

Estudio experimental y computacional de polígonos supramoleculares de Ni, Pd y Pt autoensamblados con 4,4'-bipiridina

Resumen

Los polígonos y poliedros supramoleculares presentan diversas y novedosas aplicaciones como nanoreactores, en química de inclusión, nanosensores moleculares, entre otras. En este trabajo se presenta la síntesis, caracterización y comparación de polígonos supramoleculares autoensamblados entre complejos de tipo $[M(dppe)(TOF)_2]$, con centros metálicos de un mismo grupo ($M = Ni, Pd$ y Pt) y la molécula orgánica 4,4'-bipiridina. Los análisis realizados por UV-Vis, FT-IR, Raman, 1H -, ^{31}P -, 1H COSY- y ^{19}F - RMN, demostraron que el complejo que contiene níquel formó únicamente un cuadrado, mientras que los complejos que contienen paladio y platino presentaron un equilibrio triángulo-cuadrado. Además se realizaron cálculos PM6 para los complejos supramoleculares, considerando sistemas catiónicos y neutros, tanto en fase gaseosa como en disolución. Los resultados muestran que para los tres metales, sin importar el medio, la formación de cuadrados se ve favorecida energéticamente en comparación con la formación de triángulos. Además, se observa que los centros de Ni promueven mayor la formación de cuadrados, mientras que los centros de Pd la favorecen menos. Las tendencias teóricas se encuentran en concordancia con los resultados experimentales.

Palabras clave: polígono supramolecular, estudios semiempíricos PM6, autoensamblaje, complejos de Ni, Pd y Pt.

Experimental and computational studies of Ni, Pd and Pt supramolecular polygons self-assembled with 4,4'-bipyridine

Abstract

Supramolecular polygons and polyhedral have many novel applications such as nanoreactors, molecular nanosensors, host-guest chemistry, among others. In this work is presented the synthesis, characterization and comparison of supramolecular polygons self-assembled between complexes of type $[M(dppe)(TOF)_2]$, which have metal centers in the same group ($M = Ni, Pd$ and Pt) and the organic molecule 4,4'-bipyridine. Analyses by UV-Vis, FT-IR, Raman, 1H -, ^{31}P -, 1H COSY- and ^{19}F - NMR, showed that the nickel-containing complex only formed a square, while the palladium and platinum containing complexes formed a triangle-square equilibrium. In addition, PM6 calculations for the supramolecular complexes, considering cationic and neutral systems in the gas phase and in solution, were performed. These results reveal that for the three metals, regardless of the environment, the formation of squares is energetically favored over the formation of triangles. Furthermore, it is observed that the Ni centers favor more the formation of squares, whereas the Pt centers favor it less. These theoretical trends are in good agreement with the experimental results.

Keywords: Supramolecular polygon, PM6 semiempirical studies, self-assembly; Ni, Pd and Pt complexes.

Estudos experimentais e computacionais de polígonos supramoleculares Ni, Pd e Pt auto-montados com 4,4'-bipiridina

Resumo

Os polígonos e poliedros supramoleculares apresentam diversas e novas aplicações como nanoreactores, em química de inclusão, nanosensores moleculares, entre outras. Neste trabalho apresenta-se a síntese, caracterização e comparação de polígonos supramoleculares auto-montados entre complexos de tipo $[M(dppe)(TOF)_2]$, com centros metálicos de um mesmo grupo ($M = Ni, Pd$ e Pt) e a molécula orgânica 4,4'-bipiridina. Os análises realizados por UV-vis, FT-IR, Raman, 1H -, ^{31}P -, 1H COSY- e ^{19}F - RMN, demonstraram que o complexo que contém níquel formou unicamente um quadrado, enquanto que os complexos que contém paládio e platino apresentaram um equilíbrio triângulo-cuadrado. Adicionalmente, realizaram-se cálculos PM6 para os complexos supramoleculares, considerando sistemas catiónicos e neutros, tanto em fase gasosa como em dissolução. Os resultados mostram que para os três metais, sem importar o meio, a formação de quadrados é favorecida energeticamente em comparação com a formação de triângulos. Finalmente, foi observado que os centros de Ni favorecem mais a formação de quadrados, enquanto que os centros de Pd são menos favorecidos. As tendências teóricas mostraram concordância com os resultados experimentais.

Palavras-chave: supramolecular polígono, PM6 estudos semi-empíricos, auto-montagem, complexos de Ni, Pd e Pt.

Introducción

LA CONSTRUCCIÓN DE ARREGLOS MOLECULARES basada en el reconocimiento entre unidades moleculares complementarias, ha permitido obtener una amplia variedad de polígonos y poliedros supramoleculares. En la síntesis de estas estructuras, los metales de transición más utilizados han sido el Paladio(II) y el Platino(II) (1, 2). Sin embargo, se han encontrado reportes en los cuales se han empleado otros metales tales como: Cromo (3), Plata (4), Molibdeno (5) y Rodio (6), entre otros. De igual manera, a la fecha únicamente se han encontrado reportes de dos cuadrados supramoleculares (7, 8) y de dos cubos (9, 10), sintetizados a partir de complejos de Níquel(II) con diferentes ligantes conectores. La construcción de cuadrados moleculares a partir de centros metálicos de Pd(II) y Pt(II), los cuales han sido desarrollados principalmente por Fujita y Stang (1, 2, 12), ha despertado el interés científico por las amplias propiedades y aplicaciones químicas encontradas, como nanoreactores, sensores moleculares, química de inclusión, síntesis de nano partículas, nano catálisis y reconocimiento molecular (13, 14). Por consiguiente, en el futuro se planean realizar estudios electroquímicos a los polígonos obtenidos, con el fin de ampliar la información acerca de posibles aplicaciones que puedan tener estas estructuras.

Algunas consideraciones importantes a tener en cuenta que permiten direccionar el proceso de auto-ensamblaje de estos polígonos supramoleculares son: los enlaces débiles, la favorabilidad entálpica, la viabilidad termodinámica, la concentración, el solvente, la labilidad del enlace metal-nitrógeno, el ángulo y la fuerza del ligando quelante, la naturaleza del ión metálico, la temperatura, la cinética del proceso, y el ángulo de apertura (15). Con base en estas variables, en muchos ensamblajes metalo-supramoleculares se presentan equilibrios entre dos o más especies, debido a que no hay una clara preferencia por una de ellas desde un punto de vista termodinámico. Algunos de los autores que han estudiado estos equilibrios son Ferrer (15), Würthner (16) y Cotton (17), quienes han reportado la formación de especies altamente simétricas en equilibrio (triángulo-cuadrado).

