50: Espectro de ^1H -RMN

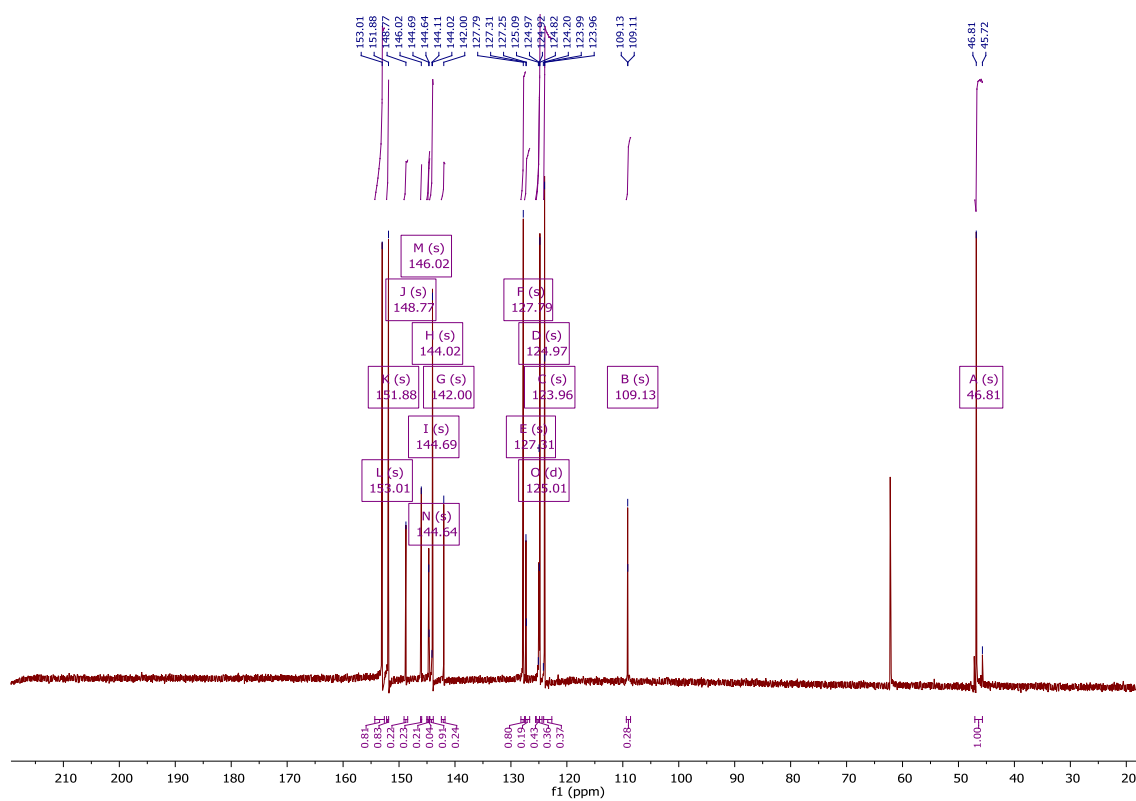


Figura 51: Espectro de ^{13}C

PARTE EXPERIMENTAL

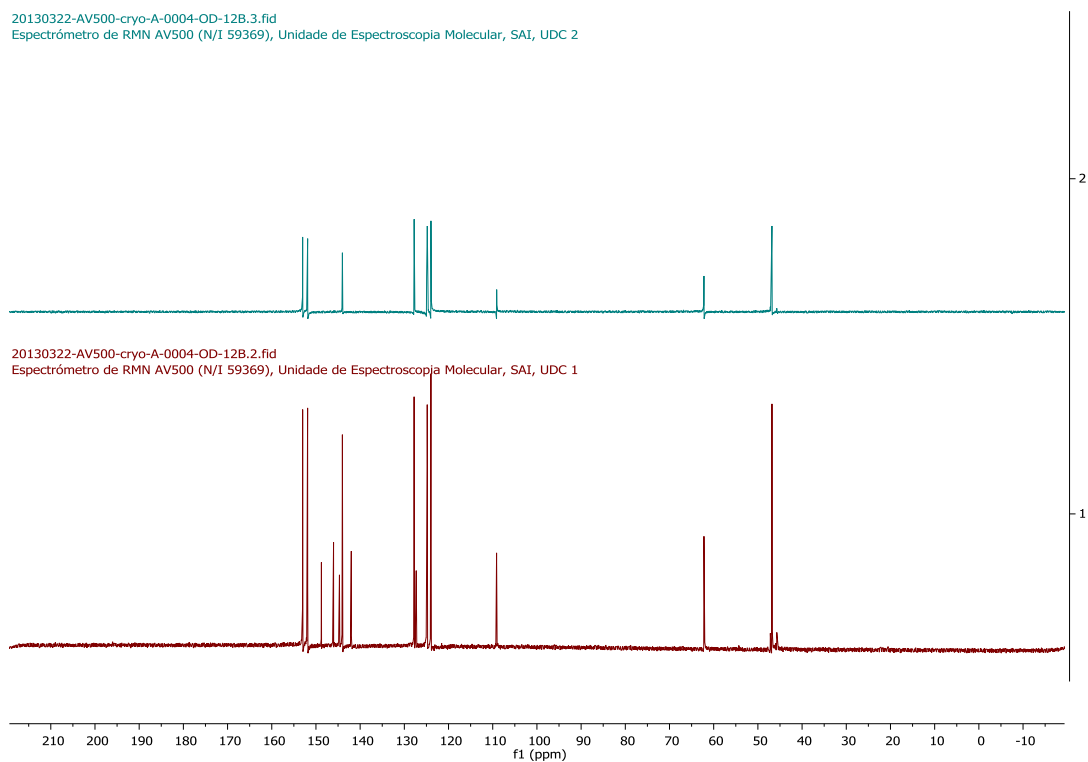


Figura 52: Espectros de RMN de carbono 13 del complejo de inclusión **7a**·**2,3-DHN**.

