

Autoensamblaje de un cuadrado supramolecular a partir del complejo [Ni(dppe)(TOF)₂] con 4,4'-bipiridina

Resumen

El interés principal de esta investigación es contribuir al desarrollo y comprensión de la química supramolecular y de las arquitecturas moleculares construidas mediante el autoensamblaje de entidades complementarias. A tal fin se sintetizó y caracterizó (UV, FT-IR, Raman, análisis elemental, RMN ¹H, ³¹P, ¹⁹F, COSY ¹H-¹H) un cuadrado supramolecular de níquel (II) [7]. Este proceso se realizó a partir de la síntesis del complejo inicial: [Ni(dppe)Cl₂] [3], el cual fue sintetizado entre el cloruro de níquel [1] y difenilfosfino etano (dppe) [2]. Luego se realizó la síntesis del complejo de interés, [Ni(dppe)(TOF)₂] [5], entre el complejo [3] y el trifluorometanosulfonato de plata (Ag-TOF) [4]. Finalmente el proceso de autoensamblaje se realizó entre el complejo [5] y el ligando orgánico 4,4'-bipiridina [6], los cuales actúan como vértice y arista respectivamente, en la estructura del cuadrado.

De acuerdo con los diferentes análisis realizados, se encontró que el autoensamblaje generó una única especie supramolecular, siendo la especie cuadrada la estructura termodinámica más probable.

Palabras clave: compuesto de coordinación de níquel(II), dppe, 4,4'-bipiridina, autoensamblaje, cuadrado supramolecular.

Self-assembly of a supramolecular square between [Ni(dppe)(TOF)₂] and 4,4'-bipyridine

Abstract

The main interest of this research is to contribute to the development and understanding of supramolecular chemistry and molecular architectures, which are constructed by the self-assembly of supramolecular entities. Therefore, the synthesis and characterization (IR, UV, ¹H NMR, ³¹P, ¹⁹F, ¹H-¹H COSY) of a nickel (II) supramolecular square [7] was performed through the synthesis between nickel chloride [1] and diphenylphosphinoethane (dppe) [2] to form the precursor complex [Ni(dppe)Cl₂] [3]. This was followed by the synthesis of the complex of interest, [Ni(dppe)(TOF)₂] [5], using the precursor and silver trifluoromethanesulfonate (Ag-TOF). Finally, the self-assembly was performed between the complex [5] and the organic ligand 4,4'-bipyridine [6], which act as vertex and edge, respectively.

According to various analyses, it was found that the self-assembly generated only one supramolecular species; a square is the most probable thermodynamic structure.

Keywords: Nickel(II) coordination complex, dppe, 4,4'-bipyridine, self-assembly, supramolecular square.

Automontagem de um quadrado supramolecular a partir do complexo [Ni(dppe)(TOF)₂] com 4,4'-bipiridina

Resumo

O interesse principal de esta investigação foi contribuir ao desenvolvimento e entendimento da química supra-molecular e as arquiteturas moleculares, construídas mediante a automontagem de entidades complementarias. Assim, se realizou, a síntese e caracterização (UV, FT-IR, Raman, análises elementar, RMN ¹H, ³¹P, ¹⁹F, COSY ¹H-¹H) de um quadrado supra-molecular de níquel (II) [7]. Este processo se realizou, a partir da síntese do complexo inicial: [Ni(dppe)Cl₂] [3], o qual foi sintetizado entre o cloreto de níquel [1] e difenilfosfino etano (dppe) [2]. De seguida, foi realizada a síntese do complexo de interesse: [Ni(dppe)(TOF)₂] [5], entre o complexo [3] e o trifluorometanosulfonato de prata (Ag-TOF) [4]. Finalmente, o processo de automontagem, foi realizado entre o complexo [5] e o ligando orgânico 4,4'-bipiridina [6], os quais atuam como vértice y arista na estrutura do quadrado, respectivamente.

De acordo aos diferentes análises realizados, se encontrou que a automontagem originou uma única espécie supra-molecular, sendo a espécie quadrada, a estrutura termodinâmica mais provável.

Palavras-chave: composto de coordenação de níquel (II), dppe, 4,4'-bipiridina, automontagem, quadrado supramolecular.