El interés principal de esta investigación es contribuir al desarrollo y comprensión de la química supramolecular y las arquitecturas moleculares, construidas mediante el autoensamblaje de complejos metálicos de un mismo grupo. Con tal fin se desarrollaron por primera vez algunos polígonos supramoleculares (cuadrados y triángulos) a partir de diferentes complejos de coordinación del tipo: $[M(dppe)(TOF)_2]$ (M: Ni [2], Pd [3] y Pt [4], (TOF: trifluorometanosulfonato, dppe: difenilfosfino etano)) junto con el ligante orgánico lineal 4,4'-bipiridina [1] (18, 19), los cuales actúan como vértices y aristas en la formación (autoensamblaje) de estas especies supramoleculares. De igual manera, debido al carácter de buen grupo saliente que posee el ion trifluorometanosulfonato (triflato), y gracias a su baja nucleofilicidad y gran tamaño, actúa como contraión estabilizando estas arquitecturas supramoleculares.

Las especies macrocíclicas supramoleculares obtenidas fueron caracterizadas por diferentes técnicas espectroscópicas (UV-Vis, FT-IR, Raman, 1H -, ^{31}P -, ^{19}F - y COSY-RMN); cabe resaltar que los análisis realizados mediante espectroscopia Raman y los cálculos teóricos semiempíricos PM6 se constituyen en los primeros estudios realizados a polígonos supramoleculares que poseen centros metálicos de un mismo grupo: níquel [5], paladio [6], [7] y platino [8], [9], autoensamblados con 4,4'-bipiridina [1].

Finalmente, según los análisis realizados se pudo determinar que las especies supramoleculares obtenidas para el caso de los complejos del Pd, un equilibrio con una relación de formación de 72% para el cuadrado y 28% triángulo, mientras para las especies de platino la formación corresponde a un 74% triángulo y a un 26% de cuadrado. Finalmente en el autoensamblaje del complejo de níquel, se obtuvo un 100% de especie cuadrada. De igual manera, los cálculos teóricos soportan cual es la especie predominante para cada metal.

Materiales y métodos

Equipos

- *Raman*: los espectros Raman fueron tomados en el equipo Raman Spectroscope Thermo Scientific DXR 780 nm Laser.
- *Espectroscopia RMN*: 1H , ^{31}P y COSY fueron tomados en el equipo Bruker Advance Ultrashield (400 y 162 MHz).

Modelamiento molecular

Los cálculos semiempíricos PM6 fueron realizados con el programa MOPAC2012, con el fin de estudiar la estructura y estabilidad relativa de los complejos [5-9]. Por tal razón se optimizó la geometría de las especies catiónicas $[M(dppe)(4,4'-bipy)]_3^{6+}$ y $[M(dppe)(4,4'-bipy)]_4^{8+}$ y neutras $[M(dppe)(4,4'-bipy)]_4(TOF)_8$ y $[M(dppe)(4,4'-bipy)]_3(TOF)_6$. En estos cálculos se impuso el grupo de simetría C_4 para los complejos cuadrados y el grupo C_3 para los triangulares. La convergencia en la geometría se alcanzó cuando la norma del gradiente era menor a 0,1 kcal/mol. Además, se realizaron cálculos de punto sencillo COSMO/PM6, usando las geometrías optimizadas para determinar la entalpía de solvatación en los compuestos neutros.

Síntesis

Todas las síntesis fueron realizadas utilizando reactivos sin ningún tipo de tratamiento previo, grado analítico. La caracterización de los complejos $[M(dppe)(TOF)_2]$ (M: Ni [2], Pd [3] y Pt [4] y TOF: trifluorometanosulfonato, dppe: difenilfosfino etano), fue llevada a cabo según reportes previos.

Resultados

La síntesis del complejo [2] se realizó según lo reportado por Torres *et al.* (20) y por Fallis *et al.* (21). La síntesis del complejo [3] se realizó según reportes publicados por Posada (19) y Fallis (21). De igual manera, el complejo [4] fue obtenido con base en reportes de Fallis (21). El autoensamblaje de las especies supramoleculares se realizó según procedimientos similares reportados por Stang *et al.* (22). Todos los autoensamblajes fueron realizados utilizando como solvente cloroformo [cuadrado 5] y diclorometano [especies 6-10], mezclando el complejo $[M(dppe)(TOF)_2]$ (M: Ni [2], Pd [3], Pt [4]) y 4,4'-bipiridina [1], en cantidades estequiométricas 1:1 (22) (Figura 1).

Cuadrado supramolecular [5]

A $1,98 \times 10^{-4}$ moles (150 mg) del complejo [2] disueltos en 100 ml de $CHCl_3$, fueron adicionadas $1,98 \times 10^{-4}$ moles (31 mg) de 4,4'-bipiridina [1], disueltos en 50 ml de $CHCl_3$. La reacción se realizó en un balón de tres bocas bajo atmosfera de nitrógeno, con agitación magnética permanente y a temperatura ambiente por 3 semanas. Inicialmente, la solución del complejo [2], presentó un color amarillo intenso, el cual no varió al agregar la solución de 4,4'-bipiridina [1], por lo cual se protegió de la luz y se dejó reaccionar. Al transcurrir dos semanas de reacción, la solución presentó un color amarillo ocre bastante oscuro, esta solución no varió, fue estable al dejar la mezcla reaccionar por una semana más. Por consiguiente, se detuvo la reacción y se retiró el exceso de solvente en el rotavapor a 35 °C y 350 mBar, obteniéndose un polvo color verde oscuro, al cual fue necesario realizarle lavados sucesivos con éter para retirar la 4,4'-bipiridina sin reaccionar. Finalmente, fue secado en alto vacío por 4h, obteniéndose un rendimiento del

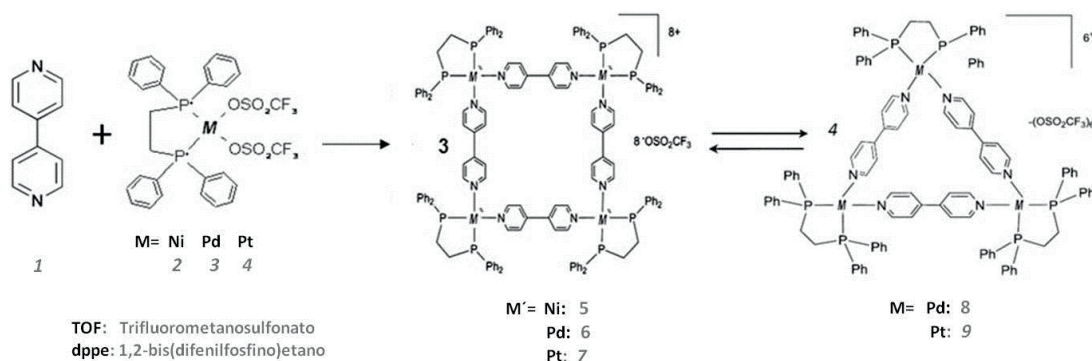


Figura 1. Reacción de autoensamblaje entre el ligante aceptor [1] y los complejos metálicos de Ni [2], Pd [3] y Pt [4], para la síntesis de las especies macrocíclicas [5 a 9].