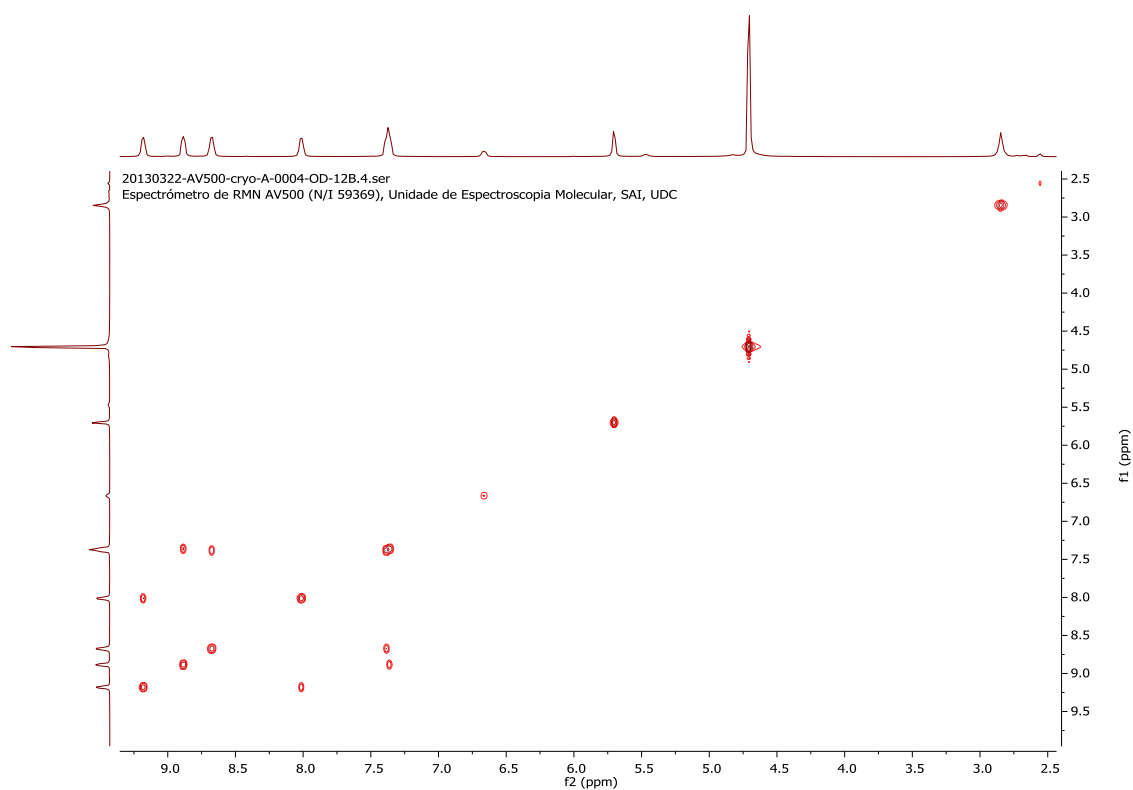


Figura 53: Experimento COSY del complejo de inclusión **7a**·**2,3-DHN**.

PARTE EXPERIMENTAL

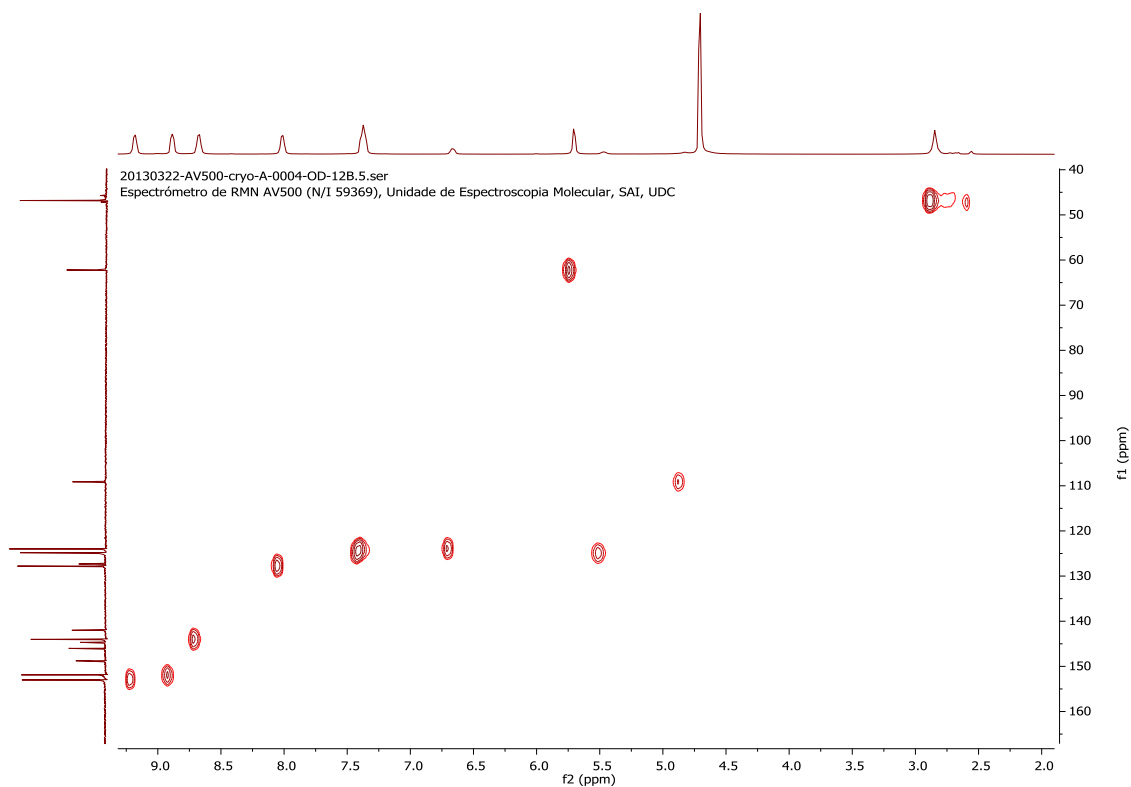


Figura 54: Experimento HSQC para el complejo de inclusión **7a·2,3-DHN**.