Introducción

LOS POLÍGONOS Y POLIEDROS metal-orgánicos MOP (*Metal Organic Polyhedra*) son compuestos generados entre ligandos orgánicos di y trí-tópicos con metales (generalmente de transición) que poseen dos o más sitios de coordinación disponibles. Estos arreglos moleculares nanométricos se pueden obtener mediante el autoensamblaje de subunidades, las cuales deben tener una geometría predefinida y complementaria, teniendo en cuenta variables como los ángulos de enlace, la disposición espacial y los puntos de enlace. Con el fin de controlar la forma y el tamaño de las mismas, estos arreglos supramoleculares se pueden subdividir en dos grupos: polígonos (MOP-2D) y poliedros (MOP-3D) (1). La importancia de esta familia de compuestos radica en las diversas y novedosas aplicaciones, tales como nanoreactores, nanosensores moleculares, química de inclusión, síntesis de nano partículas, nanocatálisis, reconocimiento molecular y nanoelectrónica, entre otras (2-7).

Un ejemplo de esto fue presentado por Würthner al funcionalizar las cavidades de un cuadrado con unidades derivadas del Perileno, lo cual le ofrece propiedades electroquímicas y de fluorescencia; las interacciones que se presentan en estos cuadrados pueden cambiar fuertemente las propiedades de fluorescencia y de absorción de luz. Según el radical que tengan enlazado, y de acuerdo con su concentración en solución, se presentan cambios en la intensidad de onda de absorción y emisión de luz, lo que permite identificar la molécula huésped, al igual que su concentración (8).

Por otra parte, la construcción de dichos polígonos supramoleculares se basa principalmente en el enfoque nanotecnológico de

construcción “abajo hacia arriba” (*bottom-up*), el cual hace uso de las propiedades químicas de las moléculas para realizar procesos de reconocimiento y asociación espontánea a escala nano. Uno de los primeros polígonos supramoleculares autoensamblados utilizando este enfoque de construcción, fue el cuadrado supramolecular reportado en el año 1983 por Stricklen *et al.* (9), el cual fue construido entre subunidades del ligando orgánico lineal $P(OCH_2)_3P$ y los complejos angulares cis-[Cr(CO)₄(norbornadieno)] ó cis-[W(CO)₄(norbornadieno)]. Posteriormente, Fujita sintetizó en 1990 cuadrados supramoleculares, empleando compuestos de Pd(II) con alquildiaminas y arildiaminas (10). Luego, en 1994, Stang obtuvo cuadrados basándose en complejos de Pd(II) y Pt(II) con alquildifosfinas (11). Tanto Fujita como Stang emplearon el ligando orgánico lineal 4,4'-bipiridina, cuyos átomos coordinantes se sitúan a 180°, el cual actúa como arista en la estructura del polígono.

Estas estructuras han despertado el interés científico, debido a las propiedades y aplicaciones químicas novedosas encontradas. Se han construido estructuras más complejas como prismas, cubos, cubo-octaedros, octaedros, esferas, etc. (12-17).

Para la síntesis de estos arreglos supramoleculares, los metales de transición más utilizados han sido el paladio(II) y el platino(II). A la fecha, únicamente se han encontrado reportes de dos cuadrados supramoleculares por Ekkenhardt (17) y Byabartta (18) y de dos cubos (19, 20), sintetizados a partir de complejos de níquel(II) y utilizando diferentes ligandos como conectores. Dado su bajo costo, y con el fin de comprender mejor la química de coordinación del níquel en estos arreglos supramoleculares, se reporta a continuación el estudio realizado al cuadrado [7] autoensamblado entre el complejo precursor de níquel(II) [5] con 4,4'-bipiridina (Figura 1).

