

Máster Universitario en Investigación Química y Química Industrial

Funcionalización de metalociclos ML

[M = Pd(II)/Pt(II)] a través del centro metálico

Functionalization of ML [M = Pd(II)/Pt(II)]

metallacycles through the metal centers

M^a Lucía López Vilas

Directores: Marcos Daniel García Romero

Digna Vázquez García

Lugar de realización del trabajo: Centro de Investigaciones Científicas
Avanzadas (CICA)

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar agradecer a mis tutores, el Dr. Marcos Daniel García y la Dra. Digna Vázquez, por toda su disponibilidad y ayuda a lo largo de este proyecto, así como por su confianza depositada, cariño y su enorme paciencia.

A los miembros del grupo de investigación como al resto de compañeros del CICA y del máster por su ayuda, apoyo y por los momentos vividos durante este año.

Al personal de Servicios de Apoyo á Investigación (SAI), de la Universidad de la Coruña por su ayuda en la realización de espectros de resonancia magnética nuclear y masas.

Por supuesto a toda mi familia por su enorme cariño y apoyo siempre, pero en especial a mis padres que siempre me han ayudado y animado para que yo pudiera lograr mis metas. También a mi abuela Mima por ser una persona maravillosa que siempre ha estado y está cuidándome, apoyándome y sacando la mejor de sus sonrisas.

A mayores quería dedicarle unas palabras a mi abuela María que esté donde esté le mando un beso enorme por enseñarnos que con trabajo, esfuerzo y cariño se puede con todo.

A mi madrina Conchi, una persona muy especial en mi vida porque siempre me ha ayudado con sus consejos, cariño y su confianza depositada en mí. Tú eres la luz de mi vida.

Por último, a ti Luis, decirte que gracias por tu apoyo, tu infinita paciencia, y por estar ahí cuando más lo he necesitado, además de cuidarme y hacerme tan feliz.

A todos ellos muchas gracias.

ABREVIATURAS Y ACRÓNIMOS

g	Gramo
mg	Miligramo
mL	Mililitro
μL	Micro litro
uma	Unidad de masa atómica
mmol	Milimol
T	Temperatura
min	Minutos
h	Horas
m/z	Relación masa-carga
¹³ C-RMN	Resonancia magnética de carbono
¹ H-RMN	Resonancia magnética de protón
³¹ P-RMN	Resonancia magnética de fósforo
COSY	Correlación espectroscópica
HSQC	Heteronuclear Single Quantun Correlation
HMBC	Hereronuclear Multiple Bond Correlation
δ	Desplazamiento
<i>J</i>	Constante de acoplamiento
ppm	Partes por millón
ESI	Electro Spray Ionization
s (¹ H-RMN)	Singlete
d (¹ H-RMN)	Doblete
dd (¹ H-RMN)	Doble doblete

t (¹ H-RMN)	Triplete
m (¹ H-RMN)	Multiplete
DMSO-d ₆	Dimetilsulfóxido deuterado
DEPT	Distortionless enhanced by polarization transfer
Hz	Hertzios
MHz	Mega Hertzios
PR ₃	Fosfina terciaria
vdpp	1,1-bis(difenilfosfino) eteno
Nu	Nucleófilo
t.a.	Temperatura ambiente

ÍNDICE

RESUMEN	1
ABSTRACT	3
INTRODUCCIÓN	5
1.1. QUÍMICA SUPRAMOLECULAR	5
1.2. AUTOENSAMBLAJE SUPRAMOLECULAR.....	5
1.3. AUTOENSAMBLAJE DIRIGIDO POR CENTROS METÁLICOS	7
1.4. ACTIVACIÓN DE FOSFINAS POR COORDINACIÓN A UN CENTRO METÁLICO	11
1.4.1. Reactividad de la 1,1-bis(difenilfosfino)eteno libre	12
1.4.2. Reactividad de la 1,1-bis(difenilfosfino)eteno coordinada.	13
1.4.2.1. Adiciones nucleófilas a la vdpp coordinada a centros metálicos de paladio.	14
1.4.2.2. Adiciones nucleófilas a la vdpp coordinada a centros metálicos de platino.....	15
1.4.2.3. Adiciones nucleófilas a la vdpp coordinada a otros centros metálicos	17
ANTECEDENTES Y OBJETIVOS	19
PARTE EXPERIMENTAL	21
2.1. REACTIVOS Y DISOLVENTES.....	21
2.1.1. Reactivos	21
2.1.2. Disolventes	21
2.2. CONDICIONES GENERALES DE TRABAJO EN EL LABORATORIO.....	21
2.3. SÍNTESIS DE LOS COMPUESTOS.....	22
2.3.1. Síntesis del compuesto precursor a	22
2.3.2. Síntesis de los complejos de adición	23
2.3.2.1. Complejo de adición 1a	23
2.3.2.2. Complejos de adición 2a-5a	24
2.3.3. ESQUEMA	29
DISCUSIÓN Y RESULTADOS.....	31
3.1. DISCUSIÓN DEL PRECURSOR a.....	31
3.2. DISCUSIÓN DE LOS COMPLEJOS DE ADICIÓN	32
3.2.1. Generalidades.....	32
3.2.2. Complejo de adición 1a	34
3.2.3. Complejo de adición 2a	36
3.2.4. Complejo de adición 3a	38
3.2.5. Complejo de adición 4a	39
3.2.6. Complejo de adición 5a	41
3.3. PREPARACIÓN DE LOS METALOCICLOS	43

CONCLUSIONES 45
CONCLUSIONS 47
ANEXOS 49

RESUMEN

En el campo de la Química Supramolecular son pocos los ejemplos que encontramos de metalociclos funcionalizados, los cuales se preparan, por lo general, mediante autoensamblaje dirigido por centros metálicos con ligandos orgánicos portadores de los grupos funcionales deseados.

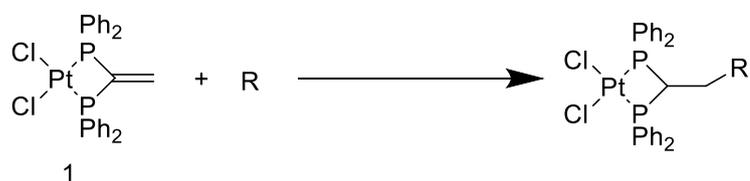
Dentro de este contexto, en el presente trabajo se ha propuesto la preparación de nuevos centros metálicos planocuadrados de Pt(II) funcionalizados, que en el futuro podrán ser incorporados dentro de estructuras metalocíclicas autoensambladas. En concreto, se ha escogido un compuesto de coordinación de Pt(II) que contiene en su estructura la fosfina 1,1-bis(difenilfosfina)eteno (vdpp), de modo que mediante la adición de diferentes sustratos al doble enlace del ligando vddp se funcione el centro metálico.



ABSTRACT

In the field of Supramolecular Chemistry there are only few examples of functionalized metallacycles, which are usually prepared by self-assembly directed by metal centers of organic ligands owning the required functional groups.

In this context, in the present work, it has been proposed the preparation of new functionalized metallic centers, building blocks that would be incorporated in the future to self-assembled metallacyclic structures. Specifically, we have chosen a Pt(II) coordination compound containing in its structure the phosphine 1,1-bis(diphenylphosfine)ethene (vdpp), which would result on the desired functionalized compounds by addition of different substrates to the double bond of the ligand vdpp.



INTRODUCCIÓN

1.1. QUÍMICA SUPRAMOLECULAR

Los orígenes de la Química Supramolecular se remontan a hace más de un siglo, cuando Emil Fisher empezó a estudiar el reconocimiento molecular en biología; sin embargo, no fue hasta principios de los años setenta, cuando comenzó el desarrollo de esta disciplina con los trabajos seminales de C. J. Pedersen y J. M. Lehn, con el descubrimiento de los coronados y criptandos.

En el año 1987, el Dr. Jean-Marie Lehn, principal impulsor de esta disciplina, obtuvo junto a C. J. Pedersen y D. J. Cram el premio Nobel por “*el desarrollo y uso de moléculas con interacciones específicas de estructura de alta selectividad*”. Lehn definió la disciplina como “*la química más allá de la molécula*”,¹ debido a las entidades que resultan de la asociación de dos o más especies químicas unidas mediante fuerzas intermoleculares débiles. A partir de esta definición, surgieron otras descripciones para referirse a esta disciplina, como por ejemplo: “*química de las interacciones intermoleculares*”, “*química del enlace no covalente*” o “*química lego*”, entre otras. Todas estas definiciones, se refieren, directa o indirectamente, a los procesos por los cuales dos o más moléculas interaccionan de modo reversible para formar una entidad superior llamada supramolécula.²

1.2. AUTOENSAMBLAJE SUPRAMOLECULAR³

Dentro de la química supramolecular pueden considerarse dos campos de estudio principales, que serían la química del reconocimiento molecular y la química receptor-sustrato unidos por el concepto del denominado autoensamblaje molecular.

De una forma operativa, el autoensamblaje se puede definir como la asociación espontánea y reversible de moléculas o iones para formar agregados

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

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

³ (a) Gibb, C. L. D.; Gibb, B. C., *Journal of Supramolecular Chemistry*, **2001**, *1*, 39. (b) Tecilla, P.; Dixon, R. P.; Slobodkin, G.; Alavi, D. S.; Waldeck, D. H.; Hamilton, A. D., *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, *112*, 9408.

supramoleculares más complejos, de acuerdo con la información intrínseca contenida en las propias moléculas.

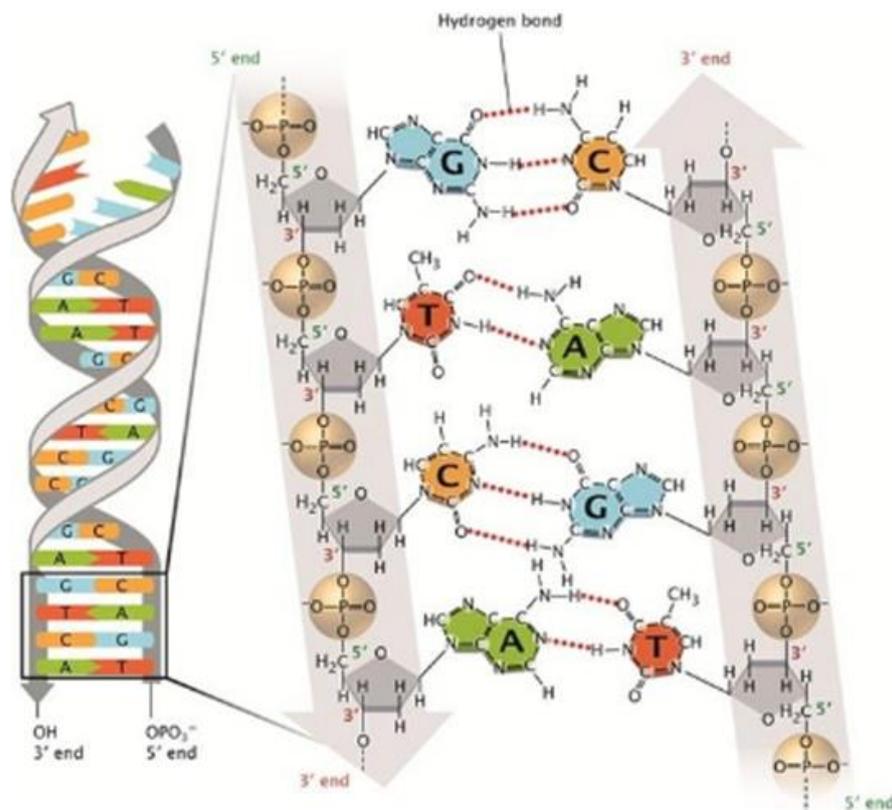


Figura 1. Estructura de la doble hélice del ADN

Este concepto nació a mediados del siglo XX, de la observación de estructuras naturales que hacen uso de este tipo de ensamblaje, como es por ejemplo la doble hélice del ADN (**Figura 1**).⁴

En una definición muy informativa desarrollada por Gibb el autoensamblaje puede definirse como “*la interacción no covalente de dos o más subunidades moleculares para formar un agregado, cuyas nuevas propiedades y estructura están determinadas por la naturaleza y la posición de sus componentes*”.³

Estos procesos de autoensamblaje supramolecular, que como ya hemos comentado son espontáneos y reversibles, conducen a la formación del producto más estable en función de las condiciones de reacción. Por lo tanto, esta herramienta de síntesis resulta muy útil, ya que permite la obtención de estructuras muy

⁴ Klug, W. S.; Cummings, M. R.; Spencer, C.A., *Conceptos de Genética*, Pearson: Madrid, 2006, 285.

complejas, de masas superiores a 1000 uma, lo que es considerado un reto para la química molecular clásica.

El autoensamblaje presenta ventajas muy importantes frente a la química covalente como son:

- La obtención de grandes estructuras usando sólo unas pocas unidades repetidas.
- La corrección de imperfecciones gracias al uso de interacciones relativamente débiles.
- Una mayor eficiencia debido a que los rendimientos en procesos de autoensamblaje son mayores que en las reacciones de síntesis convencional bajo control cinético.

1.3. AUTOENSAMBLAJE DIRIGIDO POR CENTROS METÁLICOS

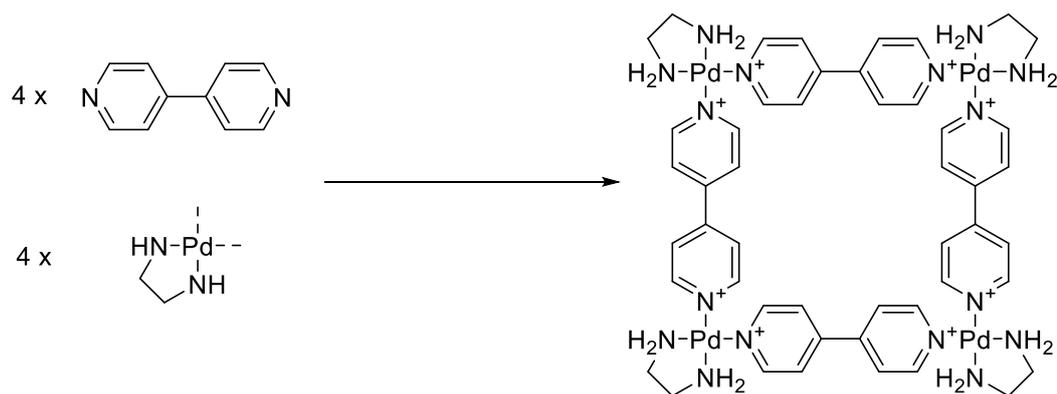
En la década de los 80 y 90 se introduce el uso de metales de transición en la síntesis de estructuras supramoleculares, dando lugar a un nuevo campo de trabajo.⁵

En este contexto, el uso de metales para la formación de autoensamblados permite introducir un factor elevado de direccionalidad metal-ligando, pudiendo obtenerse estructuras de gran tamaño bien definidas.

En particular, una estrategia que ofrece buenos resultados consiste en emplear complejos de Pd(II) y Pt(II), que muestran una marcada preferencia por la geometría de coordinación planocuadrada y ligandos orgánicos rígidos. (**Esquema 1**).⁶ Así, por ejemplo, la estructura supramolecular obtenida por el profesor Fujita (**Esquema 1**), parte de un ligando orgánico como es la 4,4'-bipiridina, y de un complejo plano-cuadrado de Pd(II) con dos posiciones lábiles en *cis*-, donde están situados dos ligandos nitratos, estando las otras dos posiciones *cis*- inertes ocupadas por dos ligandos etilendiamina. Por tanto, en el metalociclo formado, las bipiridinas desplazan a los ligandos nitrato formando una cavidad hidrófoba.

⁵ (a) Ogino, H., *J. Am. Chem. Soc.*, **1981**, *103*, 1303. (b) Dietrich- Buchecker, C.; Sauvage, J. P.; Kintzinger, J. P. *Tetrahedron Lett.*, **1983**, *24*, 5095. (c) Maverick, A. W.; Klavetter, F. E. *Inorg. Chem.*, **1984**, *23*, 4129. (d) Lehn, J.-M.; Rigault, A.; Siegel, J.; Harrowfield, J.; Chevrier, B., *Proc. Natl. Acad. Sci.: U.S.A.* **1987**, *84*, 2565.

⁶ Fujita, M.; Yazaki, J.; Ogura, K., *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, *112*, 5645-5647.



Esquema 1. Primer cuadrado supramolecular sintetizado por Fujita en los años 90⁶

El uso de estos centros metálicos de paladio (II) y platino (II) con ligandos orgánicos nitrogenados, como por ejemplo la 4,4'-bipiridina o derivados, ha sido de gran interés para la síntesis de metalociclos, debido, por un lado, a la amplia diversidad estructural de estos ligandos y derivados, y por otro lado, a la labilidad del enlace de coordinación mediante la modificación de las condiciones de reacción.

La introducción de metales de transición a estructuras de tipo ciclofano da lugar a metalociclos que poseen diversas características únicas:⁷

- La geometría específica de las esferas de coordinación de metales de transición, permite controlar la geometría de la molécula (**Figura 2**). Si se emplean complejos plano-cuadrados u octaédricos como vértices de las estructuras, permite ángulos de 90° que la química del carbono, o cualquier otro elemento del bloque p, no permite.

⁷ Stricklen, P. M.; Volcko, E. J.; Verkade, J. G., *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 2494-2495.

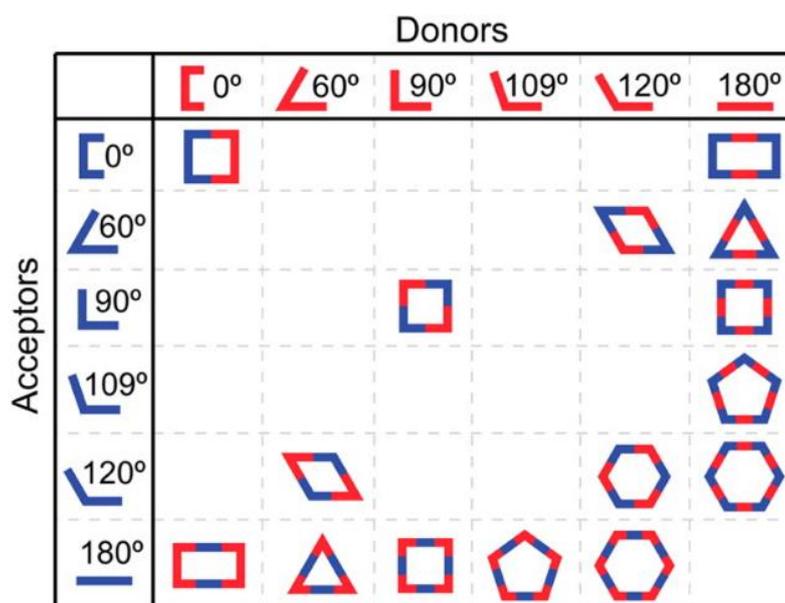


Figura 2. Representación de autoensamblaje dirigido por centros metálicos para la construcción de estructuras 2D a partir de complejos metálicos (azul) y ligandos bidentados (rojo).⁸

- Presentan una elevada fortaleza de enlace desde el punto de vista termodinámico pero, sin embargo, presenta distintos grados de labilidad cinética según el tipo de enlace metal-ligando. Por consiguiente, los metalociclos formados son rígidos, lo que provoca una elevada pre-organización y supone una mayor estabilidad del complejo.
- Dependiendo del centro metálico empleado, el metalociclo podrá presentar unas propiedades determinadas (magnéticas, redox, etc...).

En los últimos años, algunas líneas de investigación se han centrado en el autoensamblaje de centros metálicos de Pd(II) y Pt(II) y ligandos con funcionalización diversa, de modo que se obtienen metalociclos funcionalizados a través del ligando orgánico (**Figura 3**).

⁸ (a) Chakrabarty, R.; Mukherjee, P. S.; Stang, P. J., *Chem. Rev.*, **2011**, *111*, 6810. (b) Bunzen, J.; Iwasa, J.; Bonakdarzadeh, P.; Numata, E.; Rissanen, K.; Sato, S.; Fujita, M., *Angew. Chem., Int. Ed.* **2012**, *51*, 3161.