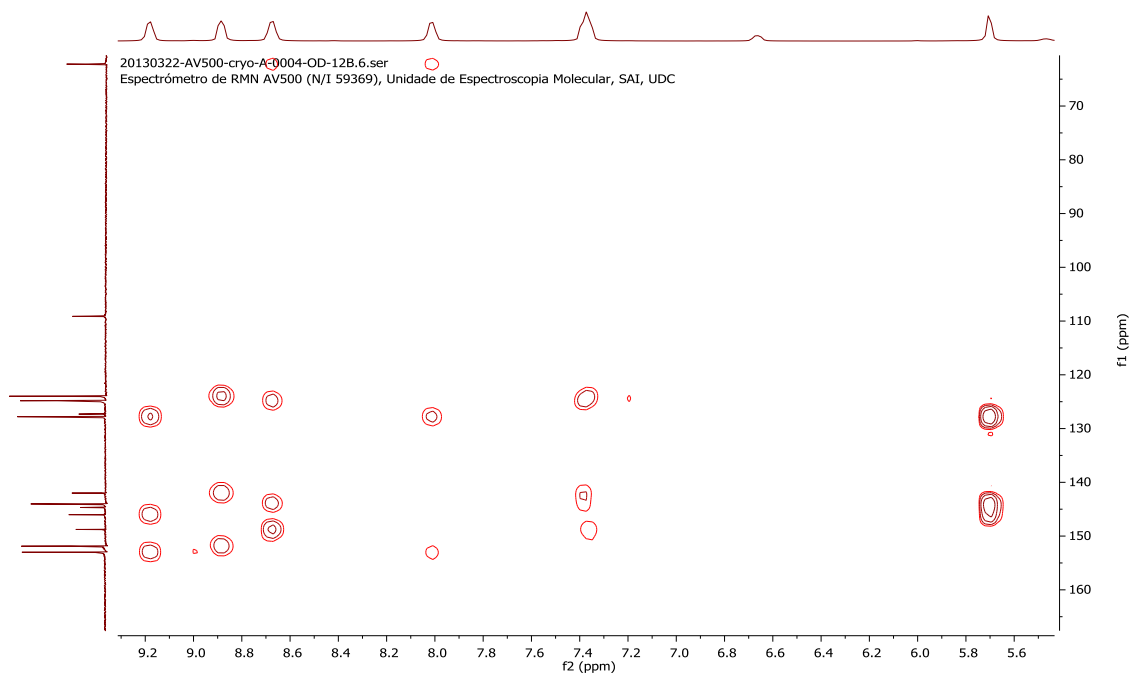


Figura 55: Experimento HMQC del complejo de inclusión **7a·2,3-DHN**

4.2.5 CÁLCULO DE LA CONSTANTE DE ASOCIACIÓN DEL COMPLEJO DE INCLUSIÓN CON 1,3-DHN

4.2.5.1 PREPARACIÓN DE LAS DISOLUCIONES

Para la medida de la banda de transferencia de carga y la determinación de la estequiometría se preparan las siguientes disoluciones del modo indicado:

A una disolución del ligando **5** (12,4 mg, 0,04 mmol) en agua mili-Q (4 ml) se adiciona el complejo de paladio **6** (11,6 mg, 0,04 mmol). El resultado es la formación del metalociclo **7a** con una concentración 5 mM. La disolución presenta color amarillo tenue.

A un vial con 1,3-DHN (3,2 mg, 0,02 mmol) se añade agua mili-Q (4 ml). Se sónica hasta la completa disolución obteniendo una disolución roja transparente de concentración 5 mM de sustrato.

Para llevar a cabo la valoración se preparan las otras dos disoluciones del siguiente modo:

A un vial se adicionan el ligando **5** (1,6 mg, 0,005 mmol), agua mili-Q (5 ml) y el complejo de paladio **6** (1,5 mg, 0,005 mmol), obteniendo como resultado, el metalociclo **7a** en una concentración 1,0 mM. Se toman de esta disolución dos alícuotas de 2,5 ml. A una de dichas alícuotas se añade el sustrato 1,3-DHN (4 mg, 0,025 mmol). El resultado son dos disoluciones, una de metalociclo **7a** de concentración 1,5 mM y otra de concentración 0,5 Mm respecto al metalociclo **7a** y de concentración 10 Mm respecto al sustrato 1,3-DHN. Se preparan las disoluciones a estas concentraciones porque se comprueba que a concentraciones superiores se deja de cumplir la ley de Beer.

4.2.5.2. MEDIDA DE LA BANDA DE TRANSFERENCIA DE CARGA

Para la medida de la banda de transferencia de carga se introducen los siguientes parámetros en el software que controla el espectrofotómetro de ultravioleta-visible:

- Rango de medida: 200-800 nm
- Velocidad de medida: 400 nm/min
- Barrido: 0,2 nm

Se mide la línea base empleando en la cubeta de referencia de cuarzo agua mili-Q (5 ml) y a continuación se realizan las siguientes medidas en la cubeta de cuarzo de 5 ml:

- 1) Medida de la mezcla de una disolución 5 mM de metalociclo **7a** (0,25 ml) y agua mili-Q (0,25 ml).
- 2) Medida de la mezcla de una disolución 5 mM de 1,3-DHN (0,25 ml) y una disolución 5 mM de metalociclo **7a** (0,25 ml)
- 3) Medida de la mezcla de una disolución 5 mM de 1,3-DHN (0,25 ml) y agua mili-Q (0,25 ml)

Realizadas las medidas se localiza la banda de transferencia de carga entre 400 y 550 nm con el máximo en 485 nm.

PARTE EXPERIMENTAL

4.2.5.3 DETERMINACIÓN DE LA ESTEQUIOMETRÍA

Para la determinación de la estequiometría se emplean las disoluciones de metalociclo **7a** y sustrato **1,3-DHN** preparadas (apartado 4.2.5.1 PREPARACIÓN DE LAS DISOLUCIONES). Se introducen en el software que controla el espectrofotómetro los mismos parámetros que en el apartado anterior y se emplea la misma referencia y las mismas cubetas de medida y referencia.

Se hacen a continuación medidas de los siguientes puntos:

PUNTO	X Metalociclo	V(ml) Sustrato	V (ml) metalociclo
1	0,0	0,500	0,000
2	0,1	0,450	0,050
3	0,2	0,400	0,100
4	0,3	0,350	0,150
5	0,4	0,300	0,200
6	0,45	0,275	0,225
7	0,5	0,250	0,250
8	0,55	0,225	0,275
9	0,6	,200	0,300
10	0,7	0,150	0,350
11	0,8	0,100	0,400
12	0,9	0,050	0,450
13	1,0	0,000	0,500

Tabla 1: Medidas realizadas para la determinación de la estequiometría del complejo de inclusión **7a·1,3-DHN**.

Se representa la absorbancia de cada punto a los 485 nm frente a la fracción molar de metalociclo. Se registra el valor máximo a la fracción molar de metalociclo 0,5 por lo que se concluye experimentalmente que la estequiometría es 1:1.

4.2.5.4 VALORACIÓN

Se emplean las mismas cubetas, la misma referencia y los mismos parámetros que en los casos anteriores. Las disoluciones son las indicadas para la valoración en el apartado: “4.2.5.1 PREPARACIÓN DE LAS DISOLUCIONES.”

Se realizan las medidas de los siguientes puntos:

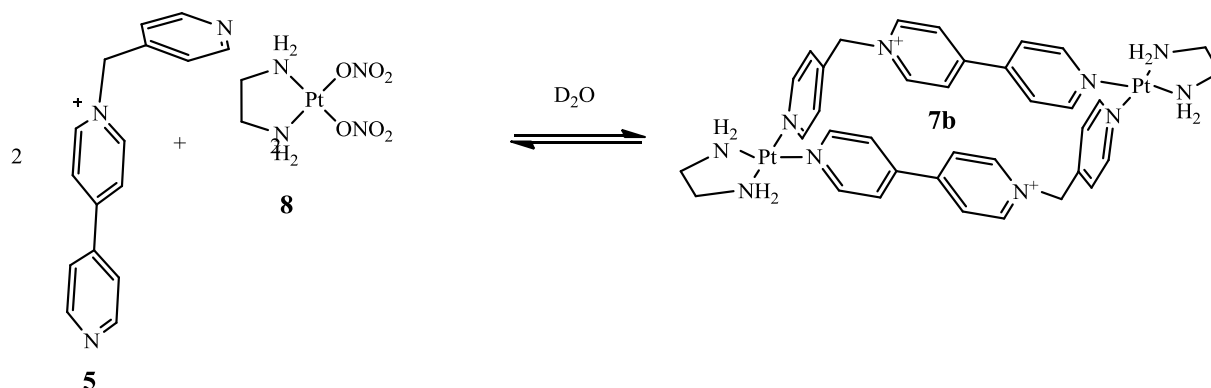
PARTE EXPERIMENTAL

PUNTOS	V(μ l) disolución metalociclo 7a+1,3-DHN	V(ml) disolución metalociclo
1	0	2,0
2	10	2,0
3	20	2,0
4	30	2,0
5	40	2,0
6	50	2,0
7	60	2,0
8	70	2,0
9	80	2,0
10	90	2,0
11	100	2,0
12	120	2,0
13	140	2,0
14	160	2,0
15	180	2,0
16	200	2,0
17	220	2,0
18	240	2,0
19	260	2,0
20	280	2,0
21	300	2,0
22	350	2,0
23	400	2,0
24	450	2,0
25	500	2,0
26	550	2,0
27	600	2,0
28	700	2,0
29	800	2,0
30	900	2,0
31	1000	2,0
32	1100	2,0
33	1200	2,0
34	1300	2,0
35	1400	2,0
36	1500	2,0
37	1600	2,0
38	1700	2,0
39	1800	2,0
40	1900	2,0

Tabla 2: Medidas realizadas en el espectrofotómetro de radiación UV-VIS para la determinación de la constante de asociación del complejo de inclusión del metalociclo **7a** con el sustrato **1,3-DHN**.

PARTE EXPERIMENTAL

4.2.5 AUTOENSAMBLAJE CON Pt(II) (Esquema 23)



Esquema 23: Autoensamblaje con Pt(II)

A una disolución del ligando **5** (3,7 mg, 1,20 mmol) en D_2O (6 ml) se adiciona el complejo **8** (4,5 mg, 1,20 mmol). El vial se lleva al microondas y se somete a 150° . Tras transcurrir 4 horas se retira del horno microondas y se concentra en el rotavapor a sequedad. El espectro resultante muestra impurezas por lo que se decide realizar un cambio de contraión adicionando hexafluoruro potásico. A continuación se filtra y el precipitado se lava con agua mili-Q (2 ml). El metalociclo con hexafluoruro como contraión se disuelve en acetonitrilo y se concentra a sequedad. *RMN de 1H* (500 MHz, CD_3CN) δ : 8,84 (4H, d, $J = 6,9$ Hz); 8,82 (4H, d, $J = 7,0$ Hz); 8,72 (4H, d, $J = 6,8$ Hz); 8,21 (4H, d, $J = 7$ Hz); 7,82 (4H, d, $J = 6,8$ Hz); 7,62 (4H, d, $J = 6,9$ Hz); 5,81 (4H, s).

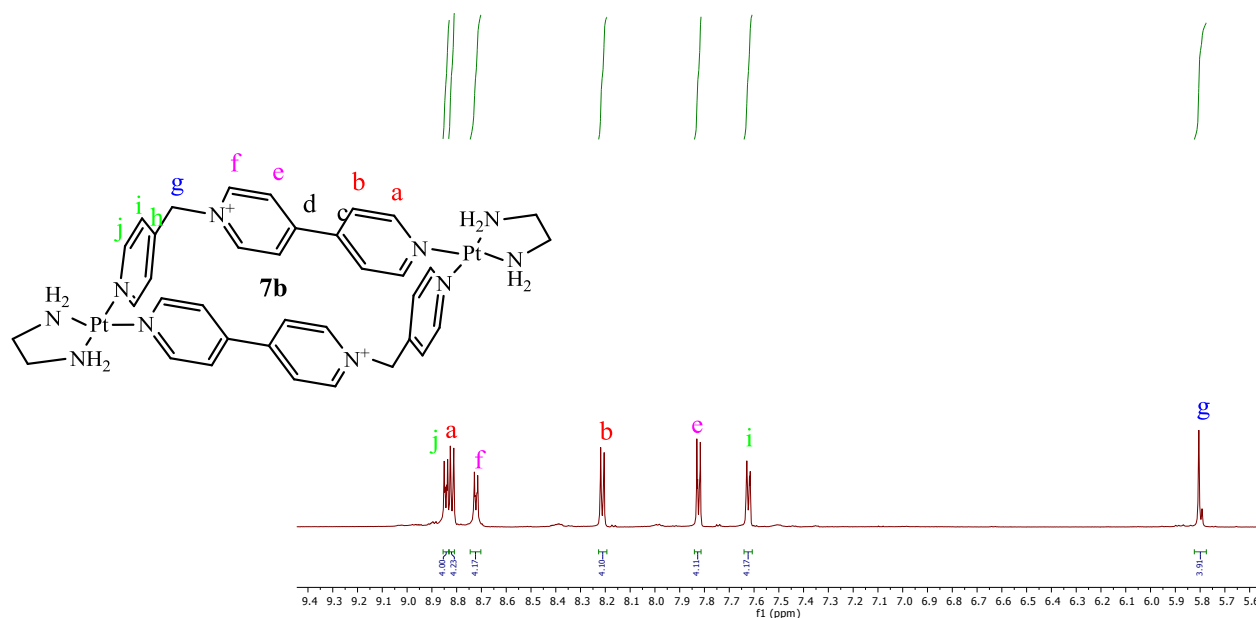
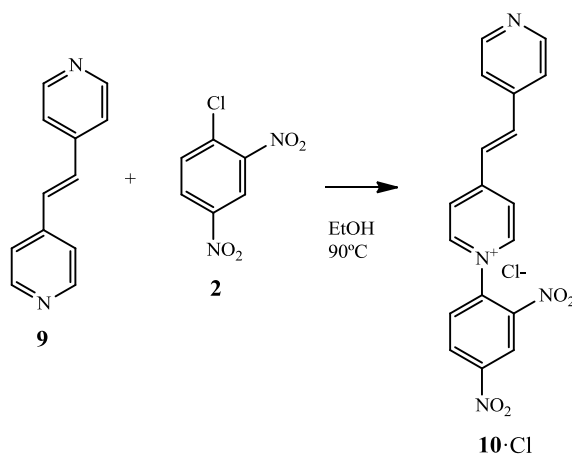


Figura 56: Autoensamblaje del metalociclo **7b**.

4.3 SÍNTESIS DEL METALOCICLO 13 Y FORMACIÓN DE LOS COMPLEJOS DE INCLUSIÓN.

4.3.1 RUTA SINTÉTICA A

4.3.1.1 FORMACIÓN DE LA SAL (Esquema 24)



Esquema 24: Formación de la sal **10·Cl**.