76%. **UV-Vis** ($\lambda_{\text{max}}^{\text{CHCl}_3}$: nm): 277,00 (TC L-M), 288,00 (TC L-M), 310,00 ($\pi-\pi^*$), 335,00 ($\pi-\pi^*$). **FT-IR cercano** ($\bar{\nu}_{\text{pastilla en KBr}}$: cm^{-1}): 3058,98 (v CH), 1835,03 (v CC), 2924,99 (v CH_2), 2850,99 (v CH_2), 1606,17 (v CN), 1437,02 (v CN), 810,82 (v CN), 1258,33 (v SO), 1150,08 (v SO), 1100,12 (v CF), 1029,20 (v CF), 636,38 (v SO). **Raman** (cm^{-1}): 1618,67 (v C-C bipiridina), 1303,05 (v C-C), (v C-N), (v C-H), 321,07 (v Ni-N). **RMN ^1H** (400 MHz, acetona d_6 , δ): 8,60 (d, 16 H, $J = 6,03$ Hz), 7,10 - 7,70 (m, 96 H, C_6H_5), 3,99 (d, $J = 4,80$ Hz, 16 H, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$). **RMN ^{31}P** (acetona d_6 , 162 MHz, H_3PO_4 85%, δ): 30,57 (s, P-dppe.). **RMN ^{19}F** (acetona d_6 , 282 MHz, $(\text{C}_2\text{HF}_3\text{O}_2)$, δ): -78,87 (s, $-\text{SO}_3\text{CF}_3$). **COSY $^1\text{H}-^1\text{H}$** : especie cuadrada (δ : 8,60 a 4,4'-bipiridina con δ : 7,70 protones grupo fenilo dppe.) (18).

Especies supramoleculares [6] y [7]

A $9,96 \times 10^{-5}$ moles (0,080 g) del complejo [3] disueltos en 12 ml de CH_2Cl_2 , se adicionaron $9,96 \times 10^{-5}$ moles (0,016 g) de 4,4'-bipiridina ($\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2$) [1] disueltos en 10 ml de CH_2Cl_2 . La reacción se realizó en un balón de tres bocas bajo atmosfera de nitrógeno, con agitación magnética permanente y a temperatura ambiente por 3 h. La solución inicial del complejo [3] presentó un color amarillo, la cual se tornó incolora al agregar la 4,4'-bipiridina [1]. La solución resultante fue disminuida hasta aproximadamente 5 ml en el rotavapor, luego se adicionaron 10 ml de éter etílico, formándose un precipitado blanco que corresponde a las especies en equilibrio. Este precipitado fue filtrado y purificado, a través de lavados sucesivos con éter y secado en alto vacío por 4 h. De esta manera se obtuvo un total de 0,075 g, el cual es un polvo fino de color blanco (Rendimiento 88%). **UV-Vis** ($\lambda_{\text{max}}^{\text{CHCl}_3}$: nm): 270,00 (TC L-M), 324,01 ($\pi-\pi^*$). **FT-IR cercano** ($\bar{\nu}_{\text{pastilla en KBr}}$: cm^{-1}): 3095,14 (v CH), 2924,10 (v CH), 2853,66 (v CH), 1716,17 (v C-C), 1610,14 (v C-N), 1437,78 (v C-N), 1258,99 (v SO), 1158,37 (v SO), 1104,49 (v C-F), 1029,65 (v C-F), 818,78 (v C-N), 637,74 (v SO). **Raman** (cm^{-1}): 1648,40 (v C-C bipiridina), 1295,97 (v C-C), (v C-N), (v C H), 319,01 (v Ni-N). **RMN ^1H** (400 MHz, acetona- d_6 , δ): 3,40 (d, 16 H, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$), 7,98-7,48 (m, 96 H, $-\text{C}_6\text{H}_5$), 8,80 (d, $J = 4,77$ Hz, 16 H, Ha 4,4'-bipiridina cuadrado) y 8,65 (d, $J = 4,97$ Hz, Ha 4,4'-bipiridina triángulo). **RMN ^{31}P** (acetona- d_6 , 162 MHz, H_3PO_4 85%, δ): 66,60 (s, P-dppe, Cuadrado Supramolecular) y 68,20 (s, P-dppe, triángulo Supramolecular). **RMN ^{19}F** (acetona- d_6 , 282 MHz, fluorobenceno ($\text{C}_6\text{H}_5\text{F}$), δ): -77,68 (s, $-\text{SO}_3\text{CF}_3$ coordinado). **COSY $^1\text{H}-^1\text{H}$** : Especie cuadrada (δ : 8,80 a 4,4'-bipiridina con δ : 7,98-7,48 protones grupo fenilo dppe.), Especie triangular (δ : 8,65 a 4,4'-bipiridina con δ : 7,98 - 7,48 protones grupo fenilo dppe.) (18).

Especies supramoleculares [8] y [9]