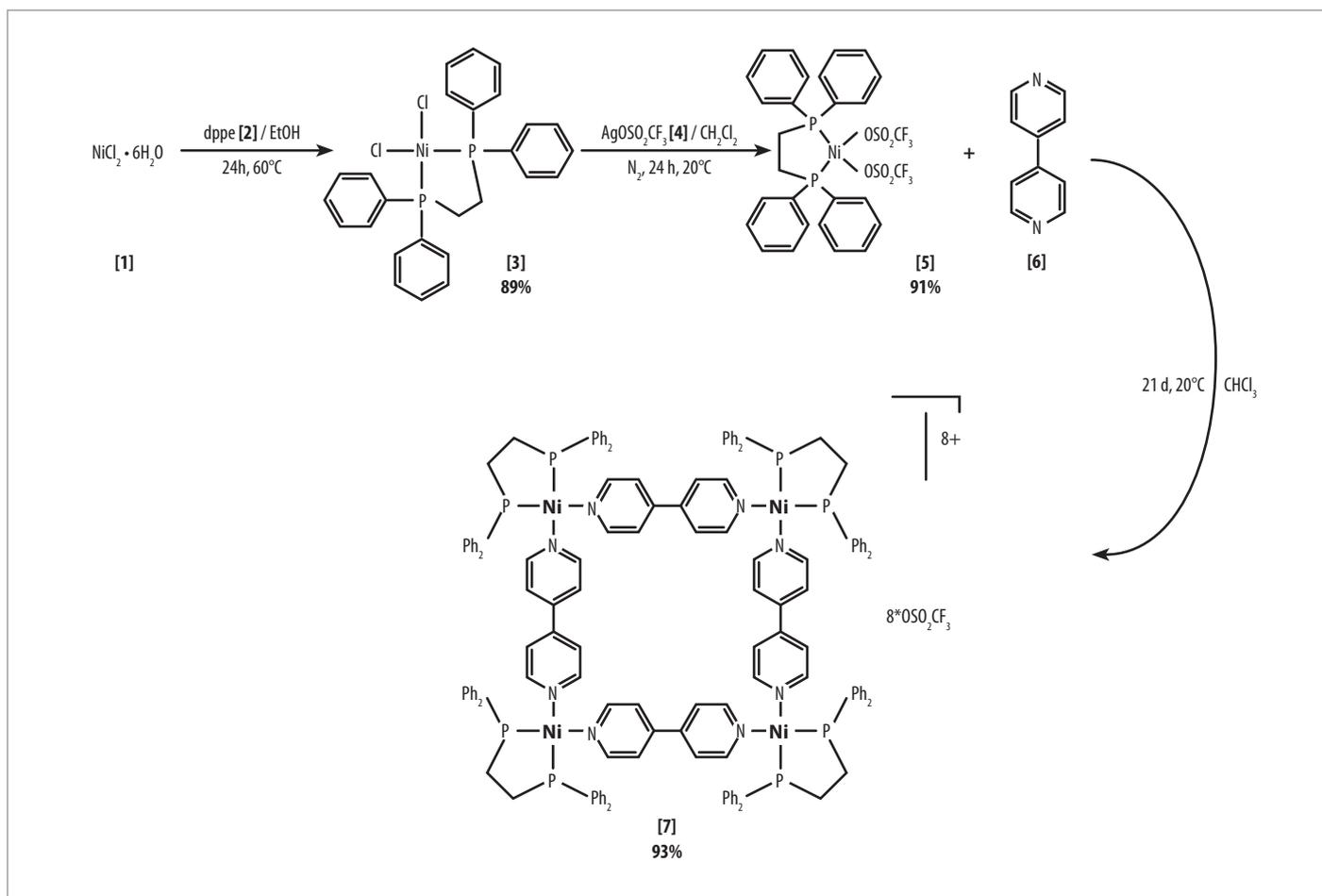


Figura 1. Pasos de síntesis en el proceso de autoensamblaje supramolecular de níquel [7].

Materiales y métodos

Equipos y reactivos

La síntesis de todos los complejos se realizó utilizando reactivos grado técnico, los cuales fueron previamente destilados en el rotavapor. Los espectros de RMN fueron tomados utilizando reactivos deuterados, grado analítico. Las destilaciones a presión reducida se llevaron a cabo en el equipo Heidolph Laborota® 4001. Espectros FT-IR: espectrofotómetro Shimadzu FT-IR Solutions® (4000-400 cm^{-1} , KBr). Espectros Raman: Raman Spectroscope Thermo Scientific® DXR (780 nm). Espectros UV-Vis: espectrofotómetro Ultraviolet Spectrum Perkin-Elmer Lambda Series/PECSS200® (200-700 nm, CHCl_3). AE: Thermo Eager 30 (-2,58 mV - 76,86 mV). Espectros RMN: equipo Bruker Avance® 400 Ultrashield, RMN ^1H y COSY (400 MHz, acetona- d_6 , TMS). RMN ^{31}P (162 MHz, acetona- d_6 , H_3PO_4 85 %). RMN ^{19}F (282 MHz, acetona- d_6 , FC_6H_5).

La síntesis del complejo [1,2-bis(difenilfosfino)etano]dicloroníquel (II) $[\text{Ni}(\text{dppe})\text{Cl}_2]$ [3], se realizó según lo reportado por Van Hecke (21). En un balón de 100 mL de una sola boca se colocó (1 mmol; 0,238 g $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [1]) en 30 mL de etanol (98%) a temperatura ambiente. Con ayuda de una pipeta Pasteur, se adicionó lentamente la solución de (1 mmol; 0,398 g dppe [2]) en 15 mL de etanol (98%) caliente. Esta mezcla, que inicialmente fue roja, se fue tornando naranja debido al progreso de la reacción. La mezcla se agitó por una hora y finalmente se filtró al vacío el sólido naranja resultante empleando un embudo Buchner. Al sólido obtenido se le realizaron lavados sucesivos con porciones de 5 mL etanol y 10 mL de éter etílico, para posteriormente llevarlo a alto vacío y secarlo por cuatro horas. El rendimiento de la reacción fue del 89%.