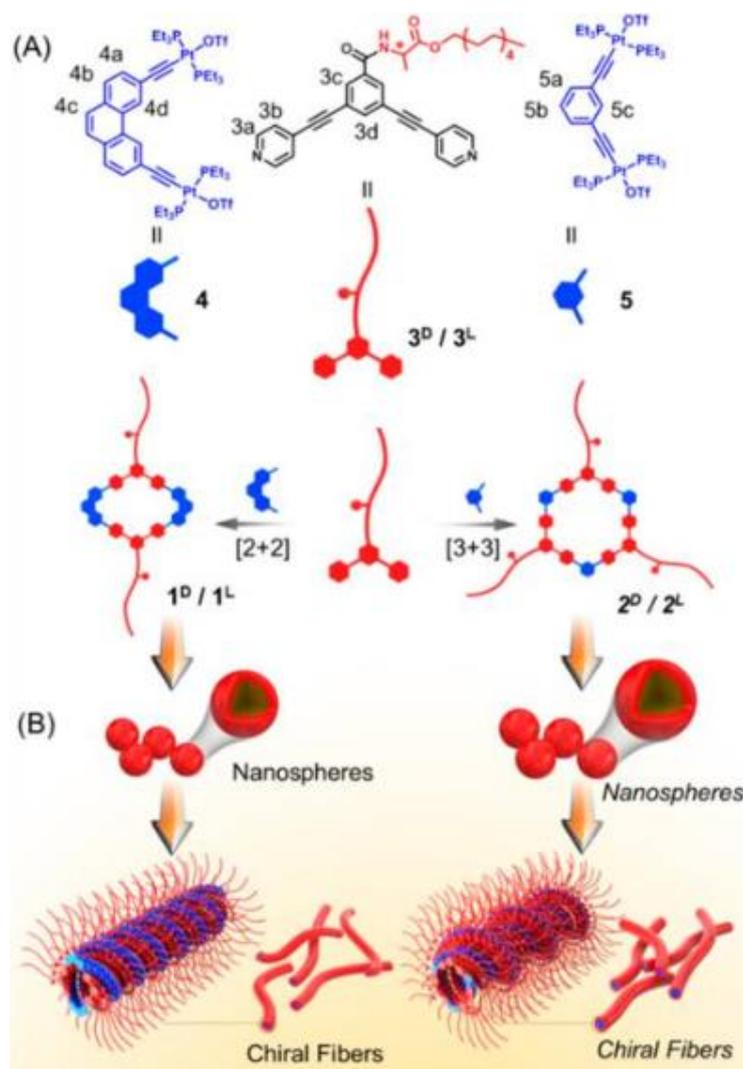


Figura 3. Ejemplo de funcionalización a través del ligando orgánico⁹

En base a estos precedentes, se ha planteado como objetivo de este trabajo de investigación la preparación de nuevos agregados supramoleculares funcionalizando, en este caso, el centro metálico empleado.

En nuestro caso particular, hemos utilizado como centro metálico precursor un complejo de platino (II) de geometría plano-cuadrada (**Figura 4**), que presenta dos posiciones *cis*-lábilas, y las otras dos posiciones *cis*-inertes están ocupadas por un ligando bidentado quelato como es la 1,1-bis(difenilfosfino) eteno (vdpp), ligando susceptible de poder experimentar reacciones de adición al doble enlace, permitiendo así su funcionalización.

⁹ Sun, Y.; Li, S.; Zhou, Z.; Saha, M. L.; Datta, S.; Zhang, M.; Yan, X.; Tian, D.; Wang, H.; Wang, L.; Li, X.; Liu, M.; Li, H.; Stang, P. J., *J. Am. Chem. Soc.*, **2018**, *140*, 3257-3263.

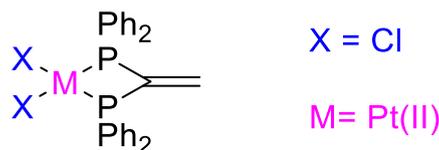


Figura 4. Precursor de Pt(II) empleado en el presente trabajo

1.4. ACTIVACIÓN DE FOSFINAS POR COORDINACIÓN A UN CENTRO METÁLICO

Las fosfinas terciarias son empleadas en la química de la coordinación cada vez con mayor frecuencia,¹⁰ debido a la variación acusada de sus propiedades estéricas y electrónicas según sea la naturaleza de los sustituyentes.¹¹ Los ligandos fosfina actúan como dadores σ , a través del par electrónico solitario alojado en un orbital híbrido sp^3 , y aceptores π , a través de un orbital 3d vacante de baja energía. Dicha capacidad aceptora o dadora varía en función de la naturaleza de los grupos enlazados al átomo de fósforo.

Según la clasificación de Pearson, las fosfinas son bases blandas que se unen a centros metálicos blandos, estabilizando los compuestos formados con metales en bajo estado de oxidación, como por ejemplo los compuestos de Pt (II) o Ru (II).^{12,13}

En el caso particular de los ligandos difosfina, estos ocupan un lugar preferente en la Química debido a la gran versatilidad de sus propiedades electrónicas y estéricas, que pueden modularse variando la longitud de la cadena carbonada entre los dos átomos de fósforo y/o los sustituyentes sobre estos. Dichas fosfinas pueden coordinarse al metal de tres modos distintos, actuando bien como ligando monodentado, bien como ligando bidentado puente o quelato. En la **Figura 5** se

¹⁰ Cotton, F. A.; Hong, B., *Prog. Inorg. Chem.*, **1992**, 40, 179.

¹¹ Tolman, C.A.; *Chem. Rev.*, **1977**, 77, 313.

¹² Pearson, R. G., *Benchmark Papers in Inorganic Chemistry*, Dowden, Hutchinson and Ross, Stroudsburg, **1973**.

¹³ Fontaine, X. L. R.; Hassan, F. S. M.; Higgins, S. J.; Jacobsen, G. B.; Shaw, B.L.; Thomson-Pett, M., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1985**, 1635-1636.

muestran estos posibles modos de coordinación para el caso particular de la difosfina vdpp.¹⁴

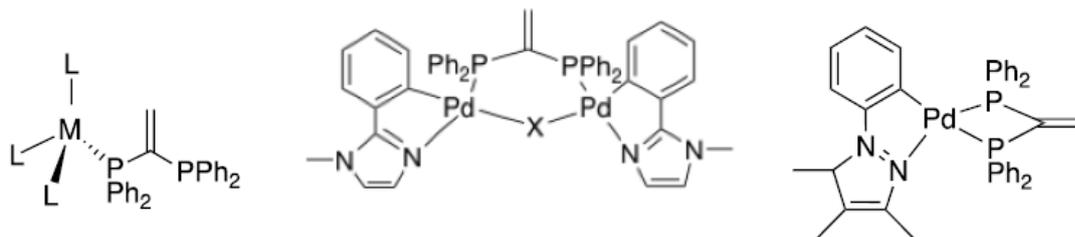


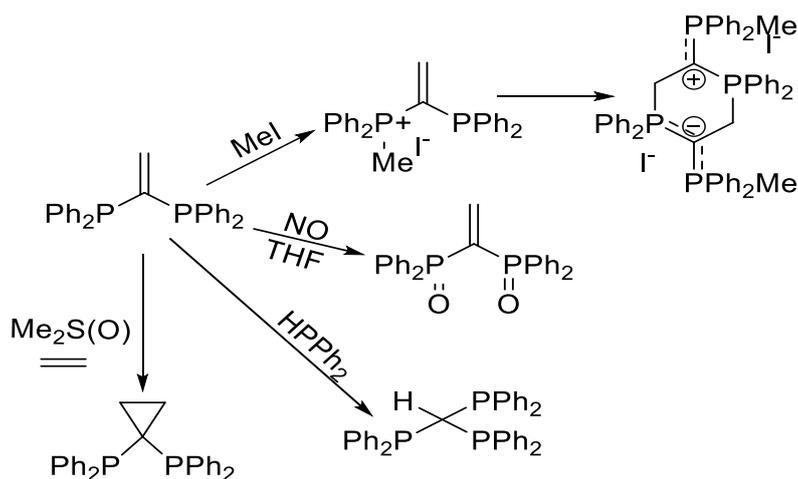
Figura 5. Modos de coordinación de la difosfina vdpp.

La prioridad en el modo de coordinación depende de los sustituyentes de los ligandos difosfina y de los ligandos auxiliares presentes en el átomo metálico, así como de la longitud de la cadena carbonada de unión entre los dos átomos de fósforo.

1.4.1. Reactividad de la 1,1-bis(difenilfosfino)eteno libre

Como hemos comentado anteriormente, el centro metálico de paladio (II) que se ha escogido para la preparación de los agregados supramoleculares, contienen en su estructura como ligando quelato la difosfina 1,1-bis(difenilfosfino) eteno.

El doble enlace en dicha fosfina cuando se encuentra libre, es decir, sin coordinarse a un centro metálico, no suele ser susceptible de sufrir ataques nucleófilos: sin embargo, en algunas ocasiones concretas, tal y como se reporta en la bibliografía, puede sufrir reacciones de este tipo:



Esquema 2. Diferentes ataques nucleófilos al grupo vinílico de la vdpp^{15,16,17}

¹⁴ Barkley, J.; Ellis, M.; Higgins, S.; McCart, M. K., *Organometallics*, **1998**, *17*, 1725-1731.

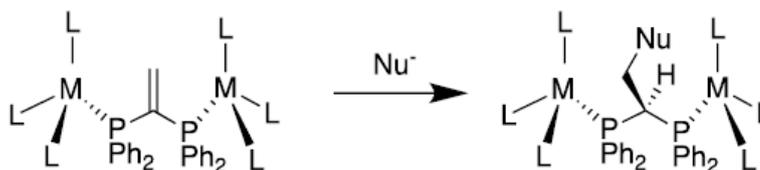
¹⁵ Bookham, J. L.; MsFarlane, W.; Colquhoun, I. J., *Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1986**, 1041.

Tal y como podemos ver en el esquema anterior, el metileno de la vdpp libre puede experimentar la adición de otras especies con uno o más enlaces H-P dando lugar a la formación de fosfinas polidentadas. También puede reaccionar con un halogenuro de alquilo (MeI) dando lugar a una sal de fosfonio,¹⁶ y es posible también realizar una reacción de ciclopropanación mediante la transferencia de un grupo metileno.¹⁷

1.4.2. Reactividad de la 1,1-bis(difenilfosfino)eteno coordinada.

Cuando la vdpp se coordina a un centro metálico, se activa fuertemente el doble enlace vinílico, activación que puede explicarse por un lado, debido a la polarización inducida adicional que experimenta el doble enlace de la vdpp respecto a la fosfina de partida cuando está libre, y, por otro lado, a la liberación de la tensión del enlace P-C-P después de la adicción.¹⁸ Activado el doble enlace vinílico, éste puede ser susceptible de sufrir reacciones de adicción tipo Michael con nucleófilos de naturaleza variada,¹⁹ formando nuevos enlaces C-C, C-N, C-S o C-O. Este hecho permite sintetizar nuevas fosfinas, a veces complicadas de sintetizar de otro modo.

Como comentamos anteriormente, la vdpp también puede actuar como ligando puente entre dos centros metálicos diferentes, y en este caso, el doble enlace se activa más fuertemente y es más propenso a experimentar ataques nucleófilos, ya que la polarización del mismo al estar coordinado a dos metales es mayor, y por otra parte, el carbono adyacente al fósforo después de sufrir la adicción, sufre una menor deformación angular.²⁰



Esquema 3. Ejemplo de una adicción nucleófila a la vdpp coordinada, actuando como puente.

¹⁶ Schmidbaur, H.; Herr, R.; Riede, J.; *Angew. Chem. Int.* : Ed. Engl. **1984**, *23*, 247.

¹⁷ Schmidbaur, H.; Pollok, T.; *Helv. Chim. Acta*, **1984**, *67*, 2175.

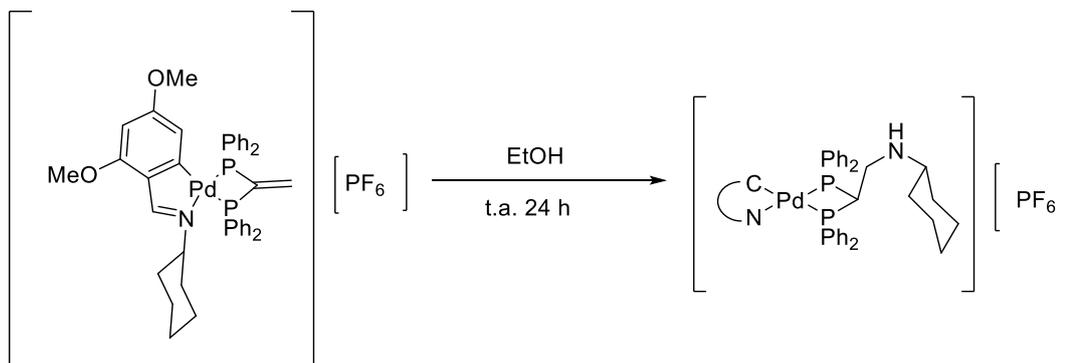
¹⁸ Mosteiro, R.; Fernandez, A.; Vazquez, D.; Lopez-Torres, M.; Rodriguez Castro, A.; Gomez-Blanco, N.; Fernandez, J.J., *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2011**, *11*, 1824-1832.

¹⁹ Cooper, G. R.; Hassan, F.; Shaw, B. L.; Thornton-Pett, M., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1985**, 614-616.

²⁰ Mosteiro, R.; Fernandez, A.; Lopez-Torres, M.; Vazquez-Garcia, D.; Suarez, A.; Fernandez, J. J.; Vila, J. M., *New J. Chem.*, **2002**, *26*, 1425-1432.

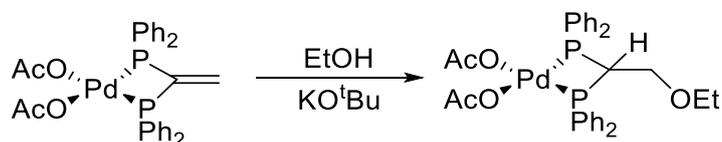
1.4.2.1. Adicciones nucleófilas a la vdpp coordinada a centros metálicos de paladio.

En la bibliografía nos encontramos ejemplos en los que la vdpp se encuentra coordinada a centros metálicos de Pd(II), provocando que estos complejos puedan reaccionar con aminas y ésteres provenientes de aminoácidos para dar los correspondientes productos de adicción (**Esquema 4**).



Esquema 4. Reactividad de la vdpp coordinada a un centro metálico de Pd.²¹

Sin embargo, los alcoholes se adicionan más lentamente que las aminas, y por tanto es necesaria la presencia de una base como *tert*-butóxido potásico o carbonato sódico (**Esquema 5**).²²



Esquema 5. Reacción de adicción de un alcohol sobre la vdpp coordinada a un centro metálico de Pd(II)

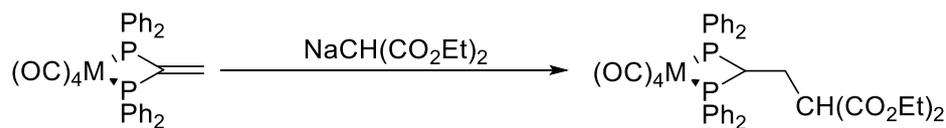
El doble enlace de la vdpp también puede reaccionar con compuestos con un átomo de carbono de carácter nucleófilo, como el NaCH(CO₂Et)₂ (**Esquema 6**). Sin embargo la reacción con LiCCPh sólo origina el producto de adicción en presencia de tetrametiletilendiamina,²³ empleando KO^tBu para la posterior regeneración de un nuevo grupo vinílico (**Esquema 7**).²⁴

²¹ Mosteiro, R.; Fernandez, A.; Lopez-Torres, M.; Vazquez-Garcia, D.; Naya, L.; Ortigueira, J. M.; Vila, J. M.; Fernandez, J. J.; *Journal of Organometallic Chemistry*, **2012**, 720, 30-37.

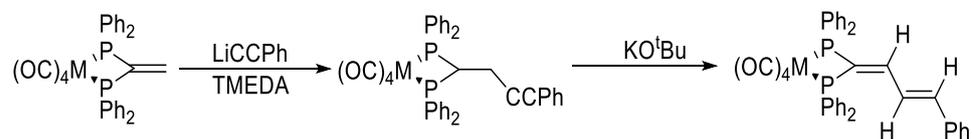
²² Herring, A. M.; Higgins, S. J.; Jacobsen, G. B.; Shaw, B. L., *J. Chem. Soc., Chem. Commun*, **1986**, 11, 882-883.

²³ Hassan, F. S. M.; Shaw, B. L.; Thornton-Pett, M., *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1988**, 89-92.

²⁴ Herring, A. M.; Koskimies, S. H.; Shaw, B. L., *J. Organomet. Chem.*, **1988**, 338, 13-17.



Esquema 6. Reactividad de la vdpp con compuestos que poseen un átomo de carbono con carácter nucleófilo.

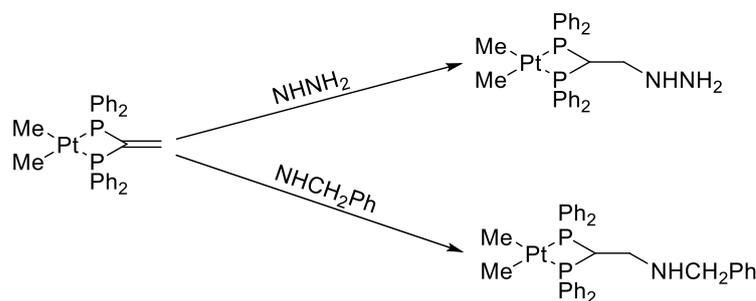


Esquema 7. Reactividad de la vdpp con compuestos que poseen un átomo de carbono con carácter nucleófilo.

1.4.2.2. Adiciones nucleófilas a la vdpp coordinada a centros metálicos de platino

Al igual que ocurre con el paladio, la vdpp se puede encontrar complejada al Pt(II), y experimenta de nuevo reacciones de adición conjugada; permitiendo así la preparación de nuevas especies.

Se ha reportado que el complejo $[\text{Me}_2\text{Pt}(\text{vdpp}-\text{P},\text{P}')]$ reacciona con una amplia variedad de aminas (tanto primarias como secundarias) e hidracinas, para dar lugar a los correspondientes productos de adición (**Esquema 8**).²⁵

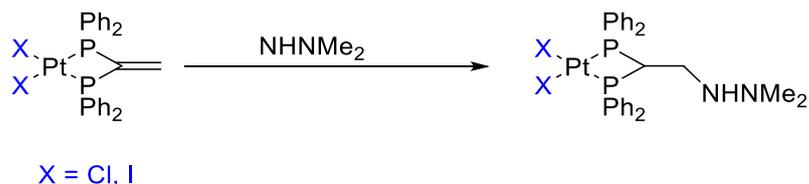


Esquema 8. Ejemplos de adición de hidracinas sobre el complejo $[\text{Me}_2\text{Pt}(\text{vdpp}-\text{P},\text{P}')]$

También reaccionan de modo análogo los derivados del complejo anterior que contengan coligandos haluro $[\text{X}_2\text{Pt}(\text{vdpp}-\text{P},\text{P}')]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{I}$), produciéndose la adición del sustrato correspondiente, sin llegar a producirse el ataque nucleófilo de los ligandos cloruro al doble enlace (**Esquema 9**).²⁶

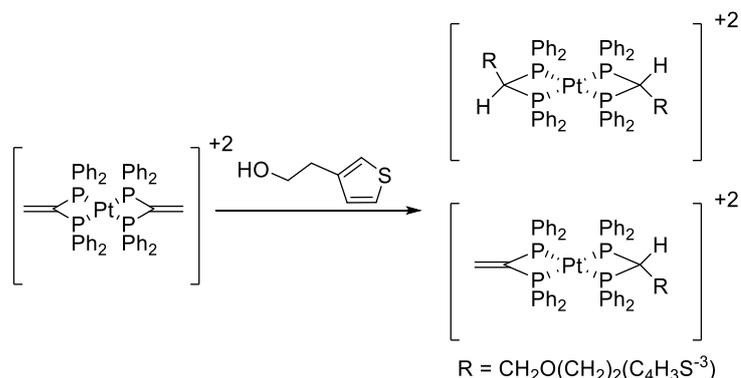
²⁵ Hassan, F. S. M.; Higgins, S. J.; Jacobsen, G. B.; Shaw, B. L.; Thornton-Pett, M., *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1988**, 12, 3011-3016.

²⁶ Higgins, S. J.; Shaw, B. L., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1989**, 1527-1530.



Esquema 9. Ejemplo de adición de una hidracina sobre el complejo $[X_2Pt(vdpp-P,P)]$

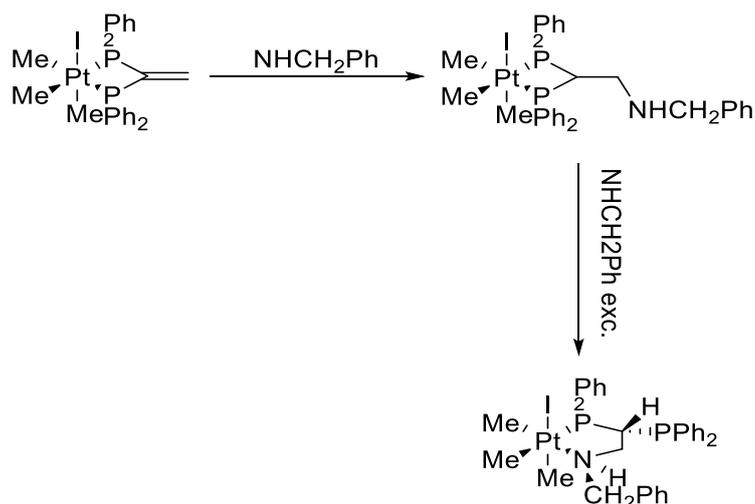
En el caso de complejos catiónicos, como por ejemplo $[Pt\{Ph_2PC(=CH_2)PPh_2-P,P'\}_2][PF_6]_2$, el doble enlace también es susceptible de sufrir reacciones de adición nucleófila, pero en este caso los productos obtenidos son lábiles.