A $8,96 \times 10^{-5}$ moles (0,080 g) de [6], disueltos en 10 ml de CH_2Cl_2 , fueron adicionadas $1,12 \times 10^{-4}$ moles (0,017 g) de 4,4'-bipiridina [1], disueltos en 10 ml de CH_2Cl_2 . La reacción se llevó a cabo en un balón de 100 ml, protegido de la luz y bajo agitación magnética permanente durante 6 días. Al inicio la reacción se tornó translúcida, durante las primeras 72 horas no se observó cambio alguno en cuanto a la apariencia de la mezcla de reacción, por lo cual se dejó reaccionar hasta observar algún tipo de cambio. Pasadas las siguientes 72 horas, la mezcla de reacción tomó un color verde claro, el cual permaneció constante. Luego fue extraído todo el solvente con ayuda del rotavapor a presión reducida, obteniéndose un polvo fino de color verde claro brillante. Finalmente este precipitado, fue secado en alto vacío por 4 h y pesado, obteniéndose 0,304 g (rendimiento 79 %). **UV-vis** ($\lambda_{\text{max}}^{\text{CHCl}_3}$: nm): 279,00 (TC L-M), 283,00 (TC L-M), 287,00 ($\pi-\pi^*$). **FT-IR cercano** ($\bar{\nu}_{\text{pastilla en KBr}}$: cm^{-1}): 3054,46 (vCH), 2921,23 (vCH), 2850,97 (vCH), 1972,73 (vCC), 1614,41 (vCN), 1436,61 (vCN), 1259,71 (vSO), 1153,41 (vSO), 1105,68 (vCF), 1029,34 (vCF), 812,02 (vCN), 636,68 (vSO). **Raman** (cm^{-1}): 1615,18 (v C-C bipiridina), 1294,16 (v C-C), (v C-N), (v C H). **RMN ^1H** (400 MHz, acetona- d_6 , δ): 2,85 (d, 16 H, $J = 4,57$ Hz, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$), 7,10-7,86 (m, 96 H, $-\text{C}_6\text{H}_5$), 8,87 (8 H, Ha 4,4'-bipiridina, triángulo) y 8,67 (8 H, Ha 4,4'-bipiridina, cuadrado). **RMN ^{31}P** (acetona- d_6 , 162 MHz, H_3PO_4 85%, δ): 35,67 (s, P-dppe, Cuadrado Supramolecular, $J_{\text{Pt-P}}$: 3254,29 Hz) y 37,37 (s, P-dppe, triángulo Supramolecular, $J_{\text{Pt-P}}$: 3245,23 Hz). **RMN ^{19}F** (acetona- d_6 , 282 MHz, fluorobenceno ($\text{C}_6\text{H}_5\text{F}$), δ): -79,56 (s, $-\text{SO}_3\text{CF}_3$ coordinado). **COSY $^1\text{H}-^1\text{H}$** : especie triangular (δ : 8,87 a 4,4'-bipiridina con δ : 7,10 - 7,86 protones grupo fenilo dppe), especie cuadrada (δ : 8,67 a 4,4'-bipiridina con δ : 7,10 - 7,86 protones grupo fenilo dppe.) (18).

Discusión de resultados

Con relación a los estudios de UV-Vis realizados a los complejos de interés [2-4] y a los macrociclos [5-9], se presentan las bandas correspondientes a transferencias de carga ligante-metal (TC L-M) en las zonas de alta energía del espectro; mientras las transiciones de tipo ($\pi-\pi^*$) para estos mismos complejos, se presentan en zonas de menor energía. Aunque los espectros obtenidos para estas estructuras son similares, la posición de las bandas correspondientes a las transiciones electrónicas, entre los metales y el dppe coordinado en los complejos presentan pequeñas variaciones, éstas dependen del centro metálico; es decir, según la teoría de campo cristalino para complejos de tipo cuadrado

planares (d_g), la transición electrónica entre orbitales d_{xy} a $d_{x^2-y^2}$ para los metales en cuestión, es energéticamente: Pt(II) > Pd(II) > Ni(II). De igual manera, al unirse en disolución una fosfina terciaria (PR_3) bidentada con el metal, esta se comporta como un ligante donador σ y aceptor π , lo cual es evidenciado por las transferencias electrónicas, encontradas en los espectros de UV-Vis (18).

De igual manera, al comparar los resultados encontrados en los espectros de FT-IR, para los complejos de interés y los macrociclos, se obtienen pequeñas diferencias en las señales asignadas para los diversos modos vibracionales, lo cual es indicio de la forma como los modos vibracionales, producidos en el ligando dppe, se presentan de la misma manera al encontrarse coordinando al níquel(II), al paladio(II) y al platino(II). Mientras la presencia del enlace del anión triflato en los complejos metálicos, lleva a que la energía necesaria para promover una transición vibracional, sea superior en la medida que el tamaño del metal sea mayor, por lo que se presentan bandas con números de onda mayores o energéticamente superiores (para mayor información ver referencias 18-20).

Sin embargo, como en los espectros de FT-IR obtenidos no es posible observar la naturaleza del metal, debido a que las vibraciones ocasionadas por las interacciones ligante-metal, se observan en zonas del espectro inferiores a 500 cm^{-1} y se realizó un estudio Raman como técnica complementaria.

Espectroscopia ^1H y ^{31}P RMN

En los espectros ^1H RMN de los polígonos obtenidos se presenta un doblete atribuido al desplazamiento químico de los protones alifáticos de los grupos etilén del dppe, coordinados a átomos de fósforo en las estructuras de los polígonos supramoleculares: ([5]: 3,99 ppm, d, $J = 4,80$ Hz, 16 H, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$, [6-7]: 3,40 ppm, d, 16 H, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ y [8-9]: 2,85 ppm, d, 16 H, $J = 4,57$ Hz, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$). De igual manera, se presentan las señales generadas por el desplazamiento químico de los protones aromáticos de los grupos fenilo y de los protones β de la 4,4'-bipiridina [1]; estas últimas señales se encuentran solapadas por los protones aromáticos de los grupos fenilo, lo cual es confirmado por el valor de las integrales: ([5]: 8,60 ppm, d, 16 H, $J = 6,03$ Hz, 7,10-7,70 ppm, m, 96 H, C_6H_5 , [6-7]: 7,98-7,48 ppm, m, 96 H, $-\text{C}_6\text{H}_5$, 8,80 ppm, d, $J = 4,77$ Hz, 16 H, Ha 4,4'-bipiridina cuadrado y 8,65 ppm, d, $J = 4,97$ Hz, Ha 4,4'-bipiridina triángulo. [8-9]: 7,10-7,86 ppm, m, 96 H, $-\text{C}_6\text{H}_5$, 8,87 ppm, 8 H, Ha 4,4'-bipiridina, triángulo y 8,67 ppm, 8 H, Ha 4,4'-bipiridina cuadrado).

Al comparar los desplazamientos de este grupo de señales con relación a los desplazamientos químicos de las señales de los complejos precursores, se presentan corrimientos hacia campo alto debidos a la interacción de [1] con los centros metálicos durante el proceso de autoensamblaje. Las señales correspondientes a los protones α de la 4,4'-bipiridina coordinada en la estructura, se presenta como un doblete y posee un desplazamiento hacia campo bajo con relación al valor de la señal reportada para los protones α de la 4,4'-bipiridina libre (23). Para el caso de las especies en equilibrio [6-9], se presentan dos señales diferenciadas para los protones α de [1], los cuales se encuentran coordinados al centro metálico en otra especie altamente simétrica, la cual se encuentra en equilibrio y es generada durante el proceso de autoensamblaje (24).