UV-Vis ($\lambda_{\text{max}}^{\text{CHCl}_3}$: nm): 238,0 (TC L-M), 281,00 ($\pi \rightarrow \pi^*$), 450,00 ($\pi \rightarrow \pi^*$). **FT-IR** ($\bar{\nu}_{\text{max}}^{\text{pastilla en KBr}}$: cm^{-1}): 3053,39 (CH), 2921,71 (C-H), 2850,89 (C-H), 1654,59 (C-C), 1584,22 (CC), 1480,82 (C-H), 1435,04 (PC), 1400,28 (P- CH_2), 1319,84 (CH_2), 1304,03 (CH_2), 1182,55 (C-H), 1097,60 (PC), 1027,67 (C-H), 998,21 (Ar), 876,25 (C-H), 817,49 (C-H), 755,71 (C-H), 686,53 (PC), 654,59 (Ar). **Análisis elemental**: Calculado: H: 4,55% y C: 59,20%. Experimental: H: 4,5% y C: 59,3%. **RMN ^1H** (400 MHz, CDCl_3 , δ : ppm): 2,13 (d, 4H, $J=17,43$ Hz, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$), 8,08 - 7,44 (m, 20H, $-\text{C}_6\text{H}_5$) (8,00 (s, 8H, H_{orto}), 7,35 (m, 4H, H_{para}), 7,58 (t, 8H, H_{meta})). **RMN ^{31}P** (CDCl_3 , 162 MHz, H_3PO_4 85%, δ : ppm): 57,16 (s, P-dppe).

La síntesis del complejo [1,2-bis(difenilfosfino)etano]bis(trifluorometanosulfonato) níquel(II) $[\text{Ni}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2(\text{dppe})]$ [5], se realizó según lo reportado por Fochi (22). En un balón de 100 mL de una sola boca, se colocó una disolución de (0,2 mmol; 0,106 g $[\text{Ni}(\text{dppe})\text{Cl}_2]$) [3] en 50 mL de diclorometano. Por otro lado, se pesaron (0,4 mmol, 0,103 g) de trifluorometanosulfonato de plata(I) (AgTOF) [4], el cual se adicionó rápidamente a la disolución anterior; esta mezcla se dejó reaccionar por 3 horas a temperatura ambiente con agitación permanente, para ser filtrada y lavada con tres porciones de éter etílico cada una de 8 mL, dejándose secar por tres horas en alto vacío. Posteriormente fue necesario separar el compuesto [5] (el cual se encontraba mezclado con el AgCl producido en la reacción), empleando un sistema de extracción tipo Soxhlet, utilizando como solvente de extracción diclorometano (23). La reacción presentó un rendimiento de 91% (24).

UV-Vis ($\bar{\nu}_{\text{max}}^{\text{pastilla en KBr}}$: cm^{-1}): 244,00 (TC L-M), 265,00 (TC L-M), 335,00 ($\pi \rightarrow \pi^*$). **FT-IR** ($\bar{\nu}_{\text{max}}^{\text{pastilla en KBr}}$ y $\bar{\nu}_{\text{max}}^{\text{Max/cm}^{-1}}$, KBr): 3454,47 (CH), 1481,14 (C-H), 2918,38 (CH_2), 1584,73 (CH_2), 1436,47 (P-C), 654,63 (P-C), 1099,56 (P-C), 1258,06 (SO), 1224,27 (C-F), 1224,27 (C-F), 1150,48 (C-F), 1277,10 (SO), 1028,91 (SO), y 63,31 (C-F), 810,54 (C-F), 748,69 (C-F). **Raman** (cm^{-1}): 3061,97 (v CH ar.), 1584,87 (v C=Car.), 1097,66 (v dppe resp.), 1031,21 (v CH Def. dppe.), 1002,84 (v CH Def. dppe), 755,82 (v. C-F), 675,91 (v Def. ar.), 617,67 (v Def. ar.), 521,20 (v Def. monosust.), 425,86 (v Ni-O), 270,43 (v Ni-Ph), 221,08 (v Ph-P-Ph Def.), 164,27 (v. red). **RMN ^1H** (400 MHz, CDCl_3 , δ : ppm):

7,99 - 7,57 (m, 20H, $-\text{C}_6\text{H}_5$), 7,99 (dd, 8H, H_{orto}), 7,57 (d, 8H, H_{meta}), 7,71 (d, 4H, H_{para}), 2,16 (d, 4H, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$, $J=17,76$ Hz). **RMN ^{31}P** (CDCl_3 , 162 MHz, H_3PO_4 85%, δ : ppm): 57,25 (s, P-dppe). **RMN ^{19}F** (282 MHz, acetona- d_6 , $\text{F}-\text{C}_6\text{H}_5$, δ : ppm): -78,2 (s, CF_3SO_3).