Esquema 10. Ejemplo de adición sobre un complejo catiónico de Pt(II)²⁷

También se han reportado adiciones empleando complejos de Pt(IV), observando que también se produce una activación del doble enlace igual que ocurría con el Pt(II). El complejo $[Me_3IPt\{Ph_2PC(=CH_2)PPh_2-P,P'\}]$ reacciona con la bencilamina para dar el producto de adición esperado, el cual en presencia de un elevado exceso de amina se convierte en un complejo con un ligando bidentado P,N unido al platino con un grupo difenilfosfino libre (**Esquema 11**). Esto se produce debido a que, por una parte, la isomerización se ve favorecida por la disminución de la tensión estérica al producirse la expansión del anillo de cuatro a cinco miembros, y por otro parte, resulta más favorable la coordinación de un átomo de nitrógeno, que es un heteroátomo duro, al centro metálico de Pt(IV) en lugar del átomo de fósforo, que resulta ser un átomo más blando.^{13,25}

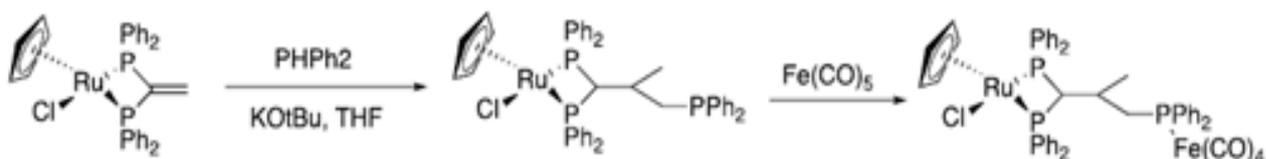
²⁷ King, G.; Higgins, S. J.; Hopton, A., *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1992**, 3403.



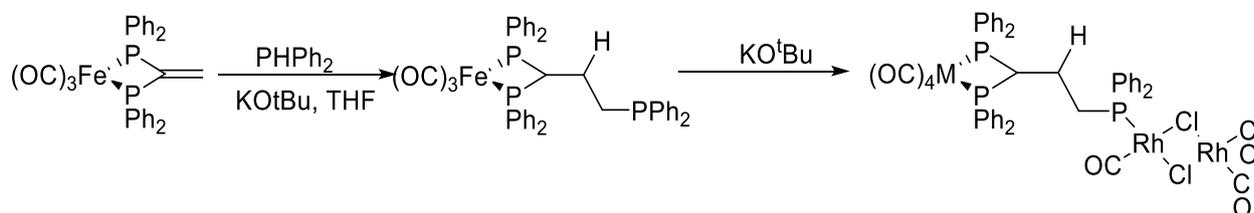
Esquema 11. Adición de una amina a la vdpp coordinada a un centro metálico de Pt(IV) y la posterior formación de un anillo de cinco miembros mediante un tratamiento con exceso de amina.

1.4.2.3. Adiciones nucleófilas a la vdpp coordinada a otros centros metálicos

Cuando el ligando vdpp está coordinado a un centro metálico de rutenio o hierro, también sufre reacciones de adición nucleófila, tal y como puede encontrarse en la bibliografía, pero en este caso suele ser necesario el uso de una base como catalizador. La presencia de esta base da lugar a complejos con un grupo difenilfosfino libre que se puede utilizar como precursor de especies homo- o heteropolimetálicas.²⁸



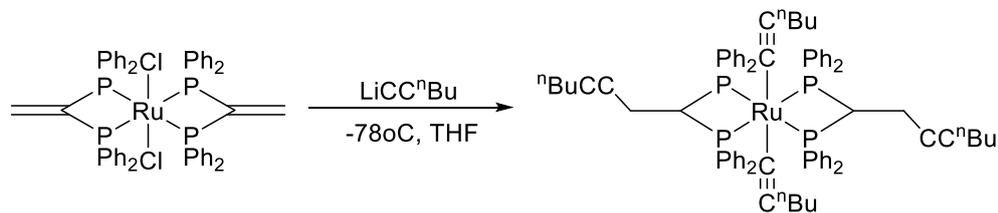
Esquema 12. Reactividad de la vdpp coordinada a un centro metálico de rutenio



Esquema 13. Reactividad de la vdpp coordinada a un centro metálico de hierro

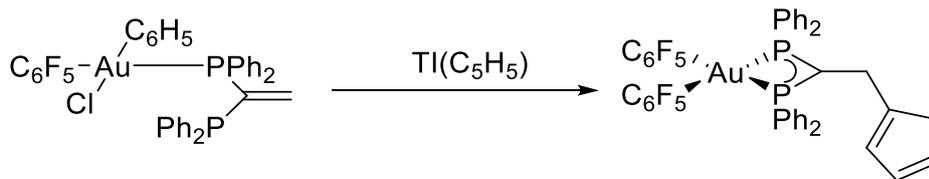
²⁸ Nawar, N.; Smith, A. K., *Inorg. Chim. Acta*, **1994**, 227, 79-83.

Por otro lado, se pueden realizar adicciones dobles en compuestos con dos fosfinas coordinadas, como por ejemplo en el *cis-* o *trans-* $[\text{RuCl}_2\{\text{Ph}_2\text{PC}(\text{=CH}_2)\text{PPh}_2\text{-P,P'}\}_2]$.^{29,30}



Esquema 14. Adición nucleófila doble al compuesto *trans-* $[\text{RuCl}_2\{\text{Ph}_2\text{PC}(\text{=CH}_2)\text{PPh}_2\text{-P,P'}\}_2]$

También se han llevado a cabo adicciones nucleófilas a la vdpp coordinada a un centro metálico de oro. Las reacciones de adición sobre los complejos de fórmula $[\text{AuCl}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\{\text{Ph}_2\text{PC}(\text{=CH}_2)\text{PPh}_2\text{-P}\}]$, en los cuales la vdpp actúa como ligando monodentado, tienen lugar únicamente sobre el átomo de carbono terminal del doble enlace, dando lugar, por lo tanto, a especies con un grupo metanuro.³¹



Esquema 15. Reactividad de la vdpp coordinada a un centro metálico de

²⁹ Higgins, S. J.; McCart, M. K.; McElhinney, M.; Nugent, D. C.; Pounds, T. J., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1995**, 2129-2130.

³⁰ Barkley, J. V.; Higgins, S. J.; McCart, M. K.; Pounds, T. J., *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 6188-6196.

³¹ Fernandez, E. J.; Gimeno, M. C.; Jones, P.G.; Laguna, A.; Olmos, E., *Organometallics*, **1997**, *16*, 1130.

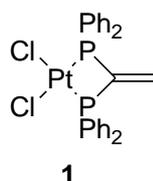
ANTECEDENTES Y OBJETIVOS

Como se ha comentado en la introducción, la preparación de metalociclos mediante autoensamblaje dirigido por centros metálicos de Pd(II) o Pt(II) con ligandos apropiados, es un campo de trabajo de gran interés debido a que las especies obtenidas poseen un elevado potencial en distintos campos, como por ejemplo su uso en catálisis, en la obtención de materiales funcionalizados o en la creación de máquinas moleculares. Sin embargo, en la actualidad hay muy pocos ejemplos reportados de funcionalización de este tipo de agregados supramoleculares de Pd(II)/Pt(II), y cuando dicha modificación se realiza se hace a través de la modificación de los bloques de construcción orgánicos.

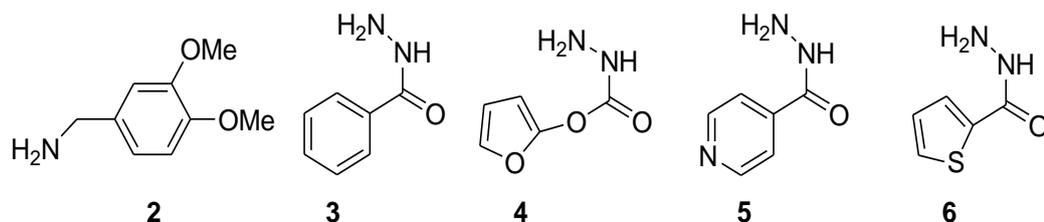
Con esto que antecede, se propuso en el presente trabajo la obtención de metalociclos funcionalizados, en este caso, a través del centro metálico. En este sentido, se plantearon los siguientes objetivos concretos:

❖ Diseño de centros metálicos de Pt(II) funcionalizados.

➤ En primer lugar, se preparará el compuesto precursor de Pt(II) **1**, que contiene en su estructura la fosfina vdpp, y que permitirá su posterior funcionalización mediante reacciones de adición al doble enlace.



➤ A continuación, se llevará a cabo la funcionalización del compuesto precursor **1** mediante la adición de diferentes nucleófilos, en este caso aminas e hidracinas (**2-6**).



➤ Una vez preparados los centros metálicos de Pt(II) funcionalizados, se sintetizarán los correspondientes metalociclos autoensamblados con ligandos orgánicos derivados del 4,4'-bipiridinio.

PARTE EXPERIMENTAL

2.1. REACTIVOS Y DISOLVENTES

Para el desarrollo experimental del trabajo se han utilizado los siguientes reactivos, tal y como se suministran por sus correspondientes proveedores.

2.1.1. Reactivos

- 1,1-bis(difenilfosfino)eteno (vdpp) (Aldrich 98%)
- 3,4-dimetoxibenzilamina (Aldrich 99%)
- Hidrazida benzoica (Aldrich 98%)
- 2-furanil carboxilato de hidracina (Aldrich 98%)
- Isoniazida (Aldrich 99%)
- Tiofeno 2-carbohidrazida (Aldrich 97%)
- *N, N*-dimetilhidrazina (Aldrich 98%)

2.1.2. Disolventes

- Diclorometano (Panreac 99.8%)
- Cloroformo (Panreac 99.9%)
- Éter dietílico (Panreac 99.7%)
- Hexano (Panreac 95%)

Los disolventes clorados, cloroformo y diclorometano, se emplearon previo secado empleando un reflujo sobre P_2O_5 bajo atmósfera de nitrógeno.

2.2. CONDICIONES GENERALES DE TRABAJO EN EL LABORATORIO

Las reacciones químicas se siguieron por cromatografía en capa fina, para la cual se utilizaron cromatofolios de gel de sílice Merck F₂₅₄, los cuales fueron visualizados bajo radiación UV (254 y 360 nm).

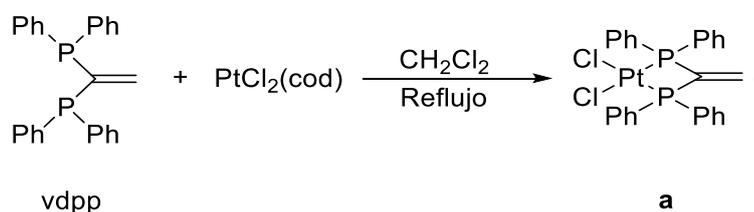
Las pruebas de caracterización de los compuestos sintetizados se realizaron en el SAI (Servicios de Apoyo á Investigación) de la UDC (Universidade da Coruña). Los espectros de RMN se registraron en los espectrómetros Bruker Avance 500

(500MHz para ^1H y 125MHz para ^{13}C con criosonda para ^1H y ^{13}C en experimentos de alta sensibilidad y sonda inversa BBI en experimentos de baja temperatura) y Bruker Avance 300 (300MHz para ^1H y 75MHz para ^{13}C). Para la espectrometría de masas se utilizó un espectrómetro LC-TOF Applied Biosystems QSTAR Elite para ESI de alta y baja resolución.

Para la espectroscopía de infrarrojo se usó un espectrómetro de infrarrojo Bruker Vector 22 con accesorio para ATR disponible en el CICA.

2.3. SÍNTESIS DE LOS COMPUESTOS

2.3.1. Síntesis del compuesto precursor a



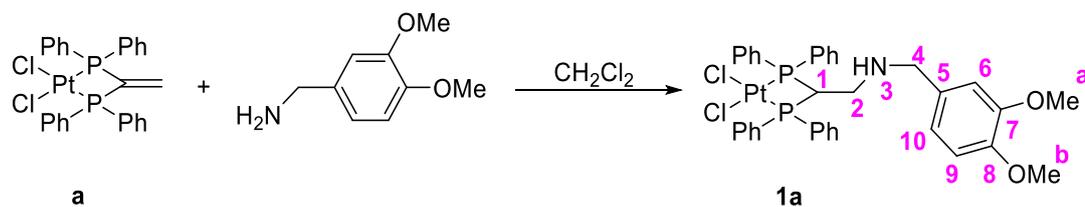
Una disolución del ligando vdpp (161,06 mg, 0,41 mmol) y $\text{PtCl}_2(\text{cod})$ (144,7 mg, 0,39 mmol) en CH_2Cl_2 seco (15 ml), se calienta a reflujo con agitación magnética durante 24 horas. Tras enfriar a temperatura ambiente, se evapora el disolvente a presión reducida hasta aproximadamente la mitad de su volumen y posteriormente se adiciona éter (12 mL), dando lugar a la formación de un precipitado que se filtra a vacío. El sólido obtenido se recrystaliza en una mezcla de CH_2Cl_2 (8 ml) / Et_2O (2 ml) dando lugar al compuesto **a** como un sólido de color blanco (250 mg, 98%), que se separa por filtración y se seca.

^1H -RMN (DMSO, 300MHz); δ (ppm)= 7,89 (m, 8H, H_{Ph}); 7,60 (m, 12H, H_{Ph}); 6,96 (c, 2H, H_1).

^{31}P -RMN (DMSO, 300MHz); δ (ppm): -35,22 (2P, s, $^1J_{\text{P-Pt}} = 1598,7$ Hz).

2.3.2. Síntesis de los complejos de adición

2.3.2.1. Complejo de adición 1a



Se disuelven (80 mg, 0,12 mmol) del compuesto precursor **a** en CH_2Cl_2 (15 ml), purgando con N_2 durante 3-4 minutos, y a continuación se añaden 35 μl (0,23 mmol) de (3,4-dimetoxifenil) metanamina bajo atmósfera de N_2 . La mezcla de reacción se agita a temperatura ambiente durante 24 horas. Finalizado este tiempo, se evapora el disolvente a presión reducida, hasta aproximadamente la mitad de su volumen, y posteriormente se adiciona éter (12 ml), dando lugar a la formación de un precipitado que se filtra y se recristaliza en CH_2Cl_2 (8 ml) / Et_2O (2 ml), obteniéndose así el compuesto **1b** (140 mg, 75%) como un sólido de color amarillo claro, que se separa por filtración a vacío y se seca.

^1H -RMN (DMSO, 500MHz); δ (ppm): 8,22 (m, 4H, H_{Ph}); 8,00 (m, 4H, H_{Ph}); 7,62 (m, 8H, H_{Ph}); 7,51 (m, 4H, H_{Ph}); 6,84 (d, 1H, $^3J(\text{H}_{10}\text{H}_9) = 8,2$ Hz, H_{10}); 6,71 (s, 1H, H_6); 6,63 (d, 1H, $^3J(\text{H}_9\text{H}_{10}) = 8,2$ Hz, H_9); 5,13 (m, 1H, H_1); 3,72; 3,65 (s, 6H, Me_a , Me_b); 3,15 (d, 2H, $^3J(\text{H}_4\text{H}_3) = 6,7$ Hz, H_4); 2,78 (t, 1H, $^3J(\text{H}_4\text{H}_3) = 6,7$ Hz, $^3J(\text{H}_3\text{H}_2) = 14,0$ Hz, H_3); 2,31 (m, 2H, H_2).

^{13}C -RMN (DMSO, 500MHz); δ (ppm): 48,62 (C_2); 52,69 (C_4); 53,83 (C_1); 55,74; 56,03 ($\text{C}_{\text{Me}(a)}$, $\text{C}_{\text{Me}(b)}$); 111,87 (C_6); 112,10 (C_{10}); 120,20 (C_9); 129,18 (C_{Ph}); 129,51 (C_{Ph}); 132,58 (C_{Ph}); 132,77 (C_{Ph}); 133,32 (C_5); 133,54 (C_{Ph}); 135,83 (C_{Ph}); 148,17; 149,03 (C_7 , C_8).

^{31}P -RMN (DMSO, 500MHz); δ (ppm): -46,49 (2P, s)

Espectrometría de masas (ESI^+): pico para $\text{C}_{35}\text{H}_{35}\text{NO}_2\text{P}_2\text{ClPt}$ encontrado a m/z 793,14.

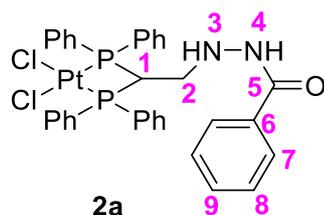
2.3.2.2. Complejos de adición 2a-5a

Los complejos de adición **2a-5a** se obtuvieron siguiendo el mismo procedimiento que en el caso del derivado **1a**. En la siguiente tabla se especifican las cantidades utilizadas del compuesto precursor **a** y los ligandos adicionados para cada caso particular.

Tabla 1. Cantidades de precursor y ligandos adicionados para las adiciones 2a-5a

Adición	Precursor	Hidrazina adicionada correspondiente
2a	100 mg, 0,15 mmol	23 mg, 0,17 mmol
3a	60 mg, 0,10 mmol	14,2 mg, 0,10 mmol
4a	80 mg, 0,12 mmol	18,3 mg, 0,13 mmol
5a	69 mg, 0,10 mmol	16,3 mg, 0,11 mmol

□ **Complejo de adición 2a**



Sólido de color amarillo (77,1 mg, 64%)

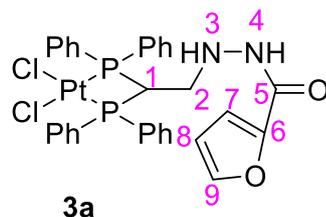
¹H-RMN (DMSO, 500MHz); δ (ppm) = 9,82 (d, 1H, $^3J(\text{H}_4\text{H}_3) = 5,3$ Hz, H₄); 8,25 (m, 4H, H_{Ph}); 8,03 (m, 4H, H_{Ph}); 7,75 (d, 2H, $^3J(\text{H}_7\text{H}_8) = 7,2$ Hz, H₇); 7,68 (d, 2H, $J = 7,7$ Hz, H_{Ph}); 7,62 (m, 6H, H_{Ph}); 7,56 (m, 5H, H_{Ph}, H₉); 7,47 (m, 2H, H₈), 5,92 (m, 1H, H₃); 5,26 (m, 1H, H₁); 2,71 (m, 2H, H₂).

¹³C-RMN (DMSO, 500MHz); δ (ppm) = 50,49 (C₂); 51,66 (C₁); 127,14 (C₈); 128,35 (C₇); 129,08 (C_{Ph}); 131,54 (C₉); 132,33 (C_{Ph}); 132,60 (C₆); 132,82 (C_{Ph}); 132,94 (C_{Ph}); 133,04 (C_{Ph}); 135,37 (C_{Ph}); 166,09 (C₅).

³¹P-RMN (DMSO, 500MHz); δ (ppm): -45,08 (2P, s)

Espectrometría de masas (ESI⁺): pico para C₃₃H₂₉N₂OP₂Pt encontrado a m/z 726,13.

□ **Complejo de adición 3a**



Sólido de color beige (30,1 mg, 50%).

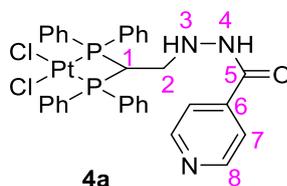
¹H-RMN (DMSO, 500MHz); δ (ppm): 9,73 (d, 1H, $^3J(\text{H}_4\text{H}_3) = 4,8$ Hz, H₄); 8,24 (m, 4H, H_{Ph}); 8,02 (m, 4H, H_{Ph}); 7,85 (d, 1H, $^3J(\text{H}_9\text{H}_8) = 5,1$ Hz, H₉); 7,68 (d, 2H, $J = 7,6$ Hz, H_{Ph}); 7,61 (m, 6H, H_{Ph}); 7,55 (m, 4H, H_{Ph}); 7,08 (d, 1H, $^3J(\text{H}_7\text{H}_8) = 3,7$ Hz, H₇); 6,63 (dd, 1H, $^3J(\text{H}_8\text{H}_7) = 3,7$ Hz, $^3J(\text{H}_8\text{H}_9) = 5,1$ Hz, H₈); 5,81 (m, 1H, H₃); 5,22 (m, 1H, H₁), 2,65 (m, 2H, H₂).