En cuanto a los espectros de ^{31}P RMN (Figura 2) para la especie [5] (30,57 ppm, s, P-dppe), se presenta la aparición de una única señal que corresponde a átomos de fósforo, presentes en la estructura del dppe coordinado al centro metálico de níquel. Mientras que para las especies de paladio [6-7] (66,60 ppm, s, P-dppe cuadrado supramolecular y 68,20 ppm, s, P-dppe triángulo supramolecular) y platino [8-9] (35,67 ppm, s, P-dppe cuadrado supramolecular, $J_{\text{Pt-P}}$: 3254,29 Hz y 37,37 ppm,

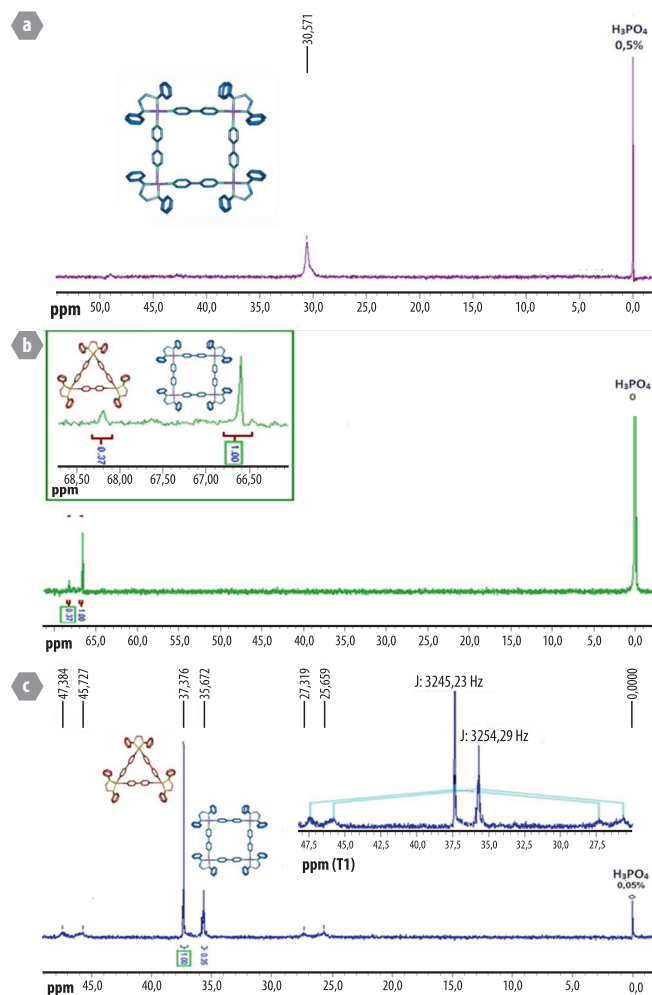


Figura 2. Espectros ^{31}P RMN para los polígonos supramoleculares de Ni [5], Pd [6-7] y Pt [8-9]. a. ^{31}P RMN del cuadrado supramolecular de níquel. b. ^{31}P RMN equilibrio entre las especies de paladio (cuadrado-triángulo). c. ^{31}P RMN equilibrio entre las especies de platino (triángulo-cuadrado).

s, P-dppe triángulo supramolecular, $J_{\text{Pt-P}}$: 3245,23 Hz), se muestran dos señales que corresponden a átomos de fósforo presentes en la estructura del dppe coordinado en dos entornos químicos diferentes. Estas señales presentan dos desplazamientos químicos diferentes, lo cual indica la presencia de estos átomos en dos especies distintas. La señal que presenta un desplazamiento mayor hacia campo alto en estos espectros, corresponde a átomos de fósforo coordinados al centro metálico en la estructura de los triángulos [7] y [9] derivados de la variación en los ángulos de enlace de coordinación N-Pd-P en la conformación del triángulo.

Por último, otro indicador que evidencia la formación de las especies [8] y [9] en equilibrio, es el acoplamiento diferenciado $^{195}\text{Pt-P}$, que se presenta para cada una de las especies formadas (J : 3245,23 Hz para [8] y J : 3254,29 Hz para [9]).

De igual manera, con el fin de estudiar el desplazamiento del equilibrio generado, se realizó la reacción de autoensamblaje de las especies [6] y [8] y la toma del espectro de ^1H RMN a $-20\text{ }^\circ\text{C}$, encontrándose una pequeña variación entre el porcentaje de formación de las dos especies en equilibrio (25% especie triangular y 75% especie cuadrada), en comparación con los resultados obtenidos a partir de la síntesis realizada a temperatura ambiente, evidencia que podría soportar la teoría acerca de la coexistencia de las especies en equilibrio y no en mezcla (mayor información ver referencia 20).

Espectroscopia COSY RMN

El análisis de correlación homonuclear COSY ^1H - ^1H de los polígonos obtenidos se realizó con el fin de verificar la existencia de acoplamiento diferenciales para las señales atribuidas a los protones α de la 4,4'-bipiridina (18).

En los espectros se presentan los acoplamientos del cuadrado de níquel y de los polígonos en equilibrio, lo cual se confirmó gracias a las correlaciones correspondientes al acoplamiento entre las señales de los protones α , localizados en los fragmentos piridinos de la 4,4'-bipiridina coordinada al níquel, que acoplan entre ellos y con los protones del grupo fenilo del dppe. Mientras para las especies de platino y paladio, se observan dos acoplamiento diferentes entre la señal de los protones α de la 4,4'-bipiridina con la señal de los protones del grupo fenilo del dppe, debido a la formación de una segunda estructura simétrica. Lo anterior permitió descartar la coexistencia de otra especie en equilibrio con el cuadrado para el caso del níquel, ya que no se presentó otro tipo de acoplamiento diferenciado. En la Figura 3 se ilustra el COSY de las especies supramoleculares de platino [8-9], en el cual se presentan las correlaciones de estos polígonos.