Una disolución de transetilen-4,4'-bipiridina (0,71 g, 3,9 mmol) y 1-cloro-2,4-dinitrobenceno (0,79g, 3,9mmol) en EtOH (50 ml) se calienta a ebullición durante 72 horas. Tras enfriar a temperatura ambiente se adiciona éter (100 ml) y se pone a agitar 15 minutos. El precipitado negro formado se filtra y se lava con CH₃CN y éter dietílico para obtener la sal **10·Cl** (0,86g, 58%) que se puede utilizar en la siguiente etapa sin necesidad de purificaciones adicionales. *RMN de ¹H* (300 MHz, D₂O) δ : 9,30 (1H, d, $J = 2,5$ Hz); 8,94 (2H, d, $J = 6,5$ Hz); 8,85 (1H, dd, $J = 8,7; 2,5$ Hz); 8,56 (2H, d, $J = 4,5$ Hz); 8,32 (2H, d, $J = 6,6$ Hz); 8,17 (1H, d, $J = 8,9$ Hz); 7,89 (1H, s); 7,84 (1H, d, s); 7,71 (2H, d, $J = 6,3$ Hz); 7,64 (2H, d, $J = 4,6$ Hz);

EMAR (IE): m/z calculado para C₁₈H₁₃N₄O₄⁺ 349.0932; encontrado 349.0908.

PARTE EXPERIMENTAL

20130222-AV300-A-0004-OD-03.1.fid
Espectrómetro de RMN AV300 (N/I 36425), Unidad de Espectroscopia Molecular, SAI, UDC

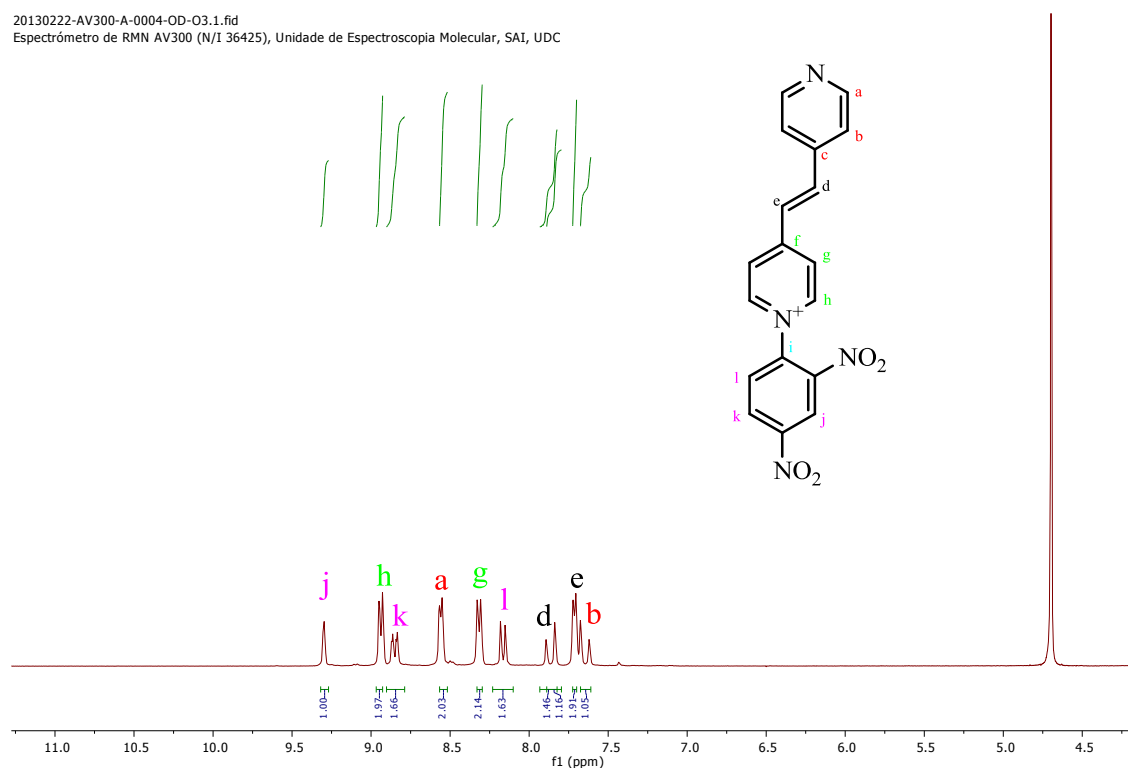


Figura 57: Espectro de RMN de la sal 10.

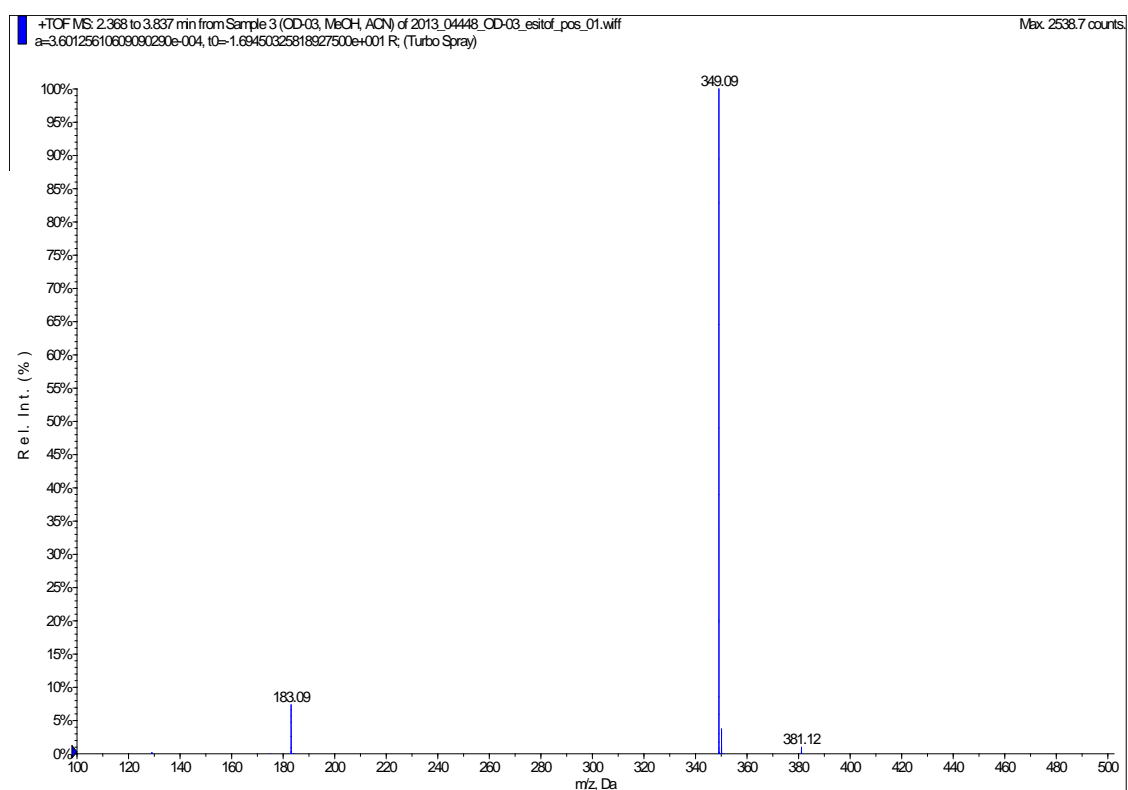
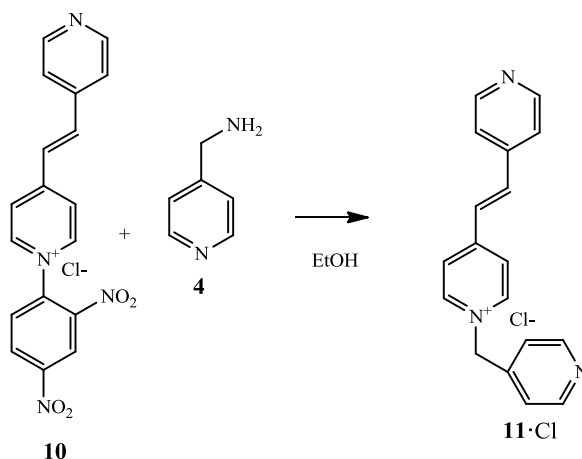