¹³C-RMN (DMSO, 500MHz); δ (ppm): 50,46 (C₂); 51,42 (C₁); 111,71 (C₈); 113,95 (C₇); 129,08 (C_{Ph}); 132,30 (C_{Ph}); 132,99 (C_{Ph}); 133,02 (C_{Ph}); 135,34 (C_{Ph}); 144,80 (C₆); 145,26 (C₉); 146,31 (C_{Ph}); 157,51 (C₅);

³¹P-RMN (DMSO, 500MHz); δ (ppm): -44,88 (2P, s)

Espectrometría de masas (ESI⁺): pico para C₃₁H₂₈Cl₂N₂O₂P₂PtK encontrado a m/z 842,16.

□ **Complejo de adición 4a**



Sólido de color amarillo claro (46,5 mg, 48%).

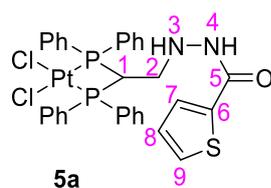
¹H-RMN (DMSO, 500MHz); δ (ppm): 10,11 (d, 1H, $^3J(\text{H}_4\text{H}_3) = 5,3$ Hz, H₄); 8,71 (m, 2H, H₈); 8,25 (m, 4H, H_{Ph}); 8,03 (m, 4H, H_{Ph}); 7,74 (m, 2H, H₇); 7,66 (m, 3H, H_{Ph}); 7,61 (m, 6H, H_{Ph}); 7,54 (m, 3H, H_{Ph}); 6,02 (m, 1H, H₃); 5,26 (m, 1H, H₁); 2,72 (m, 2H, H₂).

¹³C-RMN (DMSO, 500MHz); δ (ppm): 50,22 (C₂); 51,58 (C₁); 120,94 (C₇); 121,22 (C_{Ph}); 129,13 (C_{Ph}); 132,33 (C_{Ph}); 133,03 (C_{Ph}); 135,39 (C_{Ph}); 139,83 (C_{Ph}); 140,28 (C₆); 150,27 (C₈); 164,16 (C₅).

³¹P-RMN (DMSO, 500MHz); δ (ppm): -45,20 (2P, s)

Espectrometría de masas (ESI⁺): pico para C₃₂H₂₈N₃OP₂Pt encontrado para m/z 727,14.

□ **Complejo de adición 5a**



Sólido de color amarillo (42,6 mg, 52%).

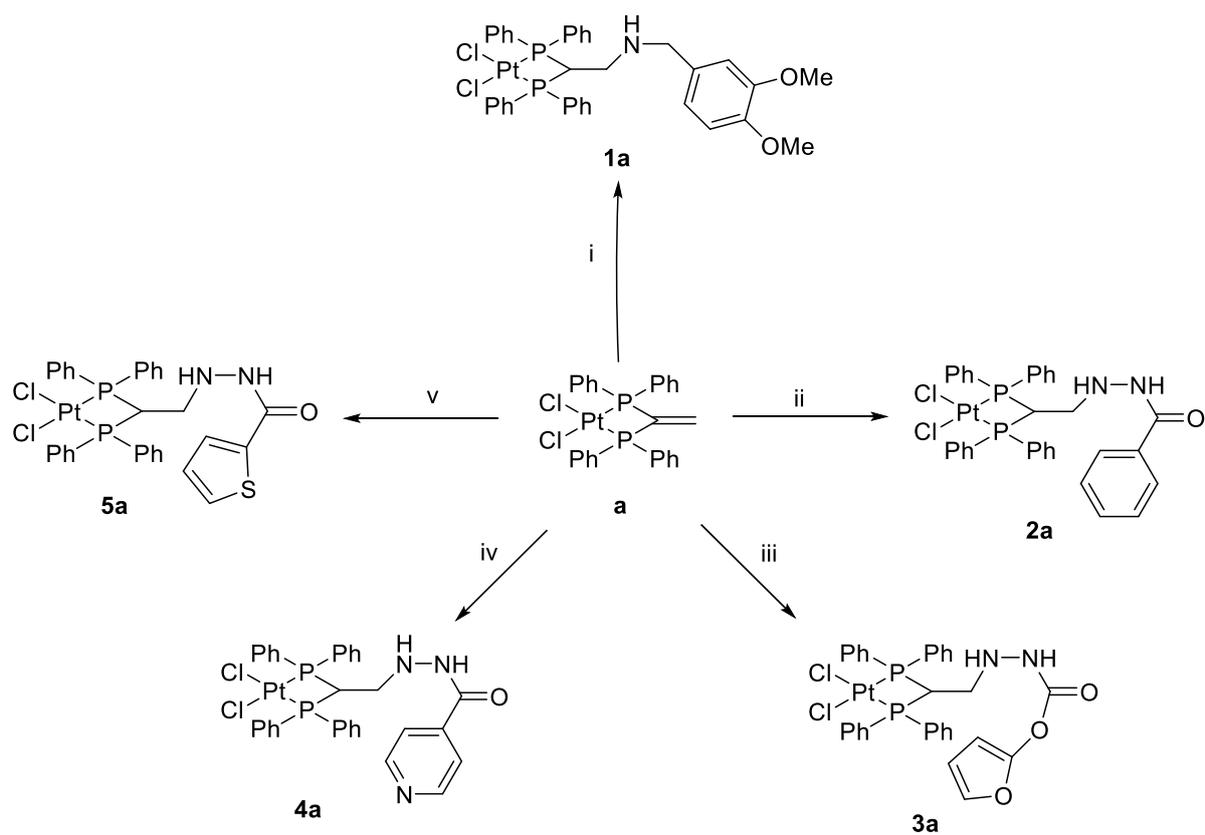
$^1\text{H-RMN}$ (DMSO, 500MHz); δ (ppm): 9,79 (d, 1H, $^3J(\text{H}_4\text{H}_3) = 5,1$ Hz, H₄); 8,24 (m, 4H, H_{Ph}); 8,02 (m, 4H, H_{Ph}); 7,79 (dd, 1H, $^3J(\text{H}_9\text{H}_8) = 5,0$ Hz, $^4J(\text{H}_9\text{H}_7) = 0,9$ Hz, H₉); 7,66 (m, 3H, H_{Ph}); 7,61 (m, 6H, H_{Ph}); 7,54 (m, 4H, H_{Ph}, H₇); 7,15 (dd, 1H, $^3J(\text{H}_8\text{H}_9) = 5,0$ Hz, $^3J(\text{H}_8\text{H}_7) = 9,0$ Hz, H₈); 5,87 (m, 1H, H₃); 5,19 (m, 1H, H₁); 2,69 (m, 2H, H₂).

$^{13}\text{C-RMN}$ (DMSO, 500MHz); δ (ppm): 50,45 (C₂); 51,62 (C₁); 127,97 (C₈); 128,47 (C₇); 129,09 (C_{Ph}); 130,28 (C_{Ph}); 131,15 (C₉); 132,39 (C_{Ph}); 132,98 (C_{Ph}); 133,04 (C_{Ph}); 135,31 (C_{Ph}); 137,37 (C₆); 160,86 (C₅).

$^{31}\text{P-RMN}$ (DMSO, 500MHz); δ (ppm): -44,80 (2P, s)

Espectrometría de masas (ESI⁺): pico para C₃₁H₂₇N₂OP₂SPt encontrado para m/z 732,10.

2.3.3. ESQUEMA



i: (3,4-dimetoxyfenil)metanamina, CH_2Cl_2 , t.a., 24 h

ii: hidrazida benzoica, CH_2Cl_2 , t.a., 24 h

iii: 2-furanil carboxilato de hidracina, CH_2Cl_2 , t.a., 24 h

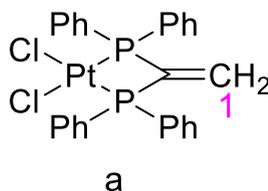
iv: isoniazida, CH_2Cl_2 , t.a., 24 h

v: tiofeno-2-carbohidrazida, CH_2Cl_2 , t.a., 24 h

DISCUSIÓN Y RESULTADOS

En esta sección se procederá a la discusión de los compuestos obtenidos, en base a las técnicas de elucidación estructural empleadas para la caracterización de éstos.

3.1. DISCUSIÓN DEL PRECURSOR **a**



En el espectro de RMN de ^1H del compuesto precursor **a** (**Figura 6**) se pueden observar tres señales correspondientes a los anillos fenólicos de la fosfina, que aparecen como multipletes entre 7,90-7,50 ppm. La señal de los protones CH_2 , aparece como un singlete a 6,96 ppm.

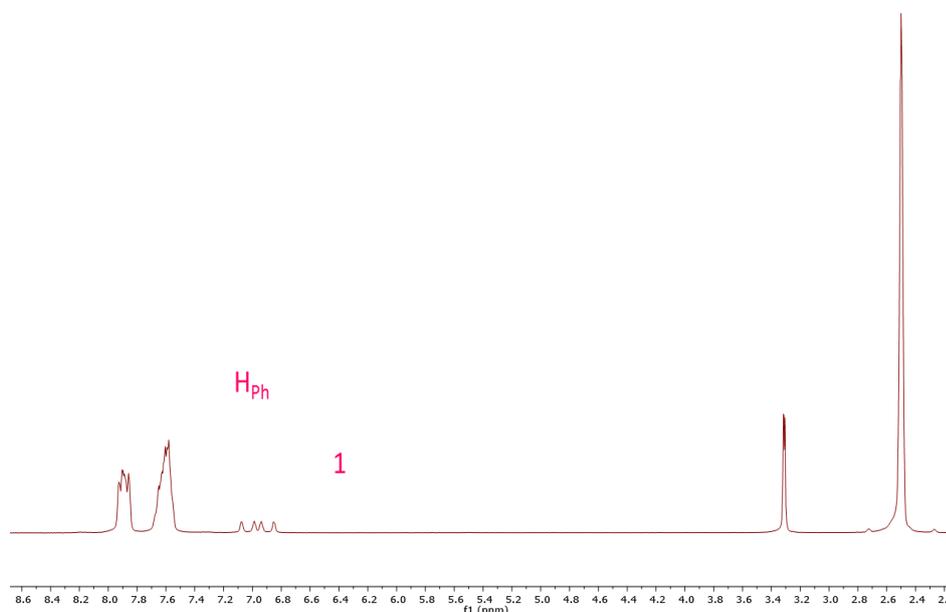


Figura 6. Espectro de ^1H -RMN (DMSO- d_6 , 300MHz) del compuesto precursor **a**

El espectro de RMN de ^{31}P (**Figura 7**) muestra una única señal singlete a -35,22 ppm, señal que viene flanqueada por los satélites debidos al acoplamiento con el isótopo de ^{195}Pt ($^1J(^{195}\text{Pt}^{31}\text{P}) = 1598,7$ Hz). El hecho de que se observe una única señal, indica que ambos átomos de fósforo de la fosfina se encuentran coordinados al platino de forma equivalente.

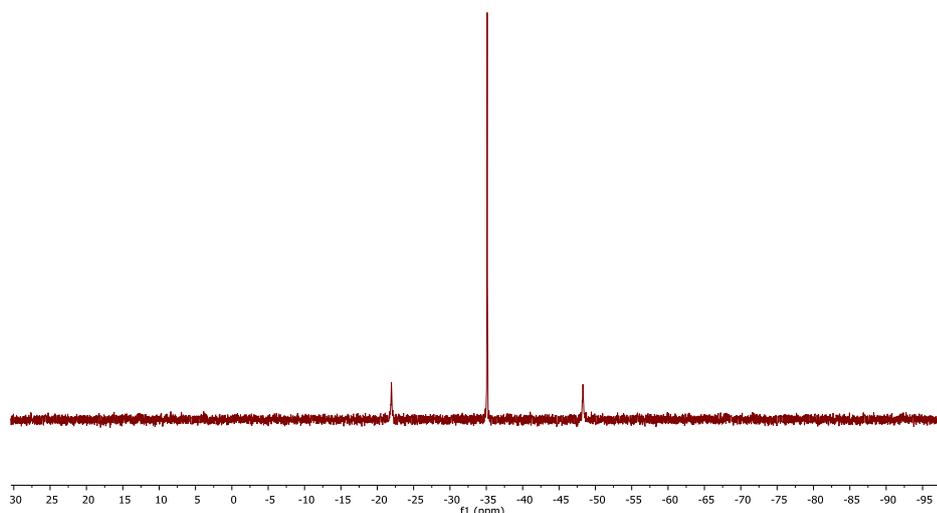
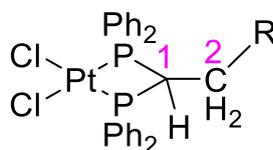


Figura 7. Espectro de ^{31}P -RMN (DMSO- d_6 , 300MHz) del compuesto precursor a

3.2. DISCUSIÓN DE LOS COMPLEJOS DE ADICIÓN

3.2.1. Generalidades

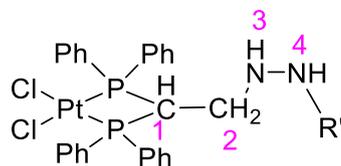


Cuando se lleva a cabo la adición de los diferentes sustratos al doble enlace de la vdpp del complejo precursor **a**, se observan una serie de generalidades en los espectros de RMN de ^1H , $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ y ^{31}P para todos los complejos de adición preparados.

En el espectro de RMN de ^1H de dichos complejos se observa que la señal asignada a los protones del grupo CH_2 aparece entre 5,10 y 5,81 ppm como un multiplete, como consecuencia del acoplamiento con los dos átomos de fósforo de la vdpp. Esta señal aparece desplazada a campo alto con respecto a su posición en el compuesto precursor de partida (**a**), debido a que ahora el carbono C_2 presenta hibridación sp^3 y no sp^2 como ocurría antes de la adición.

En todos los espectros de los complejos de adición se observa una nueva señal multiplete, entre 2,31 y 2,72 ppm, asignada al protón H_1 del carbono en α a ambos átomos de fósforo.

Cabe comentar que en el espectro de RMN de ^1H de los derivados **2a-5a**, que se obtienen a partir de la adición de ligandos hidracinas, se observa entre 5,8-6,1 ppm una señal multiplete correspondiente al protón de la amina NH(3), debido al acoplamiento con el protón NH (4) y los protones vinílicos CH_2 . En cuanto al protón NH (4), este aparece como un doblete en el rango entre 9,7-10,1 ppm.



En el espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ se observa que la señal del C_1 aparece entre 51,42 y 53,83 ppm, y la señal correspondiente a C_2 aparece entre 48,62 y 50,22 ppm. La señal correspondiente al C_1 aparece a un menor desplazamiento con respecto a su posición en el compuesto de partida (**a**), debido a que ahora este carbono presenta hibridación sp^3 y no sp^2 como lo hacía antes de la adición.

En cuanto a las señales de los anillos fenílicos de la vdpp, podemos observar que aparecen en el espectro de RMN de ^1H entre 8,30 y 6,90 ppm, y en el espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ entre 121,2 y 146,4 ppm. Sin embargo, estas señales aparecen ahora desdobladas, cosa que no se apreciaba en los espectros del compuesto precursor, debido a que ahora dichos anillos fenílicos dejan de ser equivalentes entre sí.

Además de estas señales, cabe comentar que los espectros de ^1H y $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ de los compuestos de adición muestran a mayores las señales características de los ligandos adicionados, que vamos a discutir a continuación.

En cuanto al espectro de RMN de ^{31}P , todas las especies de adición muestran una única señal singlete en el intervalo de -44,80 a -46,49 ppm, desplazada a campo bajo con respecto a su posición en el compuesto precursor.

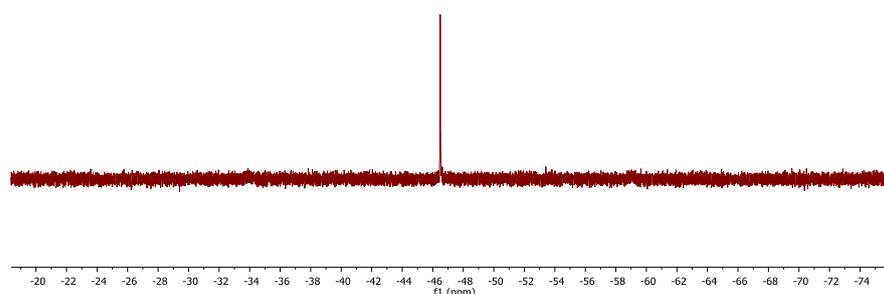
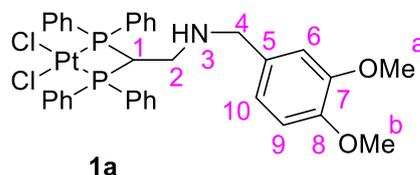


Figura 8. Ejemplo de RMN de ^{31}P -RMN (DMSO- d_6 , 300MHz) del complejo de adición **1a**

Además de estas señales, cabe comentar que los espectros de ^1H y ^{13}C - $\{^1\text{H}\}$ de los compuestos de adición muestran a mayores las señales características de los ligandos adicionados, que vamos a discutir a continuación.

3.2.2. Complejo de adición **1a**



El compuesto **1a** se obtiene como resultado de la adición del ligando 3,4-dimetoxibenzilamina al precursor **a**. En los espectros de ^1H y ^{13}C - $\{^1\text{H}\}$, además de las señales mencionadas anteriormente, se observan las siguientes señales.

Resaltar que para esta especie, además de realizar espectros monodimensionales de ^1H y ^{13}C - $\{^1\text{H}\}$, se han realizado espectros bidimensionales (COSY, HMQC y HMBC) que permitieron elucidar la estructura del compuesto y asignar de forma inequívoca los núcleos de ^1H y ^{13}C .

En el espectro de RMN de ^1H se observa una señal correspondiente al protón de la amina NH como un triplete a 2,78 ppm, debido al acoplamiento con H_4 y los protones vinílicos H_2 . A 3,15 ppm aparece un doblete que se asigna al protón H_4 .

Las señales correspondientes a 6,71 ppm (singlete), 6,63 ppm (doblete, $^3J(\text{H}_9\text{H}_{10}) = 8,2$ Hz), y 6,84 ppm (doblete, $^3J(\text{H}_{10}\text{H}_9) = 8,2$ Hz) se asignan a los

protones H₆, H₉ y H₁₀ respectivamente. Este grupo de señales es coherente con un anillo fenílico 1, 3,4 trisustituido, en el que los protones H₉ y H₁₀ están acoplados en orto, y H₆ no acopla con ningún protón vecino. Finalmente, en la región de los protones alifáticos aparecen dos señales singlete a 3,65 ppm y 3,72 ppm correspondientes a los dos grupo metoxilo,

En el espectro de RMN de ¹³C-¹H de esta especie la señal del C₄ se asigna a 52,69, señal que se invierte en el DEPT.

Los carbonos C₅ (133,32 ppm), C₇ (148,17 ppm) y C₈ (149,03 ppm) del anillo fenílico son carbonos cuaternarios, lo que implica que estas señales desaparecen en el espectro DEPT, y en el caso de los carbonos C₇ y C₈ éstos aparecen más apantallados que el carbono C₅, puesto que se encuentran cerca de un heteroátomo (Oxígeno). El resto de los carbonos del grupo fenílico, C₆, C₉ y C₁₀ se asignan a las señales de 111,87, 120,20 y 112,10 ppm respectivamente. Finalmente, a campo alto aparecen las señales correspondientes a los carbonos de los dos metoxilos a 55,74 y a 56,03 ppm.

En el espectro de masas (ESI-MS) de este compuesto se observa una señal intensa, centrada a m/z: 793,14, correspondiente a la pérdida de un átomo de cloro.

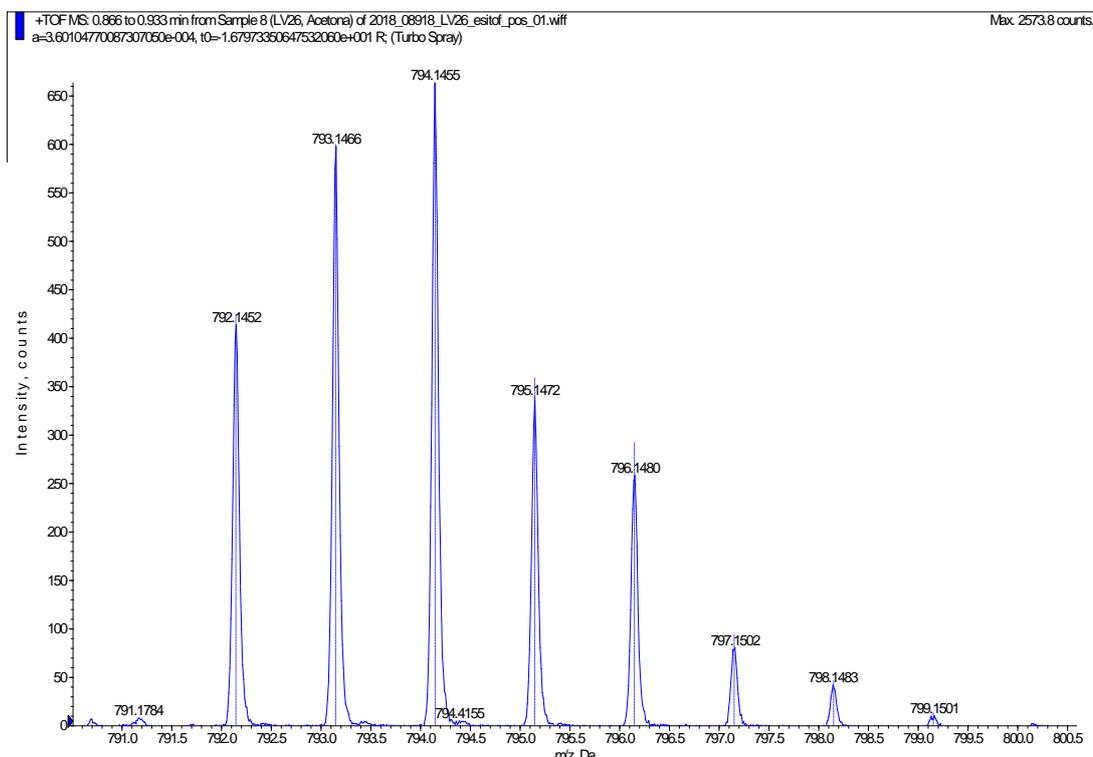
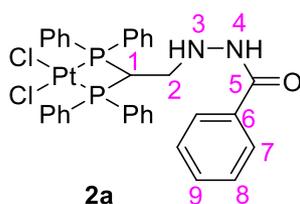


Figura 9. Espectro ESI de alta resolución para el complejo de adición 1a

3.2.3. Complejo de adición 2a



El complejo **2a** se obtuvo al adicionar el ligando hidrazida benzoica al compuesto precursor **a**. Del análisis de sus espectros de RMN de ^1H y $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ podemos asignar las señales correspondientes al ligando adicionado.