Espectroscopia Raman

El análisis por espectroscopia Raman se constituye en el primer estudio realizado para arreglos supramoleculares [5-9], construidos a partir de complejos metálicos de níquel [2], paladio [3] y platino [4] con dppe y autoensamblados con 4,4'-bipiridina [1]; al respecto, a la fecha no se ha encontrado ningún reporte en la literatura. Con relación a las bandas presentadas para los modos de vibración de los complejos precursores reportadas por Franklin *et al.* (25), las bandas de estos complejos en las especies supramoleculares (los cuales actúan como vértices), presentan desplazamientos muy similares luego del proceso de coordinación. En la Tabla 1 se presentan los desplazamientos correspondientes a las tres bandas diferenciales a, b, c, que se presentan en estos complejos luego del proceso de coordinación de la 4,4'-bipiridina [1] a los centros metálicos (autoensamblaje). Estas bandas se encuentran en concordancia

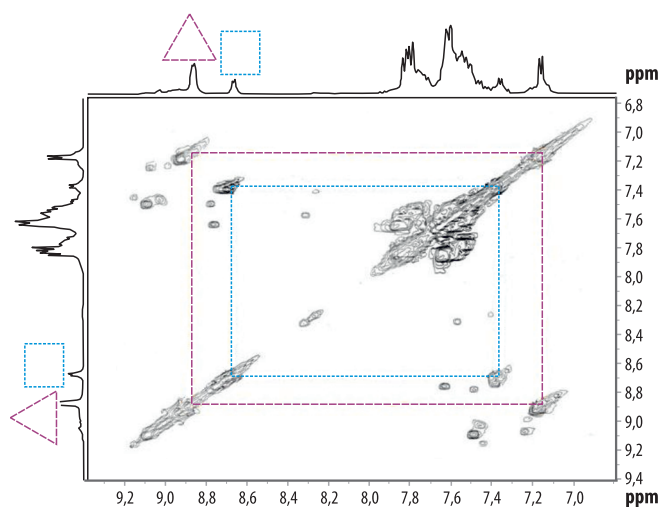


Figura 3. Ampliación del espectro de correlación homonuclear ^1H - ^1H (CD_2Cl_2 , 400 MHz), para las especies de platino [8-9] en el cual se observa un acoplamiento diferencial entre los dos tipos de señales obtenidos; es posible confirmar la presencia de dos estructuras simétricas.

Tabla 1. Modos vibracionales Raman de las especies supramoleculares de níquel [5], paladio [6], [8] y platino [7], [9].

Asignación	Raman (cm^{-1})	Valor reportado (27)	Especie supramolecular
$\nu(\text{C-C})$ bipiridina	1618,67 1648,40 1615,18	1612	[5] [6] y [7] [8] y [9]
$\nu(\text{C-C})$, $\nu(\text{C-N})$, $\nu(\text{C-H})$ bipiridina	1303,05 ^(p) 1295,97 ^(p) 1294,16 ^(p)	1299	[5] [6] y [7] [8] y [9]
ν Ni-N ν Pd-N	321,07 319,01		[5] [6] y [7]

según los datos reportados en diferentes estudios de Raman, realizados a la molécula de la 4,4'-bipiridina coordinada en diferentes complejos (26-27).

Cálculos computacionales semiempíricos

Las geometrías optimizadas del triángulo y del cuadrado catiónico de Ni se muestran en las Figuras 4a y 4b, en las cuales se observa que los centros metálicos de ambas especies son cuadrado planares, mientras que las uniones del cuadrado son lineales y las del triángulo se encuentran arqueadas. Los ángulos de enlace N-Ni-N son ligeramente mayores en el cuadrado ($98,4^\circ$) que en el triángulo ($94,6^\circ$). Esta tendencia también se presenta en los estudios realizados por Ferrer para especies supramoleculares de Pd y Pt (15). Las geometrías optimizadas para los compuestos de Pd y Pt presentan resultados análogos.

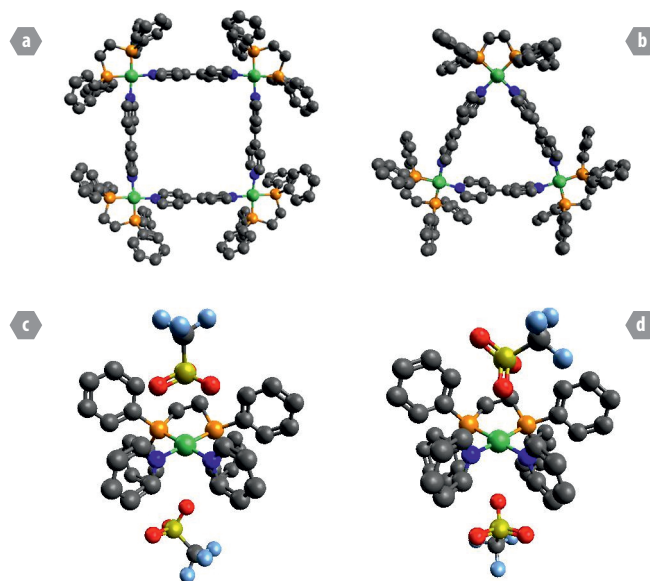
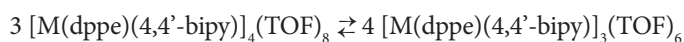


Figura 4. Geometrías optimizadas a nivel PM6 para las especies supramoleculares catiónicas de: **a.** Ni: cuadrado y **b.** triángulo (los átomos de hidrógeno fueron omitidos por claridad). Geometrías optimizadas a nivel PM6 para las especies supramoleculares neutras de: **c.** Ni: esquina del cuadrado y **d.** esquina del triángulo (las otras esquinas y los átomos de hidrógeno fueron omitidos por claridad).

Por otra parte, en presencia de un disolvente poco polar, es poco probable que estas especies supramoleculares se encuentren en forma catiónica debido a la alta carga que presentan. Por lo tanto se realizaron optimizaciones de los complejos supramoleculares neutros. Las Figuras 4c y 4d presentan la posición de los contraiones en los complejos $[\text{Ni}(\text{dppe})(4,4'\text{-bipy})]_3(\text{TOF})_6$ y $[\text{Ni}(\text{dppe})(4,4'\text{-bipy})]_4(\text{TOF})_8$. Estas figuras muestran que los contraiones se ubican en caras opuestas del centro metálico en forma asimétrica, en el cual las distancias entre el centro metálico de Ni y el átomo de O más próximo, son 3,7 Å para el cuadrado y 3,6 Å para el triángulo.

Además, los ángulos de los enlaces N-Ni-N son similares a los ángulos para las especies catiónicas (95,4° cuadrado y 92,9° triángulo). A partir de estos resultados podemos concluir que los aniones TOF no se encuentran dentro de la esfera de coordinación del centro metálico.

Con el fin de comparar la estabilidad de las especies macrocíclicas, se calculó la entalpía para el equilibrio de interconversión, ΔH_{eq} (28), entre el cuadrado y el triángulo:



$$M = \text{Ni, Pd, Pt}$$

A partir de los calores de formación calculados ΔH_f a nivel PM6:

$$\Delta H_{\text{eq}} = 4\Delta H_f(\text{triángulo}) - 3\Delta H_f(\text{cuadrado})$$

Los valores de ΔH_f y ΔH_{eq} , para la molécula libre (fase gaseosa) y en solución de CH_2Cl_2 + acetona se muestran en la Tabla 2. Los valores de ΔH_{eq} para los complejos de Pd en solución 10,1 kcal/mol y 8,3 kcal/mol en CH_2Cl_2 y en acetona respectivamente, se encuentran bastante cerca del valor de 8,4 kcal/mol reportado por Schalley (29) para complejos similares de Pd en DMF.