Figura 58: Espectro de masas de la sal 10.

PARTE EXPERIMENTAL

4.3.1.2 FORMACIÓN DEL LIGANDO 11·Cl (Esquema 25)



Esquema 25: Formación del ligando 11·Cl.

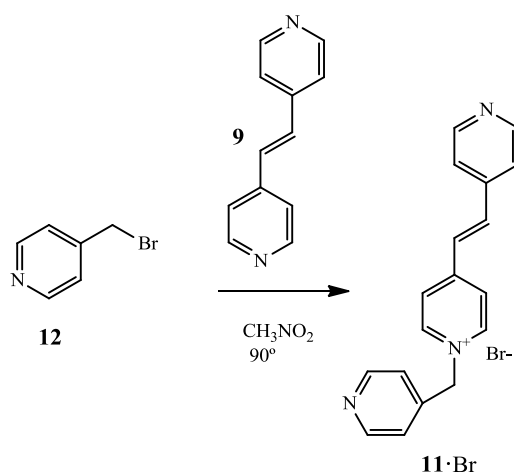
A una disolución de la sal **10** (0,30 mg, 0,78 mmol) en etanol (20 ml) se adiciona el compuesto **4** (0,18 ml, 1,17 mmol) y se agita durante 15 minutos a temperatura ambiente.

A continuación se concentra la disolución en el rotavapor hasta sequedad obteniendo un sólido de color negro pegajoso. El sólido formado se disuelve en agua mili-Q (40 ml) y se lava con acetato de etilo (20 ml). Se añade un exceso de KPF_6 (2 espátulas) a la fase acuosa hasta que no se observa la aparición de más precipitado. El sólido de color naranja se filtra y se lava con agua mili-Q para obtener el ligando **11·Cl** (0,25 g, 65%).

A una suspensión del ligando **11·PF₆** (0,79 g) en H_2O -mili Q (30 ml) se adiciona AmberliteTMGG-400 (0,50 g) y se agita durante 48 horas. La resina se elimina mediante filtración y el filtrado se concentra a sequedad obteniendo el ligando **11·Cl**. Al mandar el RMN del ligando **11** se comprueba que se ha estropeado. Se repiten las operaciones indicadas en dos ocasiones más pero en ambas el ligando se vuelve a estropear en esta etapa. Por ello se decide recurrir a otra ruta sintética.

4.3.2 RUTA SINTÉTICA B

4.3.2.1 FORMACIÓN DEL LIGANDO 11·Br. (Esquema 26)



Esquema 26: Formación del ligando 11·Br.

Por un lado una disolución de transtilen-4,4'-bipiridina (0,50 g, 2,7 mmol) en CH_3NO_2 (20 ml) se calienta a ebullición

Por otro lado se adicionan 2 lentejas de sodio a una disolución de bromometilpiridina (0,57g, 3,29 mmol) en agua mili-Q (15 ml). A continuación se transfiere a un embudo de decantación y se extrae con nitrometano (3x10 ml) obteniendo como resultado una disolución orgánica de color rojo.

Se adiciona la disolución de bromometilpiridina lentamente a la disolución del compuesto en nitrometano a ebullición. La disolución resultante de color negro se mantiene a ebullición durante 24 horas.

Tras enfriar a temperatura ambiente se concentra en el rotavapor obteniendo un sólido de color marrón. En el espectro de RMN de protón se observan impurezas. Se decide purificar mediante cromatografía en columna a presión (Eluyente: Mixtura magic³¹ y revelador: radiación UV-253 nm)

Una vez columnado el ligando 11·Br y puro se adiciona hexafluoruro potásico (2 espátulas), se filtra a vacío y el precipitado obtenido se lava con agua mili-Q (40ml). De este modo se obtiene como un sólido marrón el ligando 11·PF₆ (0,19 g, 30%) *RMN de ¹H (500 MHz, CD₃CN)* δ : 8,71 (2H, d, $J = 4,5$ Hz); 8,68 (2H, d, $J = 6,1$ Hz); 8,66 (2H, d, $J = 7,2$ Hz); 8,16 (2H, d, $J = 6,9$ Hz); 7,82 (1H, s); 7,79 (1H, d, s); 7,62 (2H, d, $J = 6,1$ Hz); 7,32 (2H, d, $J = 6,2$ Hz); 5,71 (2H, s)

A una suspensión del ligando 11·PF₆ en agua mili-Q (30ml) se adiciona amberlita (0,505 g). La disolución resultante de color marrón oscuro se deja agitando 48 horas. Se ha producido el cambio de contraión obteniendo el ligando 11·Cl. (0,11 g, 78%).

A una disolución del ligando 11·Cl (110 mg en agua mili-Q (3 ml) se adiciona nitrato de plata (59 mg, 0,35 mmol), se tapa con papel de aluminio y se mantiene en agitación durante 4 horas. A continuación se concentra obteniendo el ligando 11·NO₃. (98 mg, 89%)

El rendimiento global es del 10%.