En el espectro de RMN de ^1H , las señales correspondientes a 7,75 ppm (doblete, $^3J(\text{H}_7\text{H}_8) = 7,2 \text{ Hz}$), 7,47 ppm (multiplete), y 7,56 ppm (multiplete) se asignan a los protones H_7 , H_8 y H_9 . Este grupo de señales es coherente con un anillo fenílico en el que los protones H_7 y H_8 , y este último con H_9 están acoplados en orto.

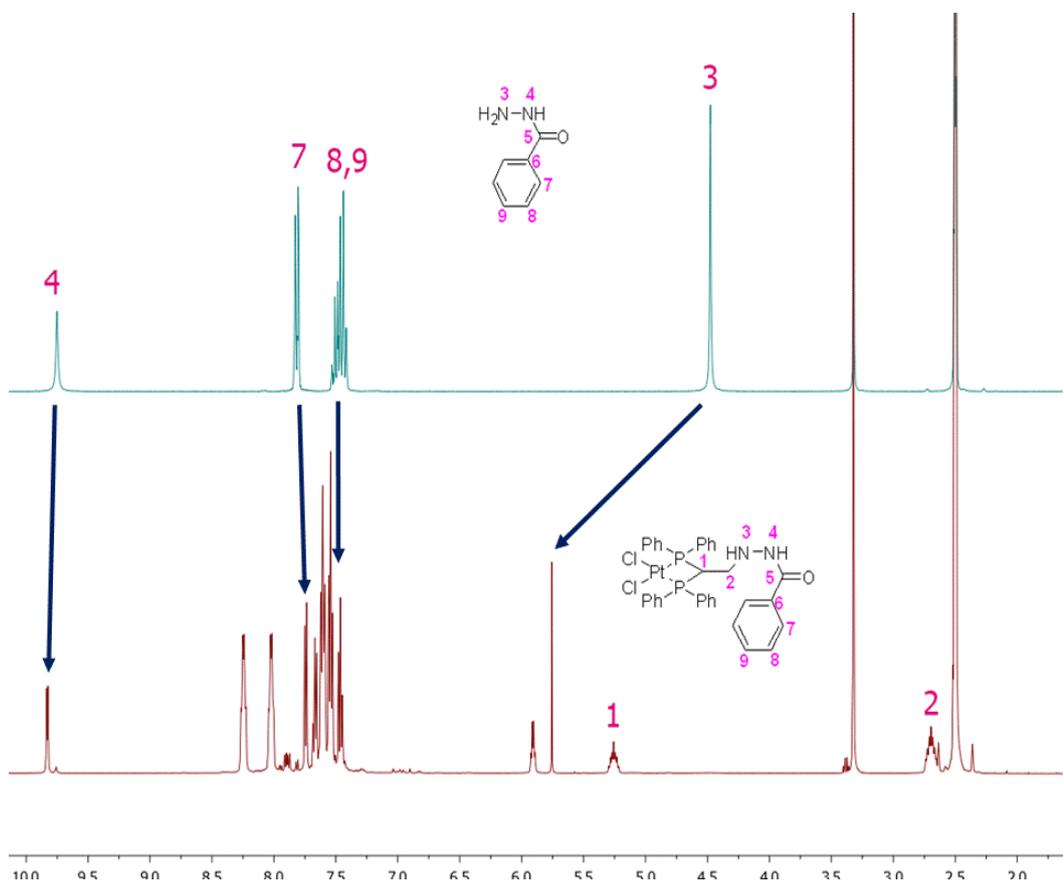


Figura 10. Espectros parciales de ^1H -RMN (DMSO- d_6 , 500MHz) para el ligando adicionado (arriba) y para el complejo de adición **2a** (abajo).

En el espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ de esta especie la señal del carbono C_6 (132,60 ppm) del anillo fenílico y la señal del carbono C_5 (166,09 ppm) del carbono carbonílico son carbonos cuaternarios, lo que implica que estas señales desaparecen en el espectro DEPT, observando que el carbono C_5 se encuentra más apantallado

que el carbono C₆, puesto que se encuentra cerca de un heteroátomo (Oxígeno). El resto de los carbonos del grupo fenílico, C₇, C₈ y C₉ se asignan a las señales de 128,35, 127,14 y 131,54 ppm respectivamente.

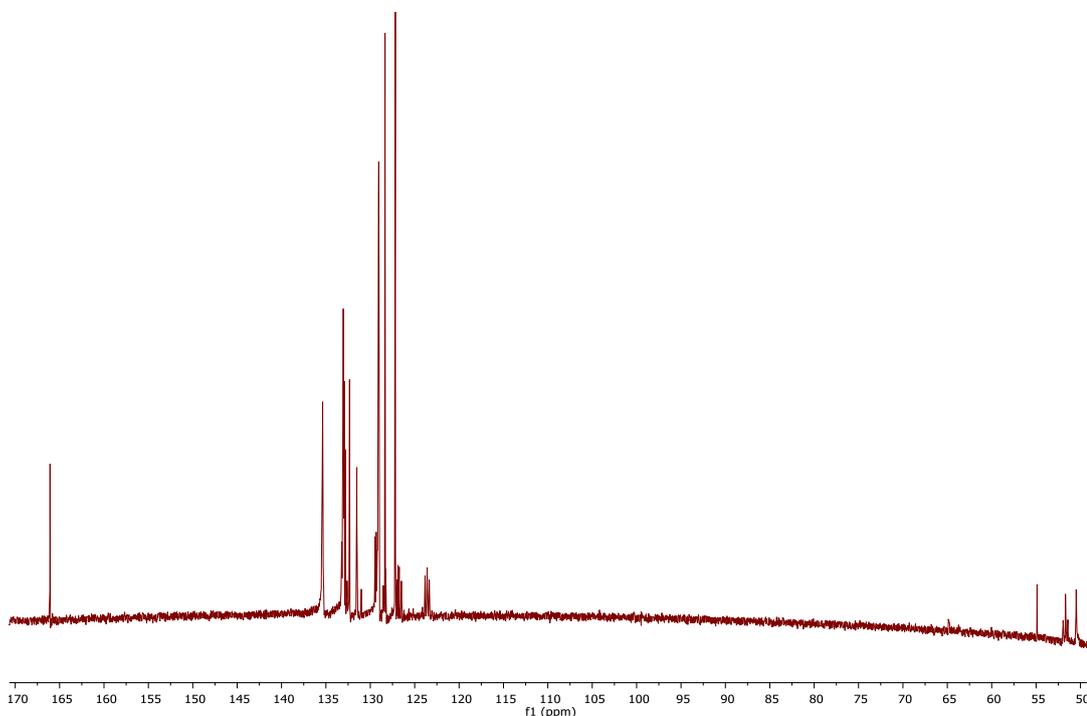


Figura 11. Espectro de ¹³C-RMN (DMSO-d₆, 500MHz) del complejo de adición **2a**

En el espectro de masas (ESI-MS) de este compuesto se observa una señal a m/z: 756,13, correspondiente a la pérdida de un átomo de cloro y la ganancia de un protón.

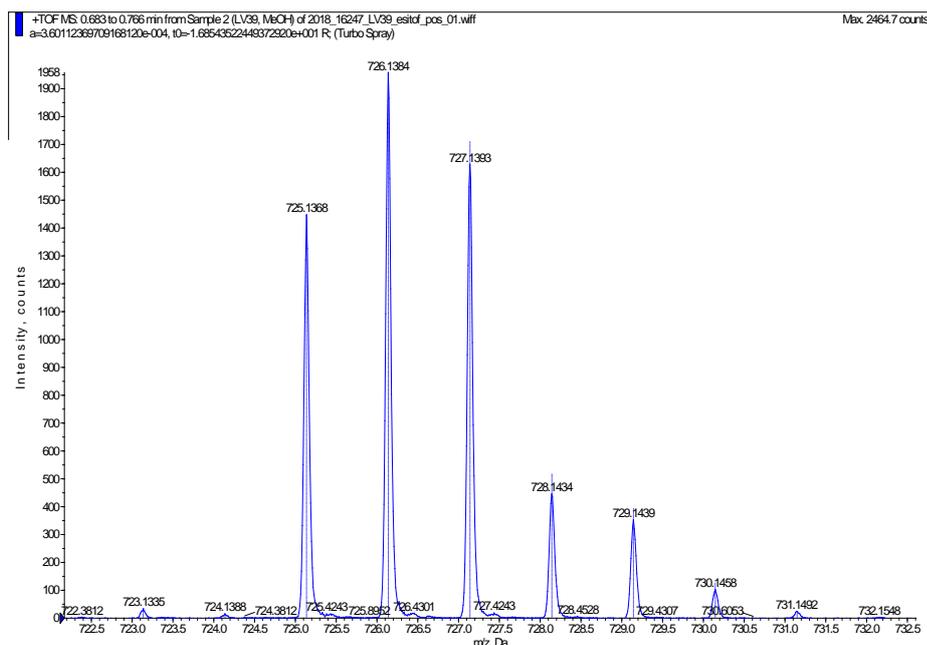
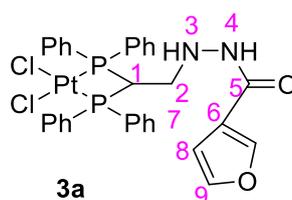


Figura 12. Espectro ESI de alta resolución para el complejo de adición **2a**

3.2.4. Complejo de adición 3a



El complejo **3a** se obtiene como resultado de la adición del ligando 2-furanil carboxilato de hidracina al precursor **a**. En los espectros de ^1H y $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$, además de las señales mencionadas anteriormente, se observan las siguientes señales.

En el espectro de RMN de ^1H , las señales correspondientes a 7,08 ppm (doblete, $^3J(\text{H}_7\text{H}_8) = 3,7$ Hz), 6,63 ppm (doble-doblete, $^3J(\text{H}_8\text{H}_7) = 3,7$ Hz, $^3J(\text{H}_8\text{H}_9) = 5,1$ Hz), y 7,85 ppm (doblete, $^3J(\text{H}_9\text{H}_8) = 5,1$ Hz) se asignan a los protones H_7 , H_8 y H_9 . Este grupo de señales es coherente con un anillo de furano en el que los protones H_7 y H_8 , y este último con H_9 están acoplados en orto.

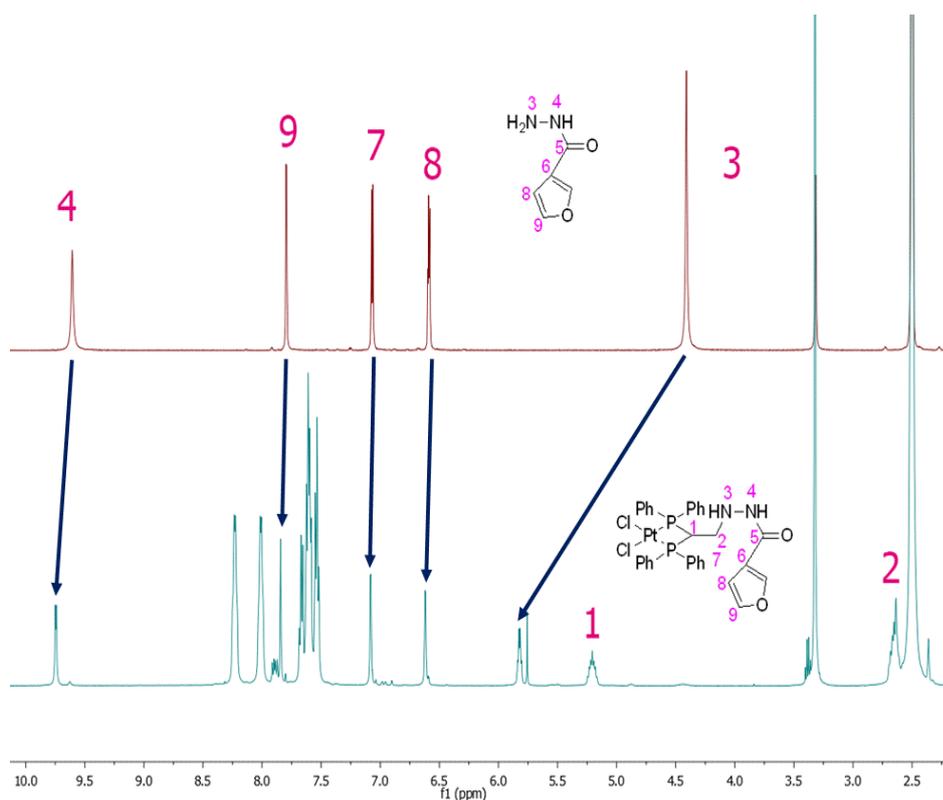


Figura 13. Espectros parciales de ^1H -RMN (DMSO- d_6 , 500MHz) para el ligando adicionado (arriba) y para el complejo de adición **3a** (abajo).

En el espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ de esta especie la señal del carbono C_6 (144,80 ppm) del anillo de furano y la señal del carbono C_5 (157,51 ppm) del carbono carbonílico son carbonos cuaternarios, lo que implica que estas señales desaparecen en el espectro DEPT, observando que el carbono C_5 se encuentra más

desapantallado que el carbono C₆, puesto que se encuentra cerca de un heteroátomo. El resto de los carbonos del anillo de furano, C₇, C₈ y C₉ se asignan a las señales de 113,95, 111,71 y 145,26 ppm respectivamente.

El espectro de masas (ESI-MS) de este compuesto se observa una señal intensa, a m/z: 842,16, correspondiente a la ganancia de un átomo de potasio.

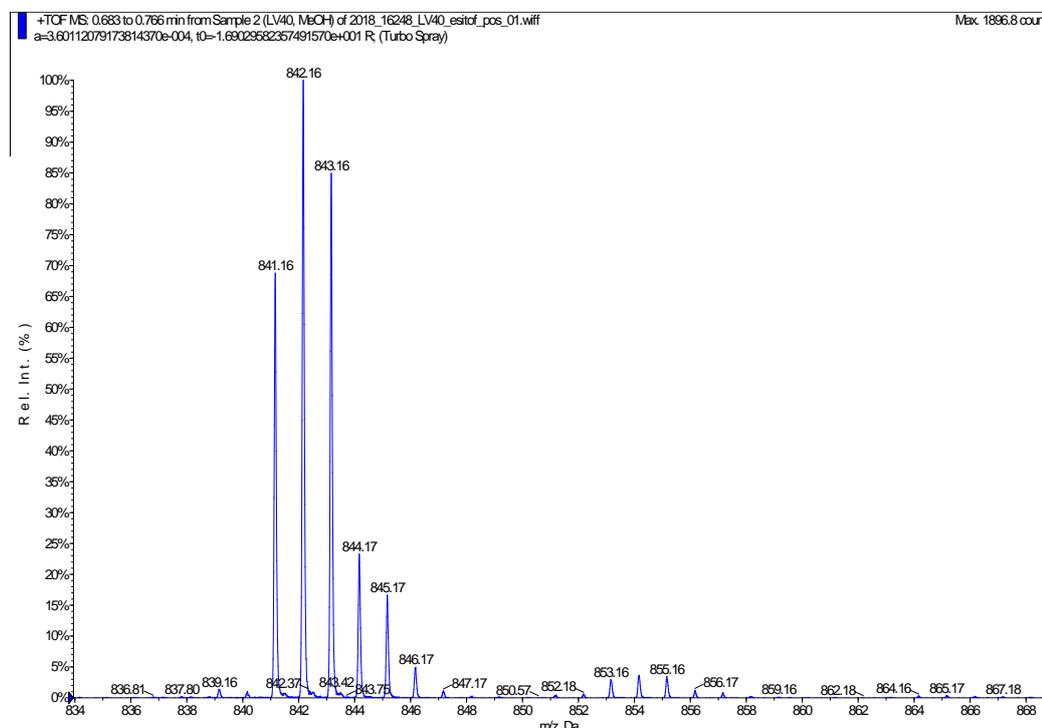
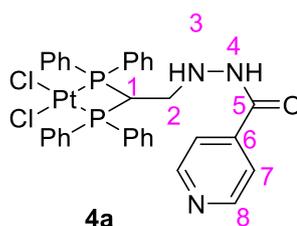


Figura 14. Espectro ESI de baja resolución para el complejo de adición **3a**

3.2.5. Complejo de adición **4a**



El complejo **4a** se obtuvo al adicionar el ligando isoniazida al compuesto precursor **a**. Del análisis de sus espectros de RMN de ¹H y ¹³C-{¹H} podemos asignar las señales correspondientes al ligando adicionado.

En el espectro de RMN de ¹H, las señales correspondientes a 7,74 ppm (multiplete) y 8,71 ppm (multiplete), se asignan a los protones H₇ y H₈. Este grupo de señales es coherente con un anillo de piridina en el que los protones H₇ y H₈ están acoplados en orto. Además, la señal de H₈ se encuentra más desapantallada con respecto a H₇, debido a su proximidad al nitrógeno de la piridina.

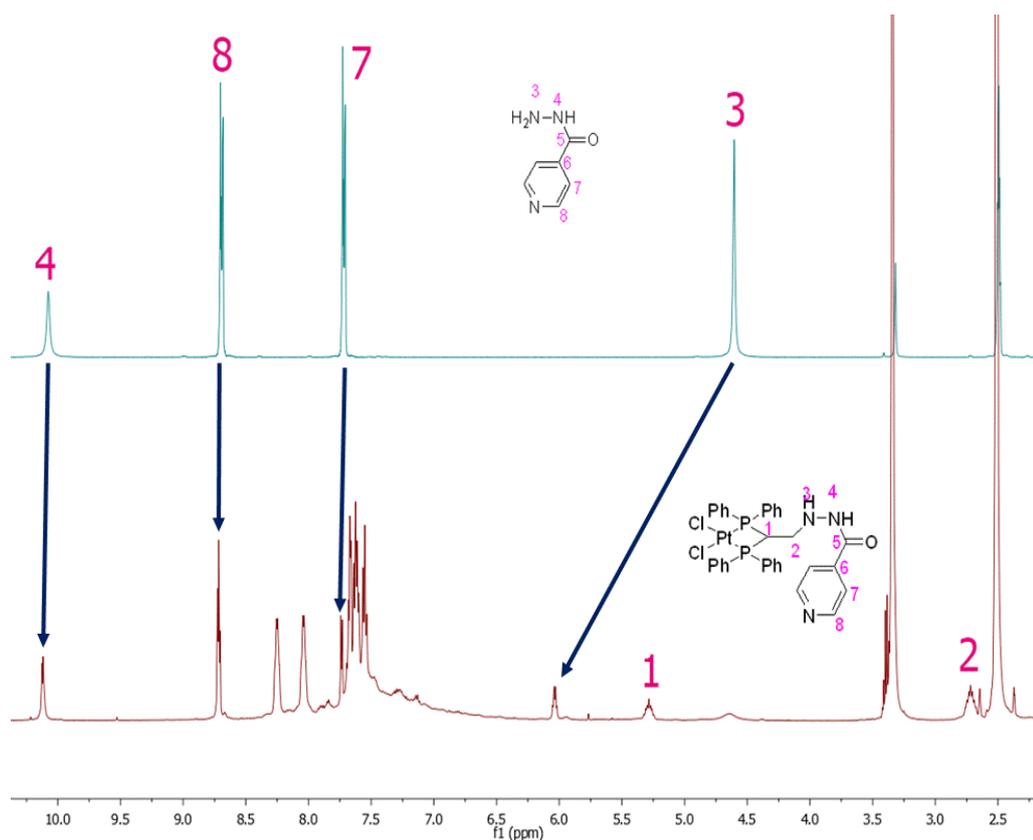


Figura 15. Espectros parciales de ¹H-RMN (DMSO-d₆, 500MHz) para el ligando adicionado (arriba) y para el complejo de adición 4a (abajo).