Los resultados presentados revelan que, tanto en fase gaseosa como en solución, ΔH_{eq} es positivo, lo que implica que los cuadrados supramoleculares se ven favorecidos energéticamente sobre los triángulos, debido a la tensión generada en las estructuras triangulares por la distorsión de la geometría de la 4-4'-bipiridina. Además, se observa que $\Delta H_{\text{eq}}(\text{Ni}) > \Delta H_{\text{eq}}(\text{Pd}) > \Delta H_{\text{eq}}(\text{Pt})$, sin importar el medio. A partir de estos resultados teóricos se puede concluir que los centros de Ni favorecen más la formación de cuadrados, mientras que los centros de Pt promueven más la formación de triángulos.

Conclusiones

Se realizó por primera vez la construcción de las especies supramoleculares [5-9], utilizando como bloque de construcción complejos metálicos del tipo $[\text{M}(\text{dppe})(\text{TOF})_2]$ con níquel [2], paladio [3] y platino [4], obtenidas por procesos de auto-ensamblaje con 4,4'-bipiridina [1], mediante la sustitución nucleofílica de los aniones triflato de forma espontánea, lo cual demuestra la favorabilidad termodinámica del autoensamblaje.

Se determinó mediante el análisis de RMN ^1H , ^{31}P , COSY ^1H - ^1H , cálculos semi empíricos, y de acuerdo con la simetría y posición de las señales encontradas en el proceso de auto-ensamblaje, la presencia de estructuras supramoleculares, siendo el cuadrado la estructura formada más probable para la especie de níquel [5]. Además, se presentó un equilibrio cuadrado-triángulo para las especies de paladio [6-7] y triángulo-cuadrado [8-9] para el caso del platino.

Las especies macrocíclicas de paladio [6] y [7], y las especies de platino [8] y [9], coexisten debido a la reversibilidad estructural del proceso de auto-ensamblaje. La comparación entre la proporción de las señales encontradas en los espectros de RMN ^1H y RMN ^{31}P , permitió encontrar que la proporción de formación de la especie supramolecular [6] es del 72% y de la especie [7] corresponde al 28%. Mientras la proporción para las especies de platino, corresponden a un 74% para [8] y a un 26% para [9]. Para el níquel se encontró un porcentaje de formación del 100% para el cuadrado [5].

Agradecimientos

Los autores agradecen a la Universidad Nacional de Colombia. Al profesor César Sierra del grupo de investigación en Macromoléculas (UNAL), al profesor Elíseo Avella del laboratorio de RMN (UNAL), al profesor Luis Enrique Cuca del grupo de investigación en Fitoquímica (UNAL). Un agradecimiento especial a Oscar Morales de Purdue University y al Doctor Makoto Fujita profesor de la Universidad de Tokio, por sus valiosos comentarios.

Tabla 2. Calores de formación (HoFs) PM6 para el equilibrio presentado entre tres cuadrados (3 ■) y cuatro triángulos (4 ▲) neutros de Ni(II), Pd(II) y Pt(II) en fase gaseosa, diclorometano y acetona.

Complejo	Gas		CH_2Cl_2		Acetona	
	ΔH_f^{PM6}	$\Delta H_{\text{eq}}^{\text{PM6}}$	ΔH_f^{PM6}	$\Delta H_{\text{eq}}^{\text{PM6}}$	ΔH_f^{PM6}	$\Delta H_{\text{eq}}^{\text{PM6}}$
$[\text{Ni}(\text{dppe})(4,4'\text{-bipy})]_3(\text{TOF})_6$	-2304,9	37,0	-2394,1	19,2	-2404,5	16,6
$[\text{Ni}(\text{dppe})(4,4'\text{-bipy})]_4(\text{TOF})_8$	-1719,4		-1790,8		-1799,3	
$[\text{Pd}(\text{dppe})(4,4'\text{-bipy})]_3(\text{TOF})_6$	-1698,0	28,9	-1784,8	10,1	-1795,1	8,3
$[\text{Pd}(\text{dppe})(4,4'\text{-bipy})]_4(\text{TOF})_8$	-1266,3		-1336,1		-1344,3	
$[\text{Pt}(\text{dppe})(4,4'\text{-bipy})]_3(\text{TOF})_6$	-1728,3	8,2	-1813,4	1,9	-1823,6	1,2
$[\text{Pt}(\text{dppe})(4,4'\text{-bipy})]_4(\text{TOF})_8$	-1294,2		-1359,5		-1367,4	