³¹ Composición de la "mixture magic": 600 ml de acetonitrilo, 150 ml de agua, 50 ml de etanol, 5 g de cloruro sódico

PARTE EXPERIMENTAL

20130503-AV500-cryo-A-0004-OD-23PF6.1.fid
Espectrómetro de RMN AV500 (N/I 59369), Unidade de Espectroscopia Molecular, SAI, UDC

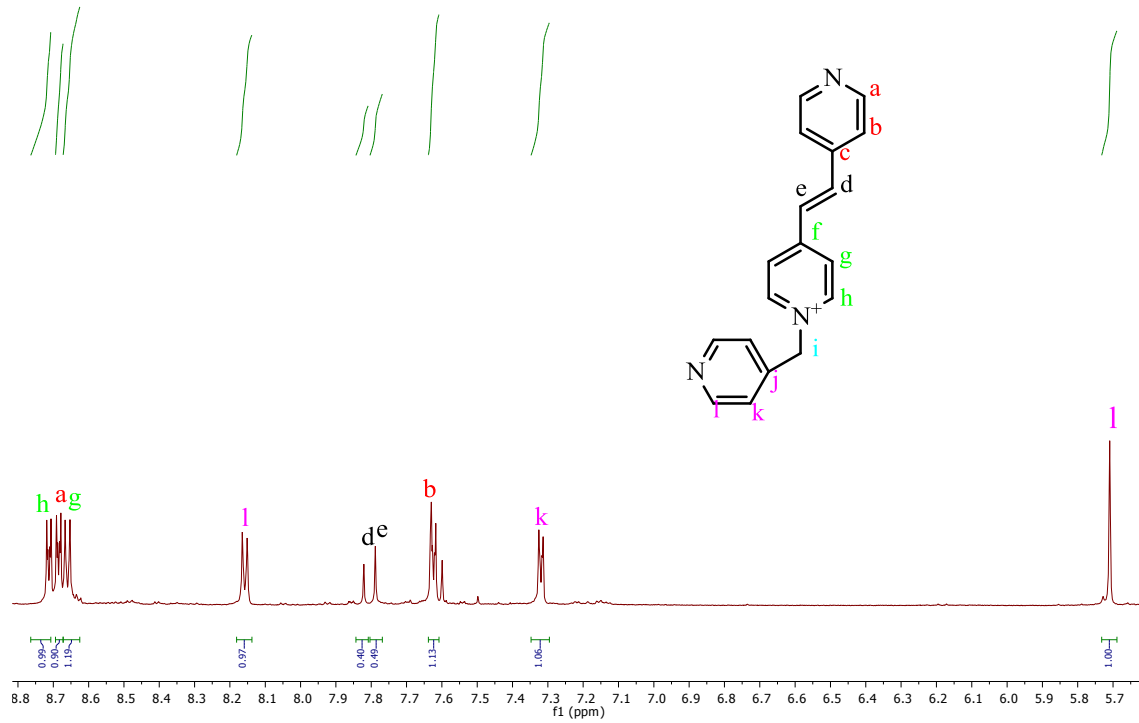
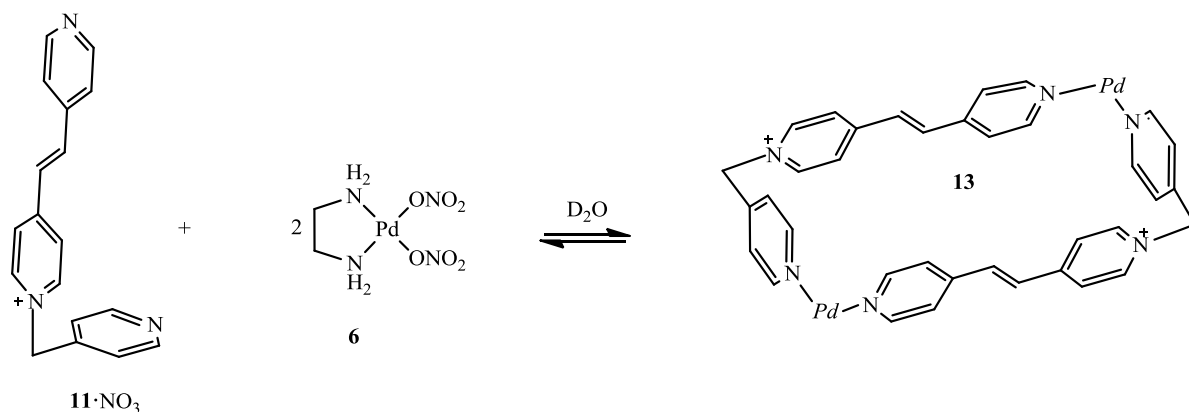


Figura 59: Espectro de resonancia magnética nuclear del ligando 11·PF₆

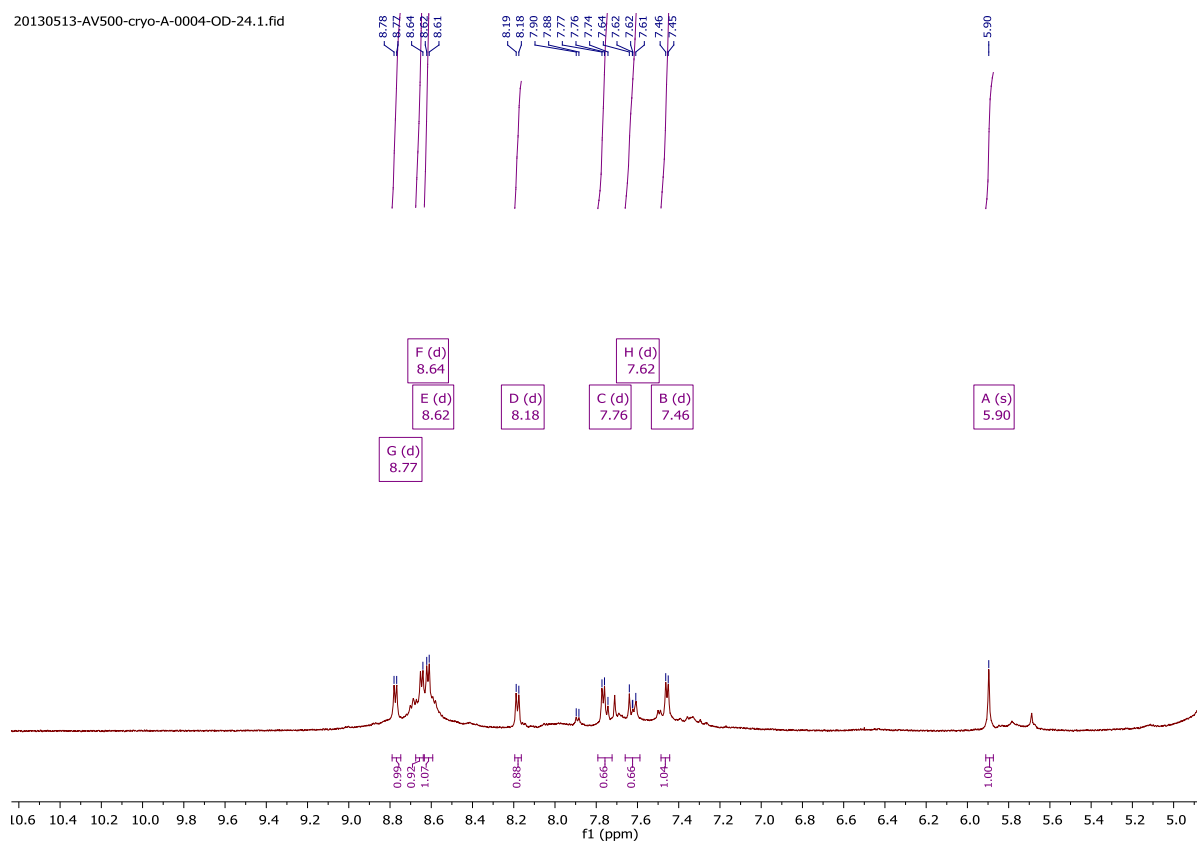
PARTE EXPERIMENTAL

4.3.2.2 ENSAMBLAJE CON Pd(II)



Esquema 27: Autoensamblaje del ligando **13**.