En el espectro de RMN de ¹³C-¹H} de esta especie la señal del carbono C₆ (140,28 ppm) del anillo de piridina y la señal del carbono C₅ (164,16 ppm) del carbono carbonílico son carbonos cuaternarios, lo que implica que estas señales desaparecen en el espectro DEPT, observando que el carbono C₅ se encuentra más apantallado que el carbono C₆, puesto que se encuentra más cerca de un heteroátomo (Oxígeno). El resto de los carbonos del anillo de piridina, C₇ y C₈ se asignan a las señales de 120,94 y 150,27 ppm respectivamente.

En el espectro de masas (ESI-MS) de este compuesto se observa una señal intensa, centrada a m/z: 727,14, correspondiente a C₃₂H₂₈N₃OP₂Pt.

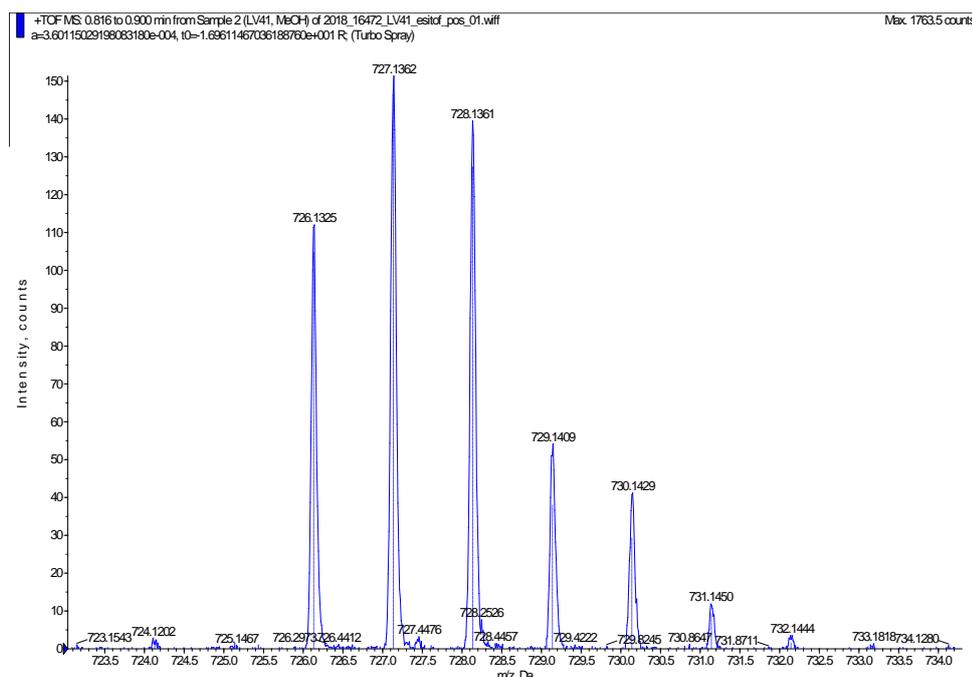
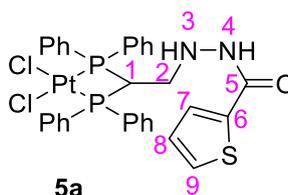


Figura 16. Espectro ESI de alta resolución para el complejo de adición 4a

3.2.6. Complejo de adición 5a



El compuesto **5a** se obtiene como resultado de la adición del ligando tiofeno 2-carbohidrazida al precursor **a**. En los espectros de ^1H y $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$, además de las señales mencionadas anteriormente, se observan las siguientes señales.

En el espectro de RMN de ^1H , las señales correspondientes a 7,54 ppm (multiplete), 7,15 ppm (doble-doblete, $^3J(\text{H}_8\text{H}_9) = 5,0$ Hz, $^3J(\text{H}_8\text{H}_7) = 9,0$ Hz), y 7,79 ppm (doble-doblete, $^3J(\text{H}_9\text{H}_8) = 5,0$ Hz, $^4J(\text{H}_9\text{H}_7) = 0,9$ Hz) se asignan a los protones H7, H8 y H9. Este grupo de señales es coherente con un anillo de tiofeno en el que los protones H7 y H8, y este último con H9 están acoplados en *orto*. También se pueden observar acoplamiento en para de H9 con H7.

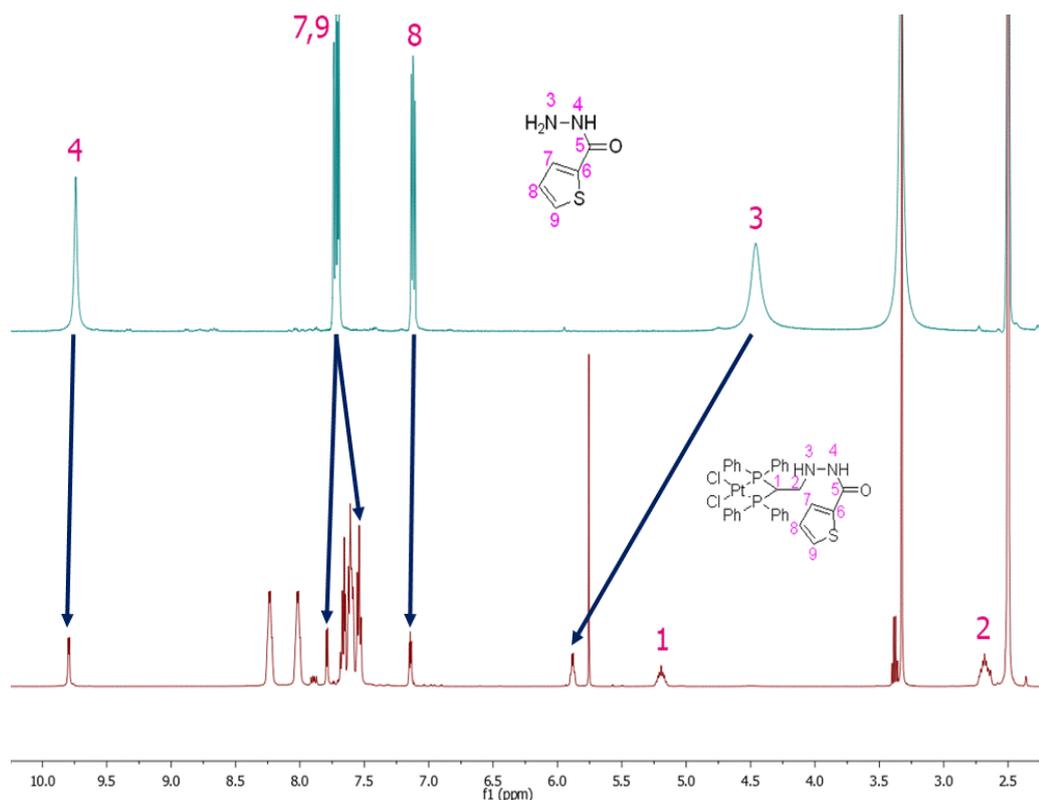


Figura 17. Espectros parciales de ¹H-RMN (DMSO-d₆, 500MHz) para el ligando adicionado (arriba) y para el complejo de adición **5a** (abajo).

En el espectro de RMN de ¹³C-¹H de esta especie la señal del carbono C₆ (137,37 ppm) del anillo de tiofeno y la señal del carbono C₅ (160,86 ppm) del carbono carbonílico son carbonos cuaternarios, lo que implica que estas señales desaparecen en el espectro DEPT, observando que el carbono C₅ se encuentra más desapantallado que el carbono C₆, puesto que se encuentra más cerca de un heteroátomo (Oxígeno). El resto de los carbonos del anillo de tiofeno, C₇, C₈ y C₉ se asignan a las señales de 128,47, 127,97 y 131,15 ppm respectivamente.

En el espectro de masas (ESI-MS) de este compuesto se observa una señal intensa, centrada a m/z: 732,10, correspondiente a la pérdida de dos átomos de cloro y un protón.

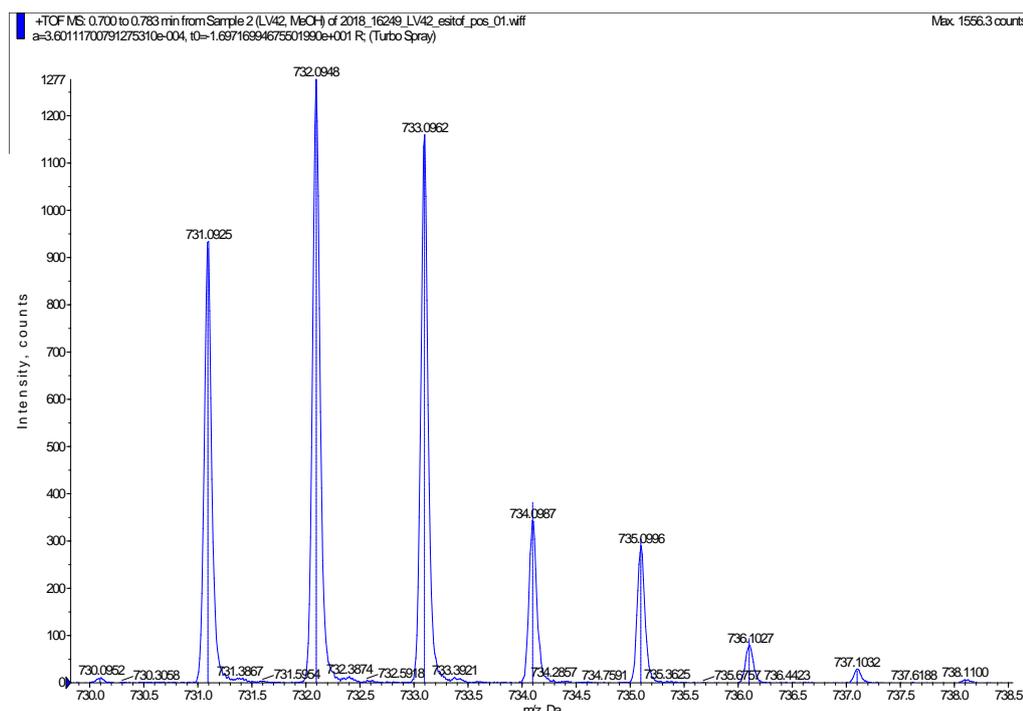


Figura 18. Espectro ESI de alta resolución para el complejo de adición **5a**

3.3. PREPARACIÓN DE LOS METALOCICLOS

Una vez preparados los complejos de adición anteriores, el siguiente paso en el presente trabajo de investigación era la obtención de los metalociclos, empleando ligandos orgánicos derivados de *N*-monoalquil-4,4'-bipiridinio.

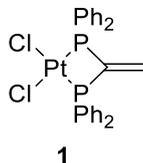
Para la obtención de estas supramoléculas es necesario que el centro metálico, en este caso los complejos **1a-5a**, presenten en su estructura ligandos lábiles, fácilmente desplazables por los ligandos orgánicos derivados del 4,4'-bipiridinio.

Se llevaron a cabo diversas reacciones en las que se pretendía el intercambio de los ligandos cloro por otros coligandos, como por ejemplo triflato o hexafluoroborato, sin embargo, tras la obtención de las nuevas especies, la elucidación estructural de las mismas evidenciaba que no había tenido éxito el intercambio de los dos ligandos cloruro, llevándose a cabo únicamente la extracción de un solo cloro de la esfera de coordinación del platino por un ligando triflato o hexafluoroborato. Se cree que la razón principal de que no tenga éxito la extracción de estos ligandos es que el complejo de adición forme un quelato de cinco miembros, a través de una fosfina y un grupo amino.

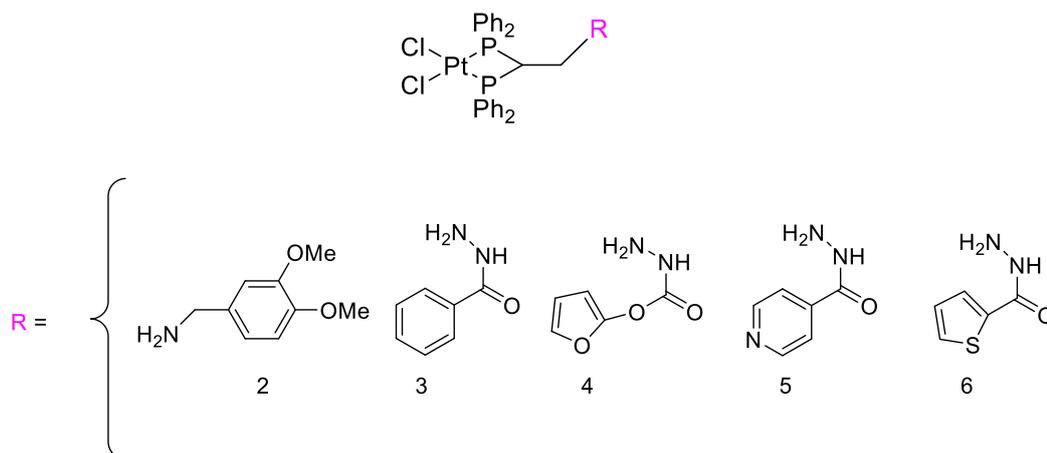
Por el momento, todos los intentos de utilizar los compuestos de adición preparados como esquinas metálicas para el autoensamblaje de nuevos metalociclos fueron infructuosos.

CONCLUSIONES

- Se ha logrado obtener el compuesto precursor **1** a partir de $\text{PtCl}_2(\text{cod})$ por reacción con la fosfina vdpp .



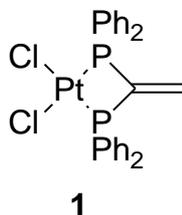
- Posteriormente, se llevó a cabo la adición de diferentes aminas e hidracinas, al complejo precursor. Los resultados obtenidos mediante RMN mono y bidimensionales, junto con la espectroscopía de masas están en buen acuerdo con la formación de este tipo de estructuras.



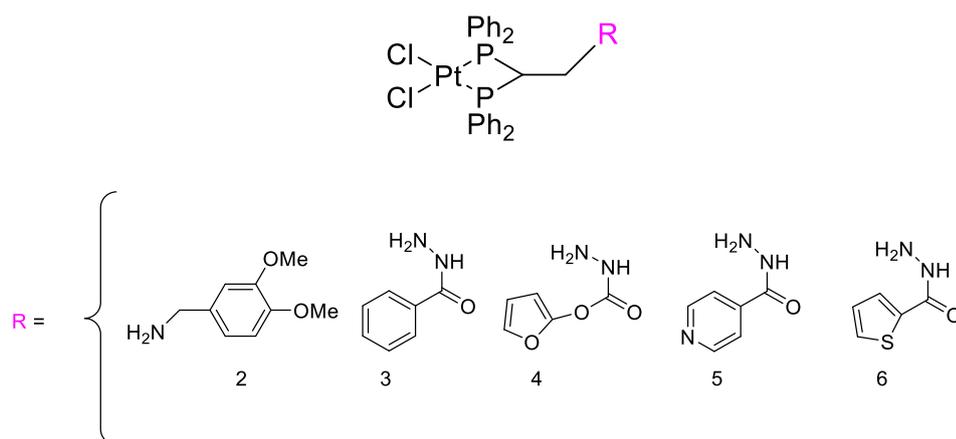
- Las diferentes pruebas de síntesis llevadas a cabo para preparar los metalociclos, a partir de los diferentes complejos precursores de $\text{Pt}(\text{II})$ funcionalizados y el ligando con dos unidades de 4,4'-bipiridina unidas han resultado infructuosos, debido a que el intercambio de los ligandos cloro del centro metálico funcionalizado no se pudo llevar a cabo con éxito.

CONCLUSIONS

- It has been possible to obtain the precursor compound **1** from PtCl₂(cod) by reaction with the phosphine vdpp.

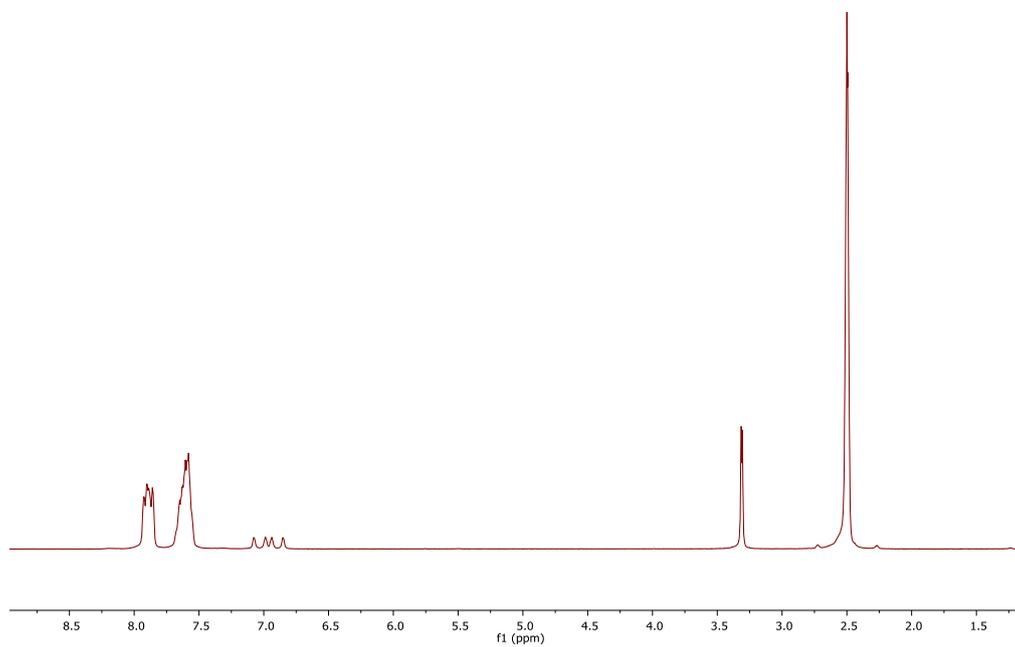
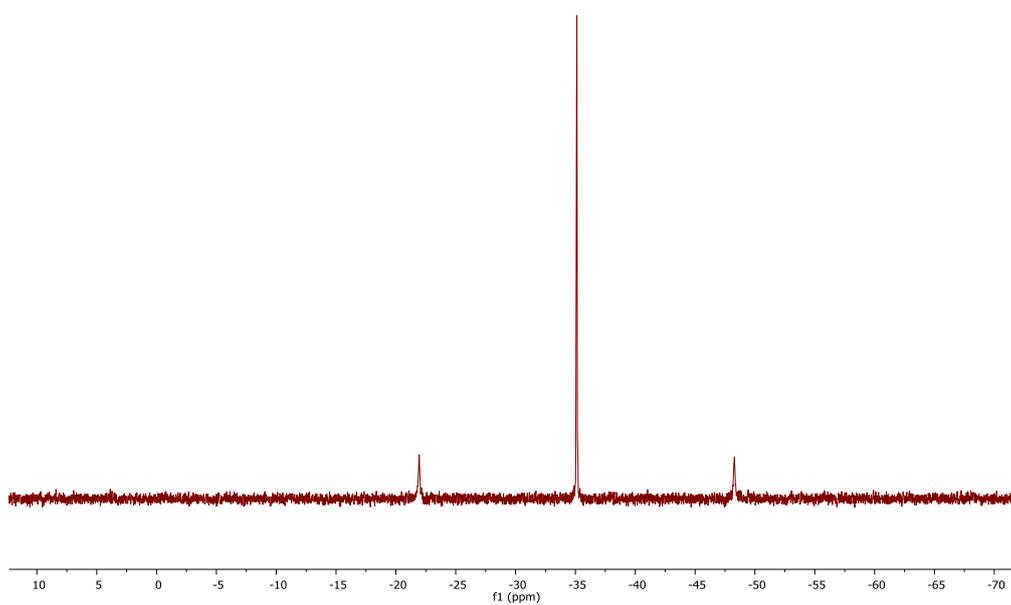


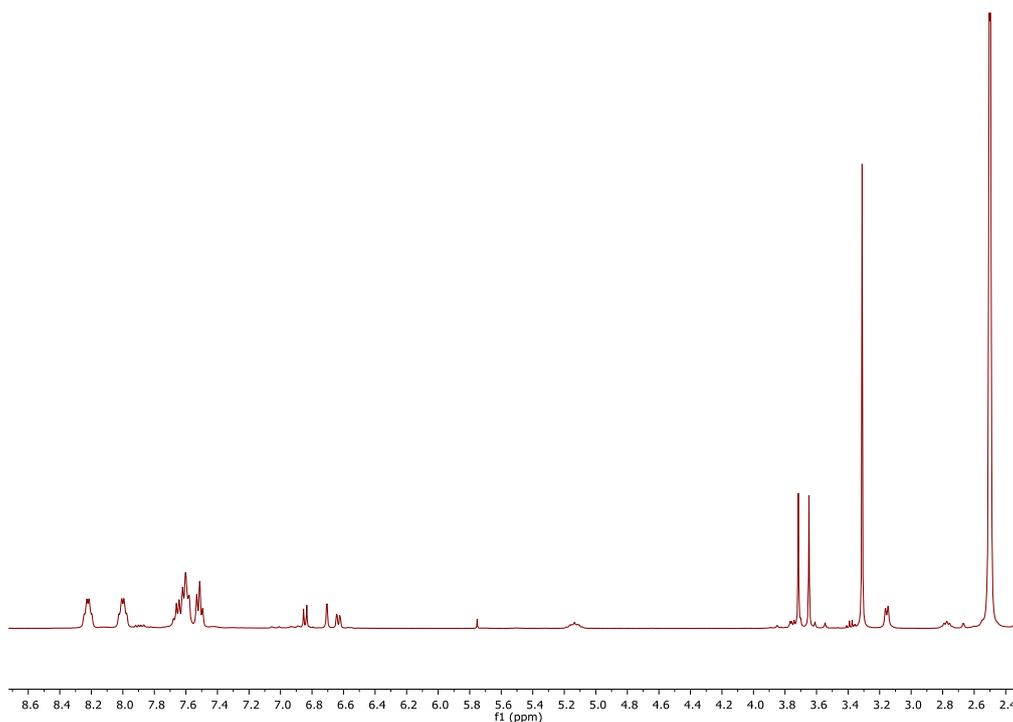
- Subsequently, the addition of different amines and hydrazines to the precursor complex was carried out. The results obtained by single-dimensional and two-dimensional NMR, together with mass spectroscopy, are in good agreement with the formation of this type of structure.