Referencias

- Stang, P. J.; Chakrabarty, R.; Mukherjee, P. S. Supramolecular Coordination: Self-Assembly of Finite Two- and Three-Dimensional Ensembles. *Chem. Rev.* 2011. **111**: 6810–6918.
- Cook, T. R.; Zheng, Y. R.; Stang, P. J. Metal–Organic Frameworks and self-assembled supramolecular coordination complexes: Comparing and contrasting the design, synthesis and functionality of Metal–Organic Materials. *Chem. Rev.* 2013. **113**: 734–777.
- Stricklen, P.; Volcko, E.; Verkade, J. Novel homo and heterometallic coordination macrocycles. *J. Am. Chem. Soc.* 1983. **105**: 2494.
- Albrecht, M. Dicatechol ligands: novel building-blocks for metallo-supramolecular chemistry. *Chem. Soc. Rev.* 1998. **27**: 281–288.
- Hinton, H. A.; Chen, H.; Hamor, T. A.; Jones, C. J.; McQuilan, F. S.; Tolley, M. S. Mono-, Bi-, and Trinuclear Metallocyclophanes Formed in Reactions between [Mo(NO){HB(3,5-Me₂C₃HN₂)₃}I₂] and Xylenedithiols. The X-ray Crystal Structures of [Mo(NO){HB(3,5-Me₂C₃HN₂)₃}{1,4-(SCH₂)₂C₆H₄}_n] (n = 2, 3). *Inorg. Chem.* 1998. **37**: 2933–2942.
- Farrell, J. R.; Eisenberg, A. H.; Mirkin, C. A.; Guzei, I. A.; Liable-Sand, L. M.; Incarvito, C. D.; Rheingold, A. L.; Stern, C. L. Templated Formation of Binuclear Macrocycles via Hemilabile Ligands. *Organometallics.* 1999. **18**: 4856–4868.
- Ekkehardt, H. F.; Radloff, C.; Pape, T.; Hepp, A. A nickel(II)-cornered molecular rectangle with biscarbene and 4,4'-bipyridine bridging groups. *Organometallics.* 2008. **27**: 6408–6410.
- Byabartta, P.; Laguna, M. Gold(I)-nickel(II)-4,4'-bipy-phosphine complexes: Synthesis and multinuclear NMR study. *J. Chin. Chem. Soc.* 2007. **54**: 1277–1286.
- Hong, M.; Zhao, Y.; Su, W.; Cao, R.; Fujita, M.; Zhou Z.; Chan, A. A Nanometer-Sized Metallo-supramolecular Cube with Oh Symmetry. *J. Am. Chem. Soc.* 2000. **122**: 4819–4820.
- Liu, Y.; Kravtsov, V.; Walsh, R. D.; Poddar, P.; Srikanth, H.; Eddaoudi, M. Directed assembly of metal–organic cubes from deliberately pre-designed molecular building blocks. *Chem. Commun.* 2004: 2806 – 2807.
- Fujita, M.; Yazaki, J.; Ogura, K. Preparation of a macrocyclic polynuclear complex, [(en)Pd(4,4'-bpy)]₄(NO₃)₈, which recognizes an organic molecule in aqueous media. *J. Am. Chem. Soc.* 1990. **112**: 5645–5647.
- Stang, P. J.; Cao, D. Transition metal based cationic molecular boxes. Self-Assembly of macrocyclic Platinum(II) and Palladium(II) tetranuclear complexes. *J. Am. Chem. Soc.* 1994. **116**: 4981–4982.
- Würthner, F.; Saha-Möller, C. Metallo-supramolecular squares: from structure to function. *Chem. Soc. Rev.* 2004. **33**: 133–146.
- Kuppler, R.; Timmons, D.; Fang, Q. Potential applications of metal-organic frameworks. *Coord. Chem. Rev.* 2009. **253**: 3042–3066.
- Ferrer, M.; Mounir, M.; Rossell, O.; Ruiz, E.; Maestro, M. Equilibria between Metallo-supramolecular Squares and triangles with the new rigid linker 1,4-bis(4-pyridyl) tetrafluorobenzene, experimental and theoretical study of the structural dependence of NMR data. *Inorg. Chem.* 2003. **42**: 5890–5896.
- Sautter, A.; Schmid, D.; Jung, G.; Würthner, F. A triangle-square equilibrium of metallo-supramolecular assemblies based on Pd(II) and Pt(II) corners and diazadibenzopyrene bridging ligands. *J. Am. Chem. Soc.* 2001. **123**: 5424–5430.
- Cotton, F.; Murillo, C.; Yu, R. Dynamic equilibrium between cyclic oligomers. Thermodynamic and structural characterization of a square and a triangle. *Dalton Trans.* 2006. **12**: 3900–3905.
- Torres, P. Síntesis y caracterización de polígonos supramoleculares a partir de complejos de níquel, paladio y platino. Tesis de grado. Universidad Nacional de Colombia, sede Bogotá, 2014.
- Posada, J.; Duarte, A.; Avella, E.; Echegoyen, L. Síntesis y caracterización de un cuadrado supramolecular a partir del auto-ensamblaje del complejo [1,2-bis(difenilfosfino)etano]bis(trifluorometanosulfonato)paladio (II) y 4,4'-bipiridina. *Rev. Col. Quím.* 2011. **40**: 293–304.
- Torres, P.; Cano, C.; Duarte, A. Autoensamblaje de un cuadrado supramolecular a partir del complejo [Ni(dppe)(tof)₂] con 4,4'-bipiridina. *Rev. Col. Quím.* 2013. **42**(2): 48–55.
- Fallis, S.; Anderson, G. K.; Rath, N. P. Nucleophilic attack on or displacement of coordinated 1,5-Cyclooctadiene. Structures of [Pt{ζ-η²-C₈H₁₂(PPh₃)}(dppe)](ClO₄)₂ and [Pt(dppe)(H₂O)₂](SO₃CF₃)₂. *Organometallics.* 1991. **10**: 3180–3184.
- Stang, P. J.; Cao, D.; Sato, S.; Arif, A. Self-Assembly of cationic, tetranuclear, Pt(II) and Pd(II) macrocyclic squares. X-ray crystal structure of [Pt⁺(dppp)(4,4'-bipyridyl)₂-OSO₂CF₃]₄. *J. Am. Chem. Soc.* 1995. **117**: 6213–6283.
- Kuroboshi, M.; Waki, Y.; Tanaka, H. Palladium – catalyzed tetrakis (dimethylamino) ethylene promoted reductive coupling of aryl halides. *J. Org. Chem.* 2003. **10**: 3938–3942.
- P. J. Stang, B. Olenyuk, Self-Assembly, symmetry and molecular architecture: Coordination as the motif in the rational design of supramolecular metalocyclic polygons and polyhedra. *Acc. Chem. Res.* 1997. **20**: 502–518.
- Franklin, A.; Ramakrishnan, V.; Murugesan, R. Infrared and laser Raman studies of [Ni(II)(dppe)Cl₂] and [Co(III)(dppe)₂Cl₂]PF₆(dppe=1,2-bis(diphenylphosphino)ethane). *Spect. Acta Part A.* 2002. **58**: 1703–1712
- Zhuang, Z.; Chenga, J.; Wanga, X.; Zhaoa, B.; Hana, X.; Luob, Y. Surface-enhanced Raman spectroscopy and density functional theory study on 4,4'-bipyridine molecule. *Spectrochimica Acta Part A.* 2007. **67**: 509–516.
- Creighton, J. A.; Álvarez, M. S.; Weitz, D. A.; Garoff, S.; Kim, M. W. Surface-enhanced Raman scattering by molecules adsorbed on aqueous copper colloids. *J. Phys. Chem.* 1983. **87**:4793–4799.
- James, J.; Stewart, P. Optimization of parameters for semiempirical methods V: Modification of NDDO approximations and application to 70 elements. *J. Mol. Model.* 2007. **13**: 1173–1213.
- Weilandt, T.; Troff, R.; Saxell, H.; Rissanen, K.; Schalley, C. Metallo-Supramolecular Self-Assembly: the Case of Triangle-Square Equilibria. *Inorg. Chem.* 2008. **47**: 7588–7598.

Article citation:

Torres, P. C.; Moncada, F.; Duarte, A. Estudio experimental y computacional de polígonos supramoleculares de Ni, Pd y Pt autoensamblados con 4,4'-bipiridina. *Rev Colomb Quím.* 2013. **42**(3): 41–47.