A una disolución del ligando **11·NO₃** (31,4 mg, 101 μ mol) en D₂O (5 ml) se adiciona el complejo **6** (29,1 mg, 101 μ mol) obteniendo el metalociclo **13** impuro en una concentración 20Mm. Las impurezas y el solapamiento de señales dificulta su análisis y la posible formación de complejos de inclusión.



5. CONCLUSIONES

CONCLUSIONES

En cuanto al trabajo desarrollado en el proyecto:

- a) Se preparan ligandos derivados de la *N*-monoalquil-4,4'-bipiridina y de la *N*-monoalquili-transetilen-4,4'-bipiridina.
- b) Se preparan mediante autoensamblaje dos metalociclos con tamaño y características electrónicas adecuadas para actuar como receptores de compuestos aromáticos π -excedentes. En el autoensamblaje se han empleado complejos de Pd(II) y Pt(II) planocuadrados y ligandos con nitrato como contraión; lo cual les confiere una solubilidad adecuada para que el autoensamblaje pueda tener lugar en agua. Los ligandos y metalociclos preparados se estudiaron mediante resonancia magnética nuclear.
- c) Se preparan complejos de inclusión con el metalociclo **7a** sintetizado empleando como moléculas huésped naftalenos difuncionalizados. Se han estudiado mediante medidas en el espectrofotómetro de radiación UV-VIS. La estequiometría de los complejos de inclusión estudiados resulta en todos los casos 1:1. Se determinó el valor de la constante de asociación de uno de los complejos de inclusión formados con el metalociclo **7** mediante medidas en el UV-VIS. Los complejos de inclusión se estudiaron mediante resonancia magnética nuclear mono y bidimensional y se propusieron diferentes modos de inserción en el metalociclo.

En cuanto a las competencias adquiridas en la realización del proyecto:

1. Manejo de los programas de elucidación estructural, y capacidad de interpretación de los espectros de resonancia magnética nuclear mono y bidimensional.
2. Manejo de las hojas de cálculo (Excel y origin) y hojas de texto (Word).
3. Manejo del espectrómetro Perkin Elmer Lambda 900 empleado para realizar medidas de radiación UV-VIS.
4. Capacidad de realizar búsquedas bibliográficas y publicaciones científicas.
5. Ampliación de los conocimientos a cerca de las interacciones intermoleculares y adquisición de conocimientos acerca de la química supramolecular y la investigación realizada en el grupo de investigación QOSBIOS.
6. Aprendizaje de técnicas avanzadas de síntesis en el laboratorio.

CONCLUSIONS

About the work developed during the project:

- a) We set up the ligands derived from *N*-monoalkyl-4, 4'-bipyridine and from *N*-monoalkyl transetilen-4, 4'-bipyridine.
- b) Got ready through autoensamblaje two metallocycles with the shape and electronic features conveniently to act as receptors of π -over aromatic compounds. On the autoensamblaje they were used Pd(II) and Pt(II) complexes planocuatros and ligands with nitrate like contraión; which gives it a proper solubility in order to the self-assembly to occur in the water. The ligands and metallocycles prepared were studied by the magnetic nuclear resonance.
- c) We get ready inclusion complexes with synthesized metallocycle **7a** using as guest molecules difunctionalized naphthalenes. They were studied through measurements in the UV-VIS radiationspectrophotometer. The stoichiometry of some of the inclusion complexes formed as a result in the cases 1:1. It was determined the value of the association constant of one of the inclusion complexes formed with the metallocycle **7a** through measurements in the UV-VIS. The inclusion complexes were studied by nuclear magnetic resonance and they were proposed different ways of the metallocycle's insertion.

About the skills acquired during the realization of the project:

1. Management of structural elucidation programs, and the interpretation skills of spectrums of magnetic nuclear resonance
2. Management of Calculus sheets (Excel y origin) and essay papers (Word).
3. Management of the spectrophotometer Perkin Elmer Lambda 900 used to perform measurements of UV-VIS radiation.
4. Capability to do bibliographic researches and scientific publications.
5. Extension of the knowledge about intermolecular interactions and acquisition knowledge about supramolecular chemistry and the investigation performed in the investigation group.
6. Learning of advanced techniques of synthesis in the lab.

CONCLUSIÓNS

En canto ao traballo realizado neste proxecto:

- a) Prepáranse ligandos derivados da *N*-monoalquil-4,4'-bipiridina e da *N*-monoalquili-transetilen-4,4'-bipiridina.
- b) Prepáranse mediante autoensamblaxe dous metalociclos con tamaño e características electrónicas adecuadas para actuar como receptores de compostos aromáticos π -excedentes. No autoensamblaxe empregáronse complexos de Pd(II) y Pt(II) planocadrados e ligandos con nitrato como contraión; o cal lles confire unha solubilidade adecuada para que o autoensamblaxe poda ter lugar en auga. Os ligandos e metalociclos preparados estudáronse mediante resonancia magnética nuclear.
- c) Prepáranse complexos de inclusión co metalociclo **7a** sintetizado empregando como moléculas hóspede naftalenos difuncionalizados. Estúdanse mediante medidas no espectrómetro de radiación UV-VIS a estequiometría dalgúns dos complexos de inclusión formados resultando en todos os casos 1:1. Os complexos de inclusión caracterizáronse mediante resonancia magnética nuclear mono e bidimensional e propuxéronse diferentes modos de inserción no metalociclo.

En canto as competencias adquiridas na realización do proxecto:

1. Manexo dos programas de elucidación estrutural(Mestrenova), e capacidade de interpretación de espectros de resonancia magnética nuclear mono e bidimensionais.
2. Manexo das follas de cálculo (Excel e origin) e das follas de texto (word).
3. Manexo do espectrómetro Perkin Elmer Lambda 900 empregado para realizar medidas de radiación UV-VIS.
4. Capacidade para realizar búsquedas bibliográficas e publicacións científicas.
5. Ampliación dos coñecementos a acerca das interaccións intermoleculares e adquisición de coñecementos novos a cerca da química supramolecular e as investigación levadas a cabo no grupo de investigación QOSBIOS.
6. Aprendizaxe de técnicas avanzadas de síntese no laboratorio.