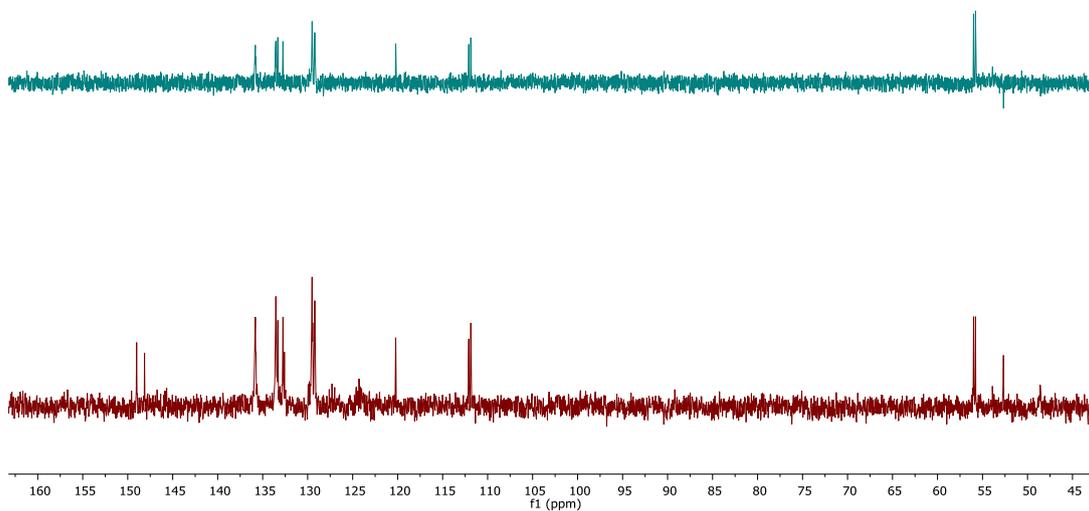
- The different synthesis tests carried out to prepare the metallocycles, from the different functionalized Pt (II) precursor complexes and the ligand with two 4,4'-bipyridine units joined together have been unsuccessful, because the exchange of the chlorine ligands of the functionalized metal center could not be carried out successfully.

ANEXOS

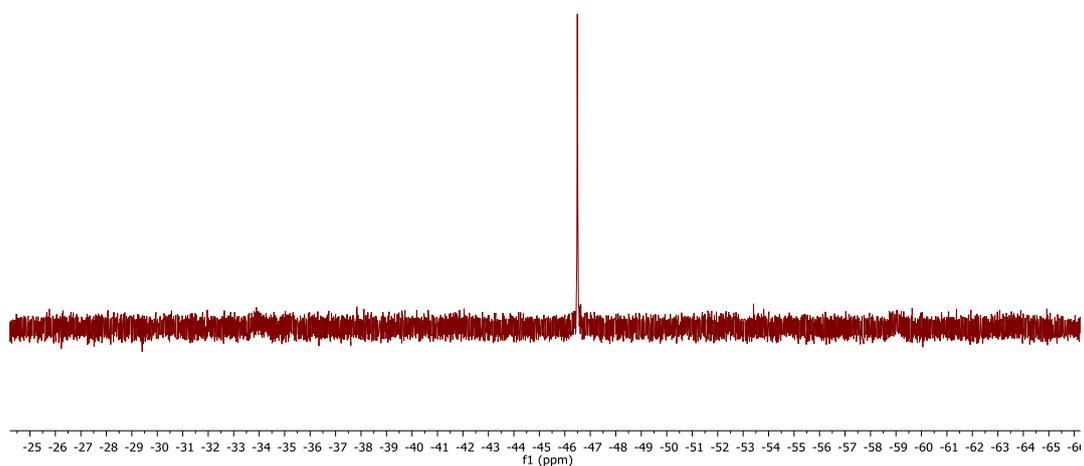
Espectro ^1H (DMSO-d_6 , 300MHz) del precursor **a**Espectro de ^{31}P (DMSO-d_6 , 300MHz) del precursor **a**



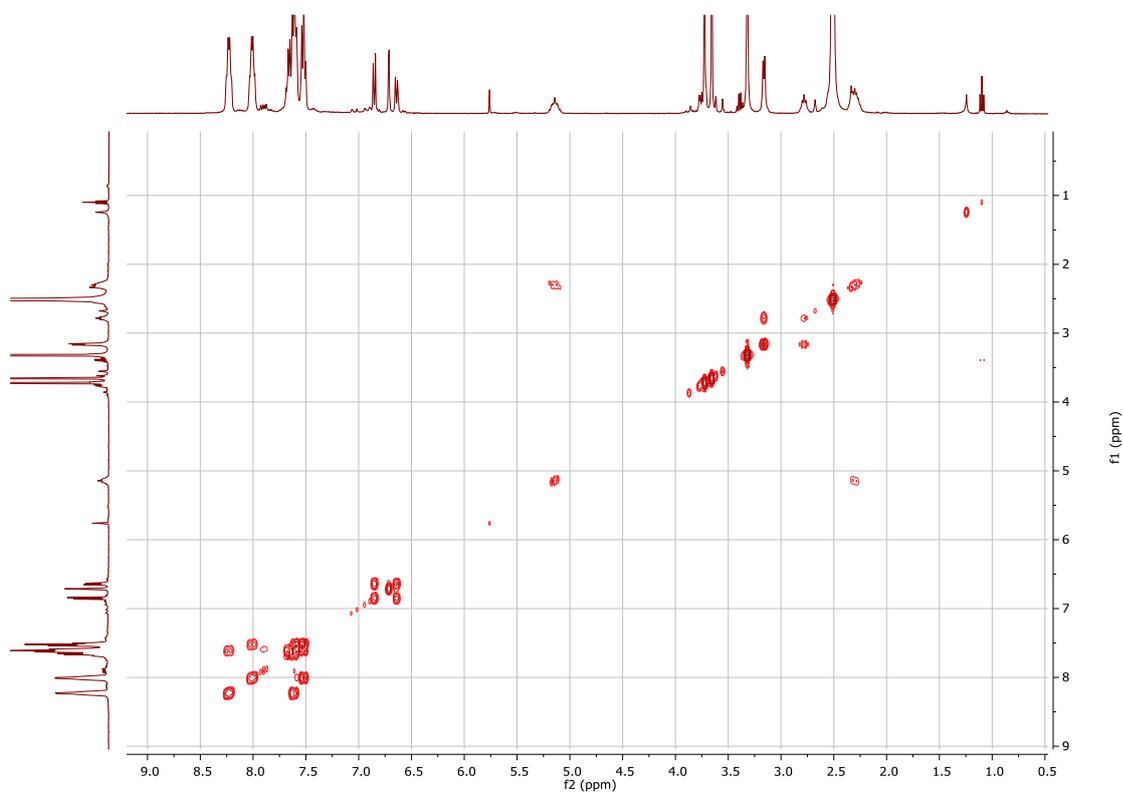
Espectro de ^1H (DMSO- d_6 , 500MHz) del complejo de adición 1a



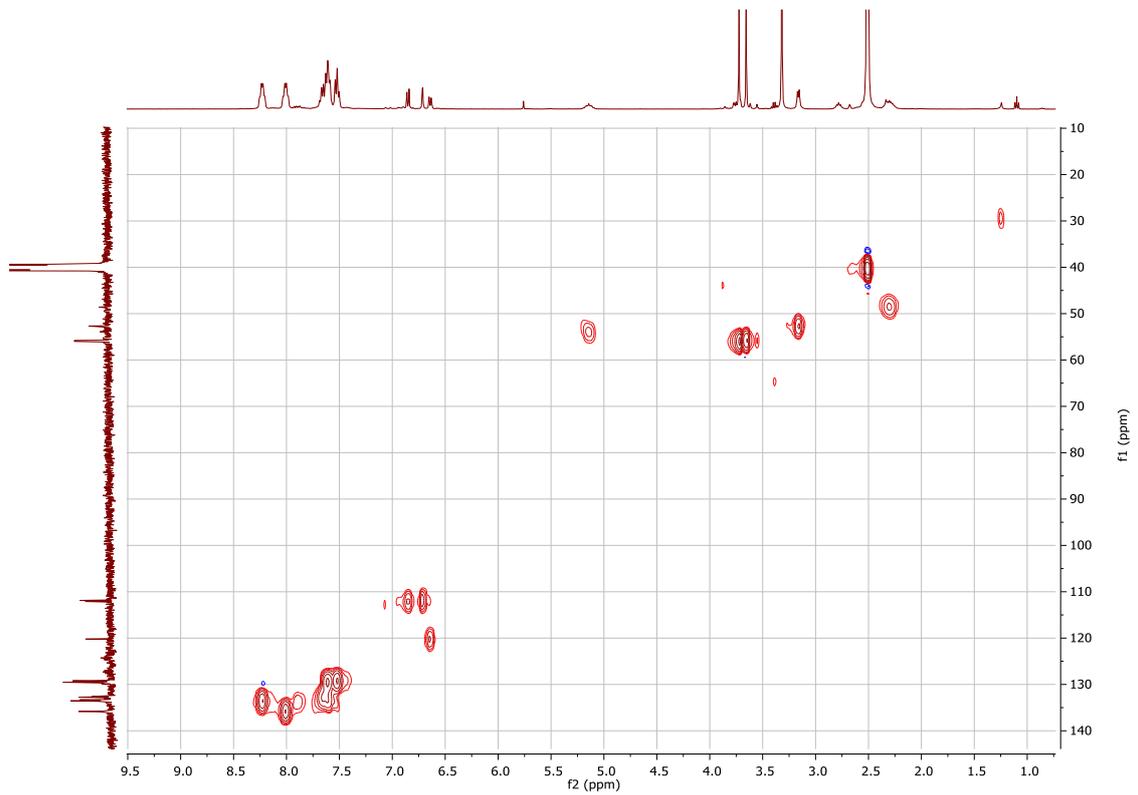
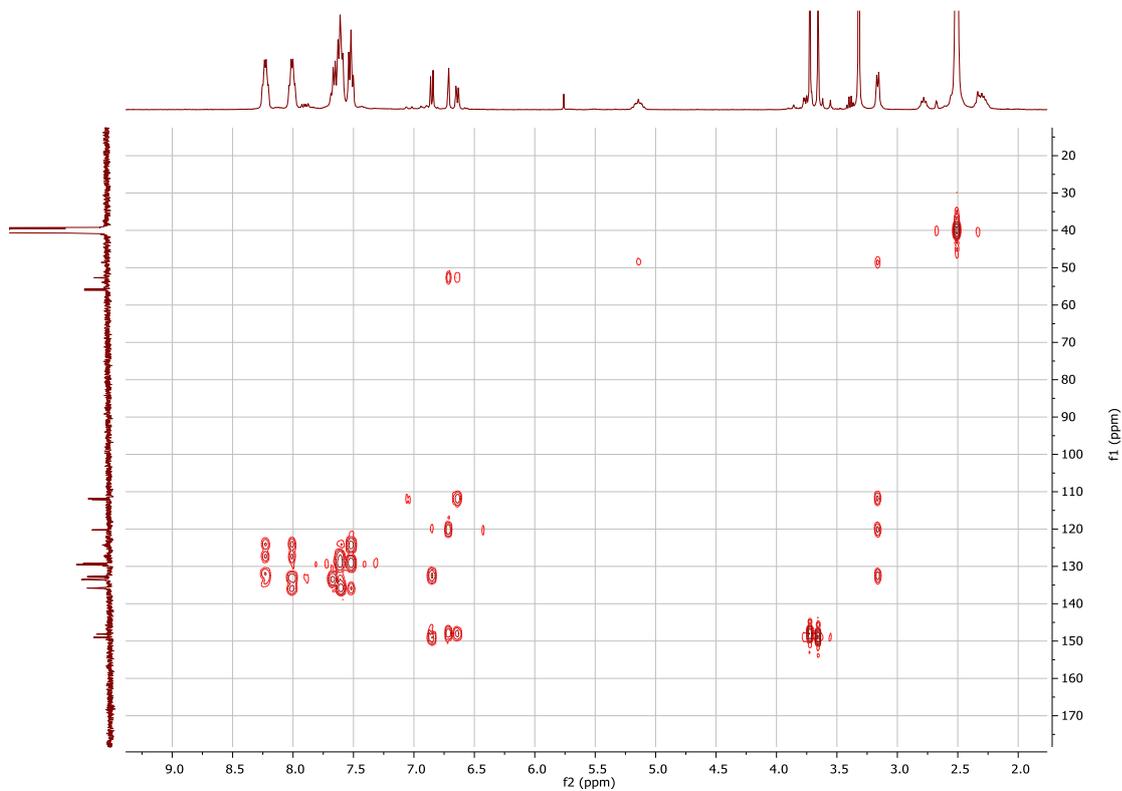
Espectro de ^{13}C y DEPT (DMSO- d_6 , 500MHz) para el complejo de adición 1a

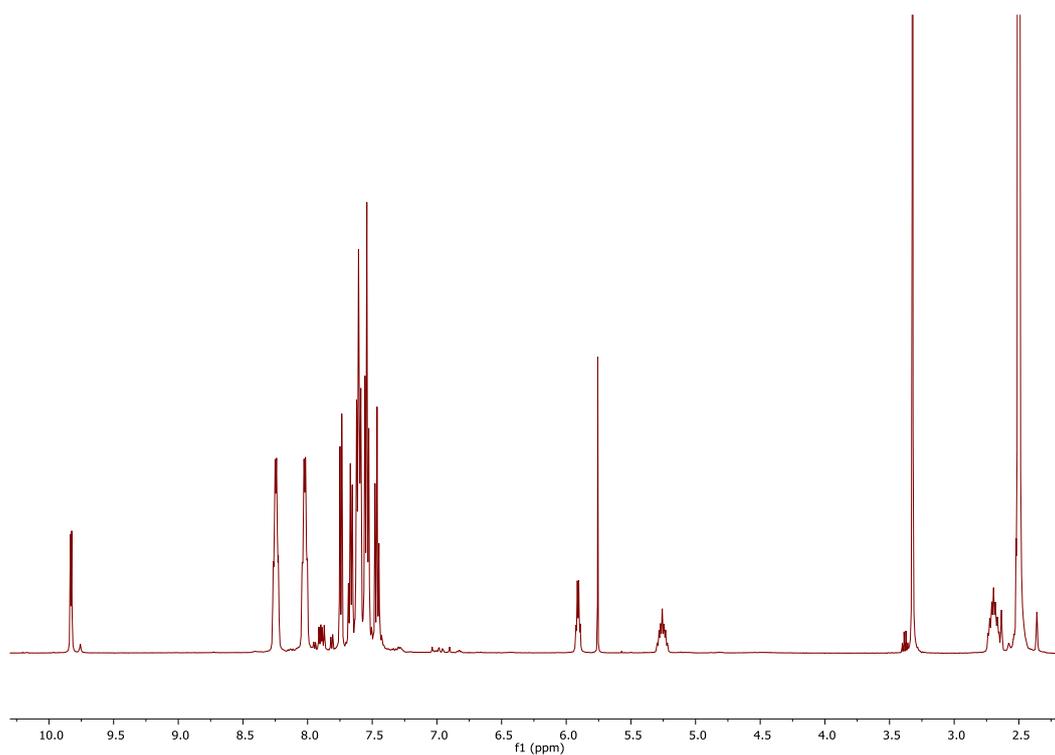


Espectro de ^{31}P (DMSO- d_6 , 500MHz) del complejo de adición 1a

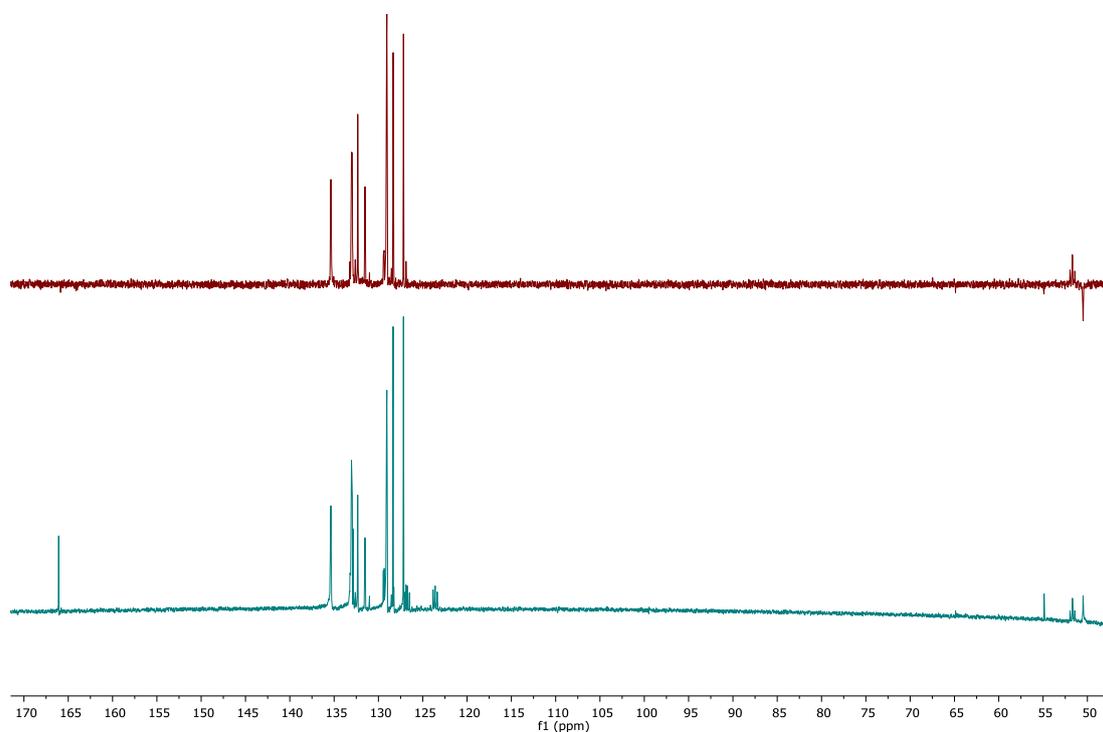


Espectro COSY (DMSO- d_6 , 500MHz) del complejo de adición 1a

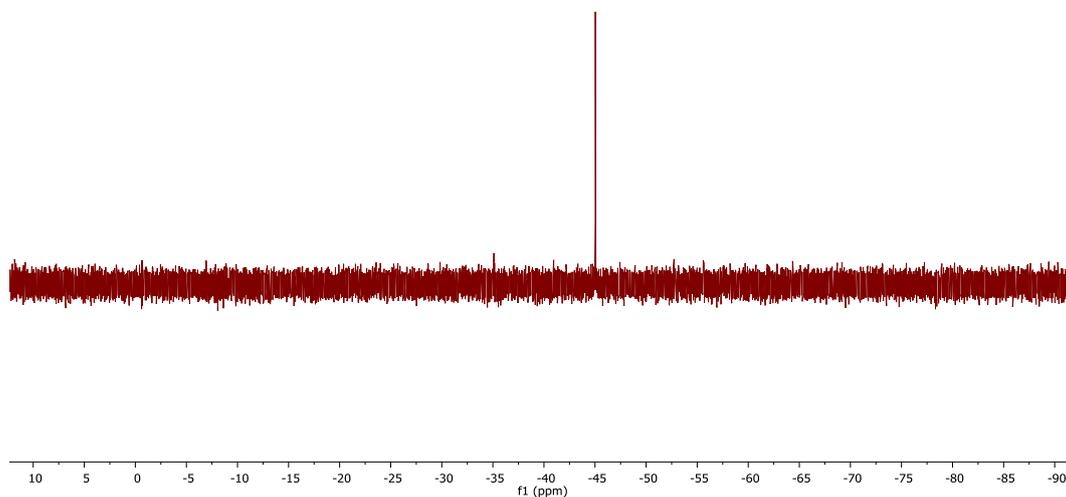
Espectro HMBC (DMSO-d₆, 500MHz) del complejo de inclusión 1aEspectro HSQC (DMSO-d₆, 500MHz) del complejo de inclusión 1a



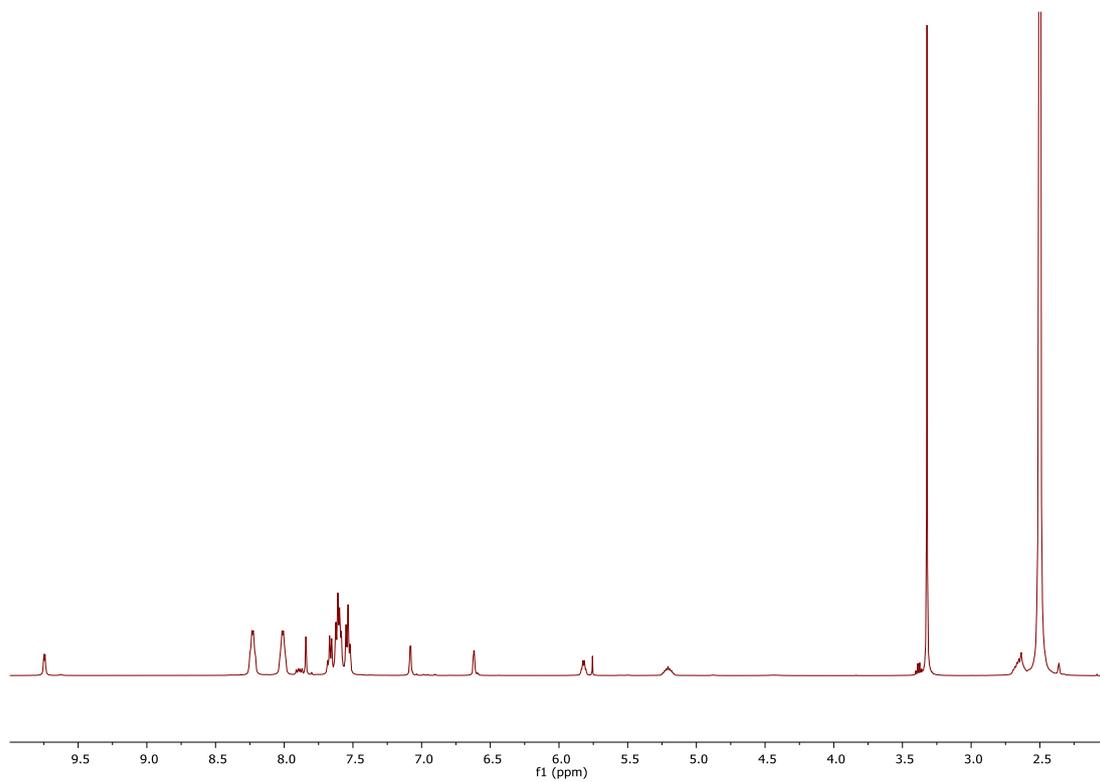
Espectro de ^1H (DMSO- d_6 , 500MHz) del complejo de adición 2a



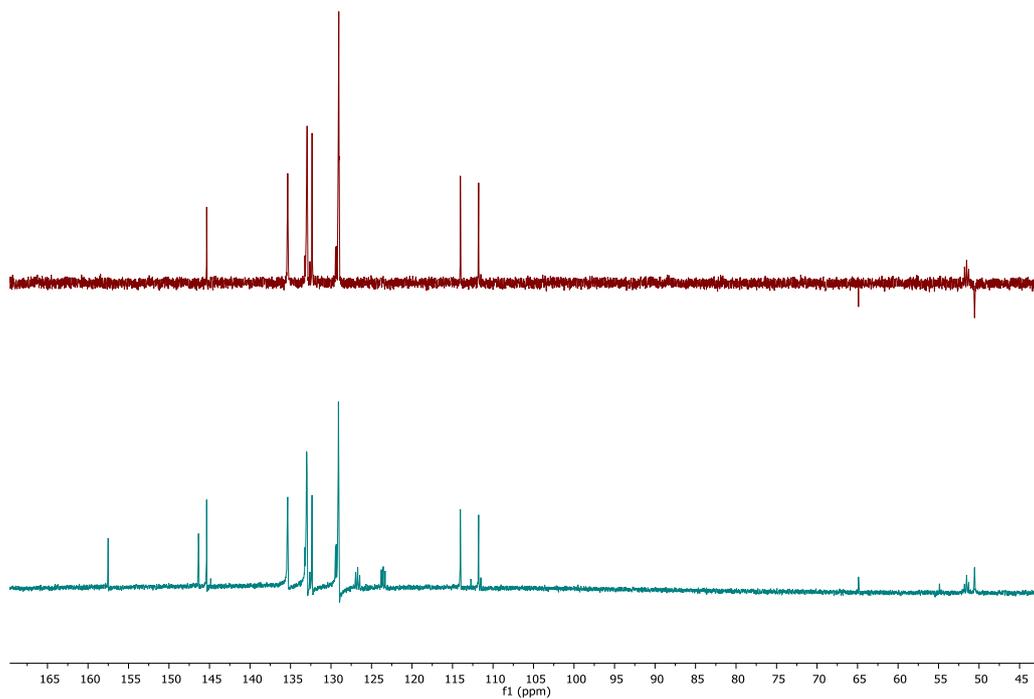
Espectro de ^{13}C y DEPT (DMSO- d_6 , 500MHz) del complejo de adición 2a



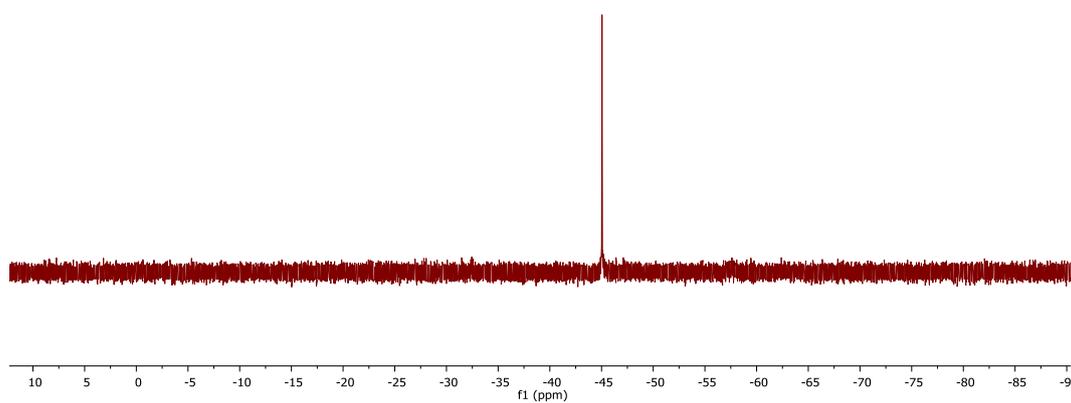
Espectro de ^{31}P (DMSO- d_6 , 500MHz) del complejo de adición 2a



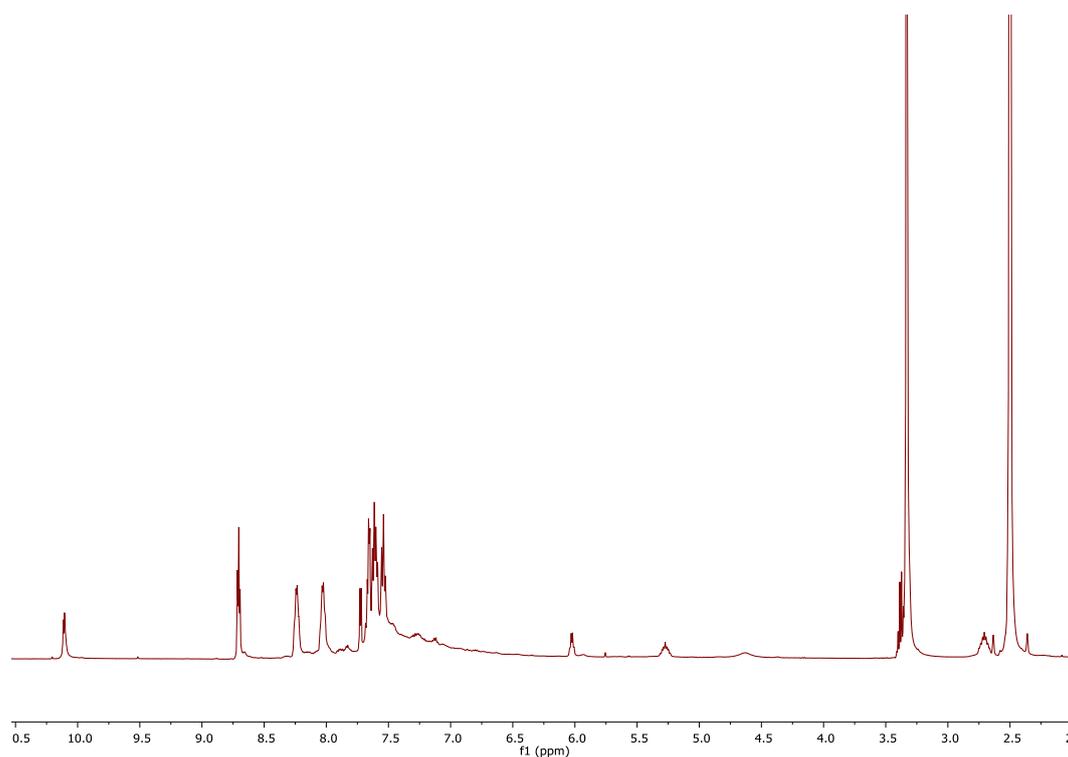
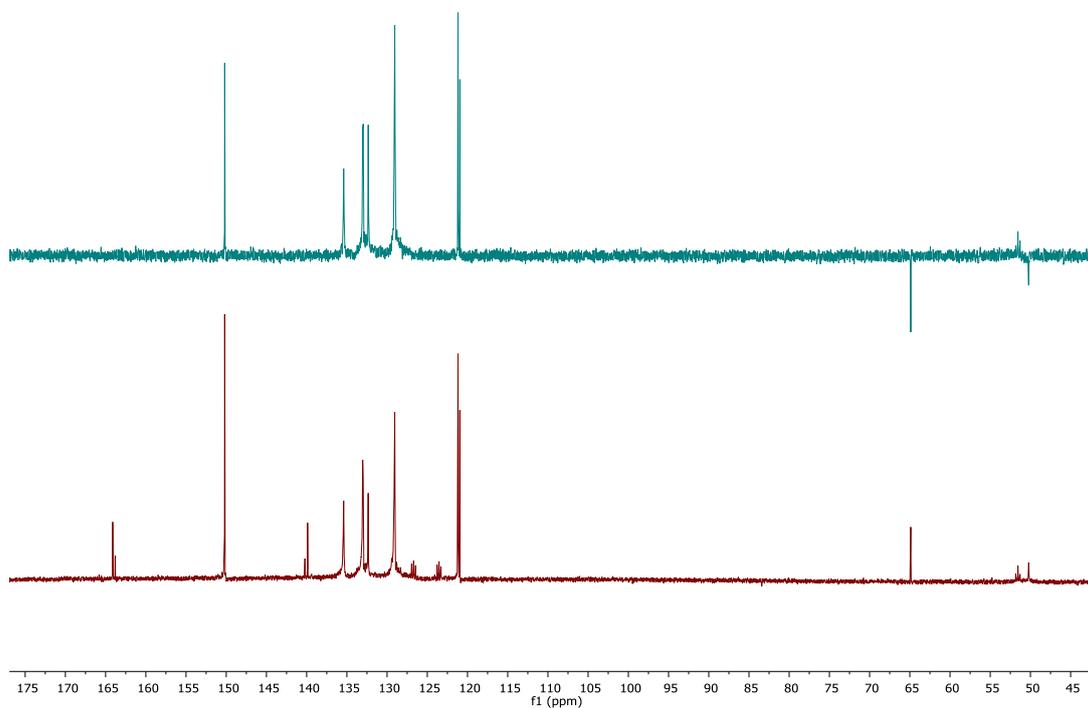
Espectro de ^1H (DMSO- d_6 , 500MHz) del complejo de adición 3a

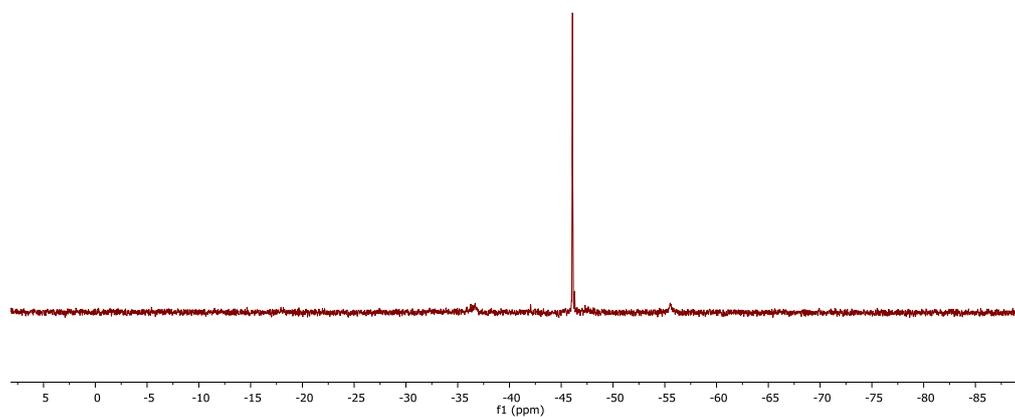


Espectro de ^{13}C y DEPT (DMSO- d_6 , 500MHz) del complejo de inclusión 3a

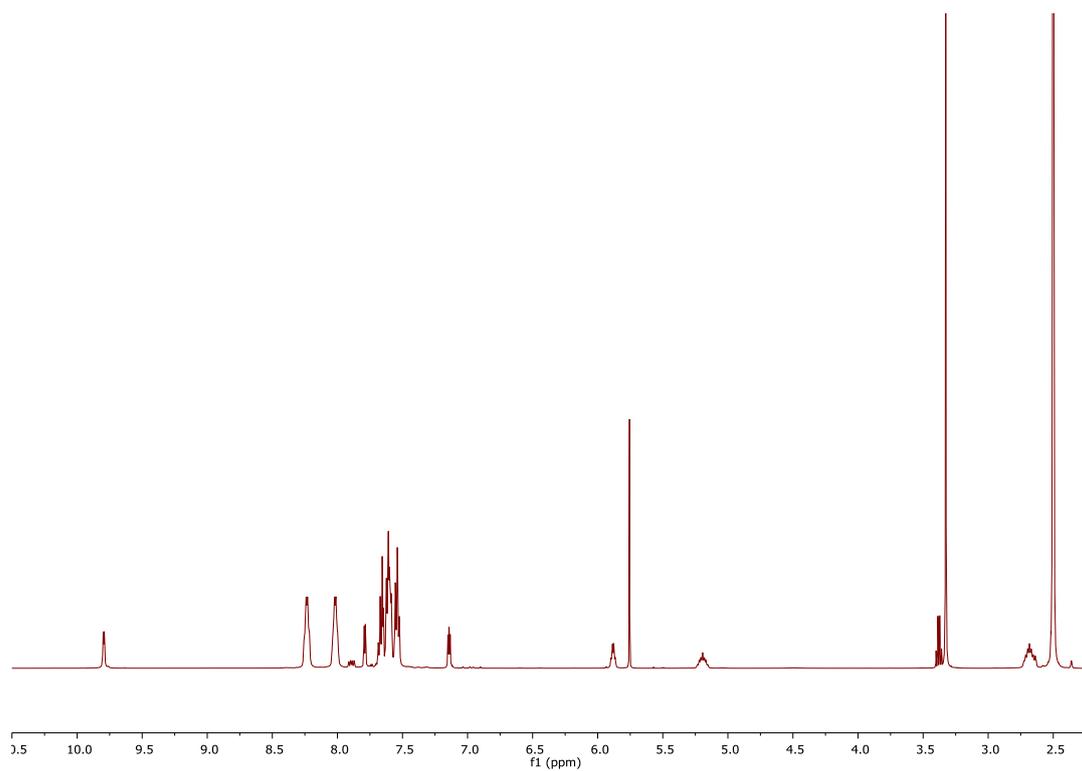


Espectro de ^{31}P (DMSO- d_6 , 500MHz) del complejo de adición 3a

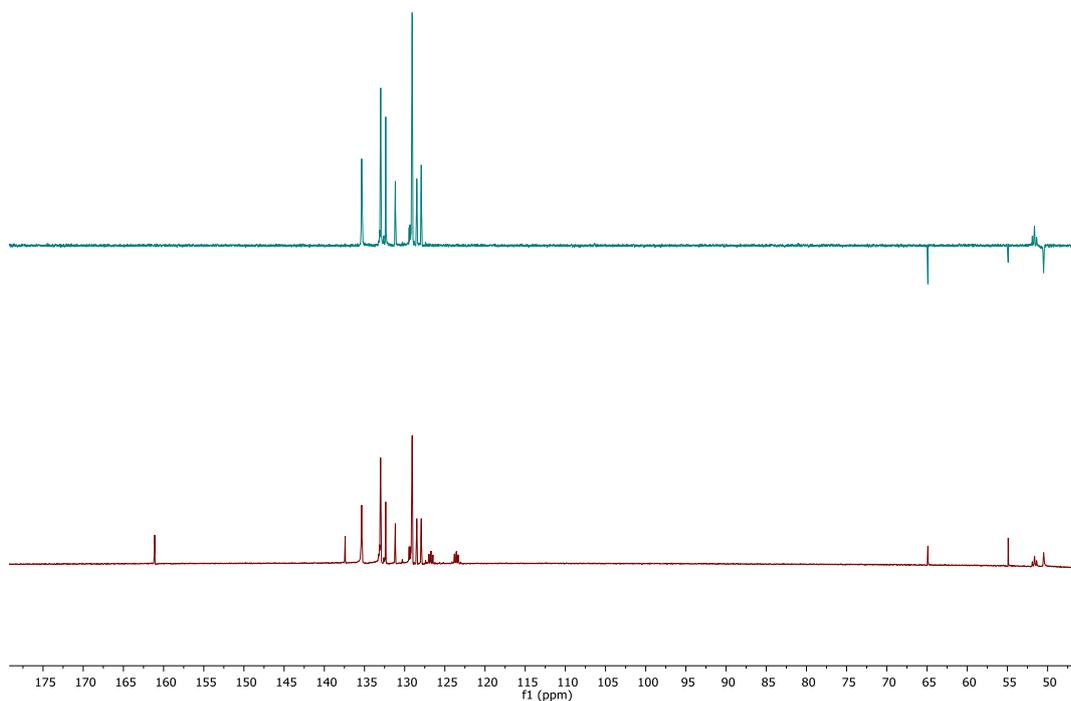
Espectro de ^1H (DMSO- d_6 , 500MHz) del complejo de adición 4aEspectro de ^{13}C y DEPT (DMSO- d_6 , 500MHz) del complejo de adición 4a



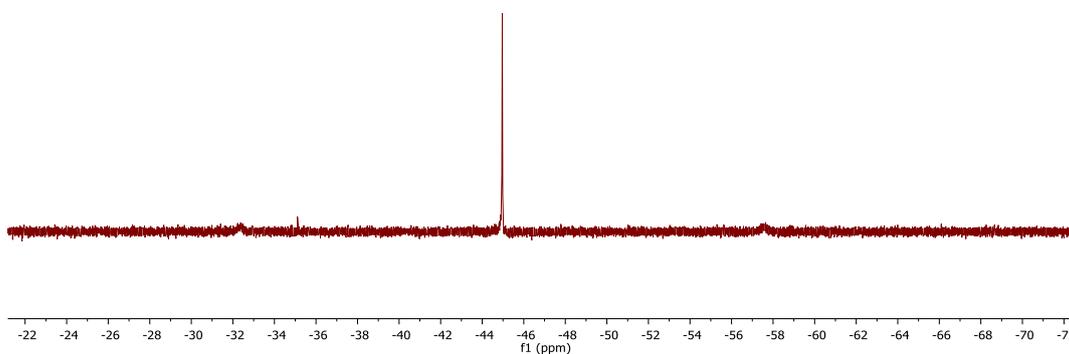
Espectro de ^{31}P (DMSO- d_6 , 500MHz) del complejo de adición 4a



Espectro de ^1H (DMSO- d_6 , 500MHz) del complejo de adición 5a



Espectro de ¹³C y DEPT (DMSO-d₆, 500MHz) del complejo de adición 5a



Espectro de ³¹P (DMSO-d₆, 500MHz) del complejo de adición 5a