Autoensamblaje del cuadrado supramolecular de níquel [7]

El compuesto Tetraquis[1,2-bis(difenilfosfino)etano(4,4'-bipiridina) (bistriflato)níquel (II)] [7] (ver Figura 1), se obtuvo siguiendo la metodología reportada por Cano y Torres (23, 24). A 0,198 mmol (150 mg) del complejo [1,2-bis(difenilfosfino)etano] bis(trifluorometanosulfonato) níquel(II) [5] disueltos en 100 mL de CHCl_3 , se adicionaron 0,198 mmol (31 mg) de 4,4'-bipiridina [6] disueltos en 50 mL de CHCl_3 . La reacción se realizó en un balón de tres bocas, bajo atmósfera de nitrógeno con agitación magnética permanente y a temperatura ambiente por 3 semanas. La solución resultante se concentró hasta 5 mL en el rotavapor a 35 °C y 350 mbar, obteniéndose un precipitado fino de color verde oscuro, el cual fue separado por filtración y lavado con tres porciones de éter etílico cada una de 10 mL; finalmente fue secado en alto vacío por 4h. Se obtuvo un rendimiento del 93%.

UV-Vis ($\lambda_{\text{max}}^{\text{CHCl}_3}$: nm): 244,00 (TC L-M), 265,00 (TC L-M), 310,00 ($\pi \rightarrow \pi^*$) y 338,00 ($\pi \rightarrow \pi^*$). **FT-IR** ($\bar{\nu}_{\text{max}}^{\text{pastilla en KBr}}$: cm^{-1}): 3058,98 (CH), 1835,03 (CC), 2924,99 (CH_2), 2850,99 (CH_2), 1606,17 (CN), 1437,02 (CN), 810,82 (CN), 1258,33 (SO), 1150,08 (SO), 1100,12 (CF), 1029,20 (CF), 636,38 (SO). **Raman** (cm^{-1}): 1618,67 (v C-C bipiridina), 1303,05 (v C-C), (v C-N) y (v C H), 321,07 (v Ni-N), enlace 207,74 (v P-Ph-P) y 272,33 (v Pd-Ph). **RMN ^1H** (400 MHz, acetona d_6 , δ : ppm): 8,60 (d, $J=6,03$ Hz, 16 H), 7,10 - 7,76 (m, 96 H, C_6H_5), 3,99 (d, $J=4,80$ Hz, 16H). **RMN ^{31}P** (acetona d_6 , 162 MHz, H_3PO_4 85%, δ : ppm): 30,334 (s, P-dppe). **RMN ^{19}F** (282 MHz, acetona- d_6 , FC_6H_5 , δ : ppm): -78,88 (s, $-\text{CF}_3\text{SO}_3$).

Resultados y discusión

Espectroscopia UV-Vis

En el espectro UV-Vis tomado al compuesto [7] (Figura 2) se presentan las bandas ubicadas en 244 nm y 265 nm, las cuales corresponden a procesos de transferencia de carga ligando-metal (TC L-M), que se presentan por la transferencia de electrones π desde los enlaces con ligandos tipo fosfino hacia los orbitales d vacíos del metal (12). Mientras las bandas ubicadas en 310 nm y 338 nm, corresponden a transiciones electrónicas de tipo $\pi \rightarrow \pi^*$ generadas por la excitación de los electrones π en los dobles enlaces de los carbonos aromáticos del dppe; además, a las transiciones de los electrones π en los dobles enlaces de los carbonos y nitrógenos aromáticos presentes en la estructura de la 4,4'-bipiridina, coordinada a los centros metálicos (25).

Estas asignaciones, son propuestas con base en los espectros tomados a cada uno de los componentes en su estado libre y a los complejos precursores. Teniendo en cuenta que la disolución del cuadrado [7] presenta una tonalidad amarilla, es de esperar que presente bandas de absorción cerca de la región UV (350 nm aprox.) (23, 24).

Espectroscopia FT-IR

El estudio del cuadrado supramolecular [7] por espectroscopia FT-IR, muestra bandas ubicadas en 3058,98 cm^{-1} y 1835,03 cm^{-1} , las cuales corresponden a vibraciones de los carbonos e hidrógenos aromáticos de tipo (-CH), (=CH) de la 4,4'-bipiridina y de los grupos fenilo del

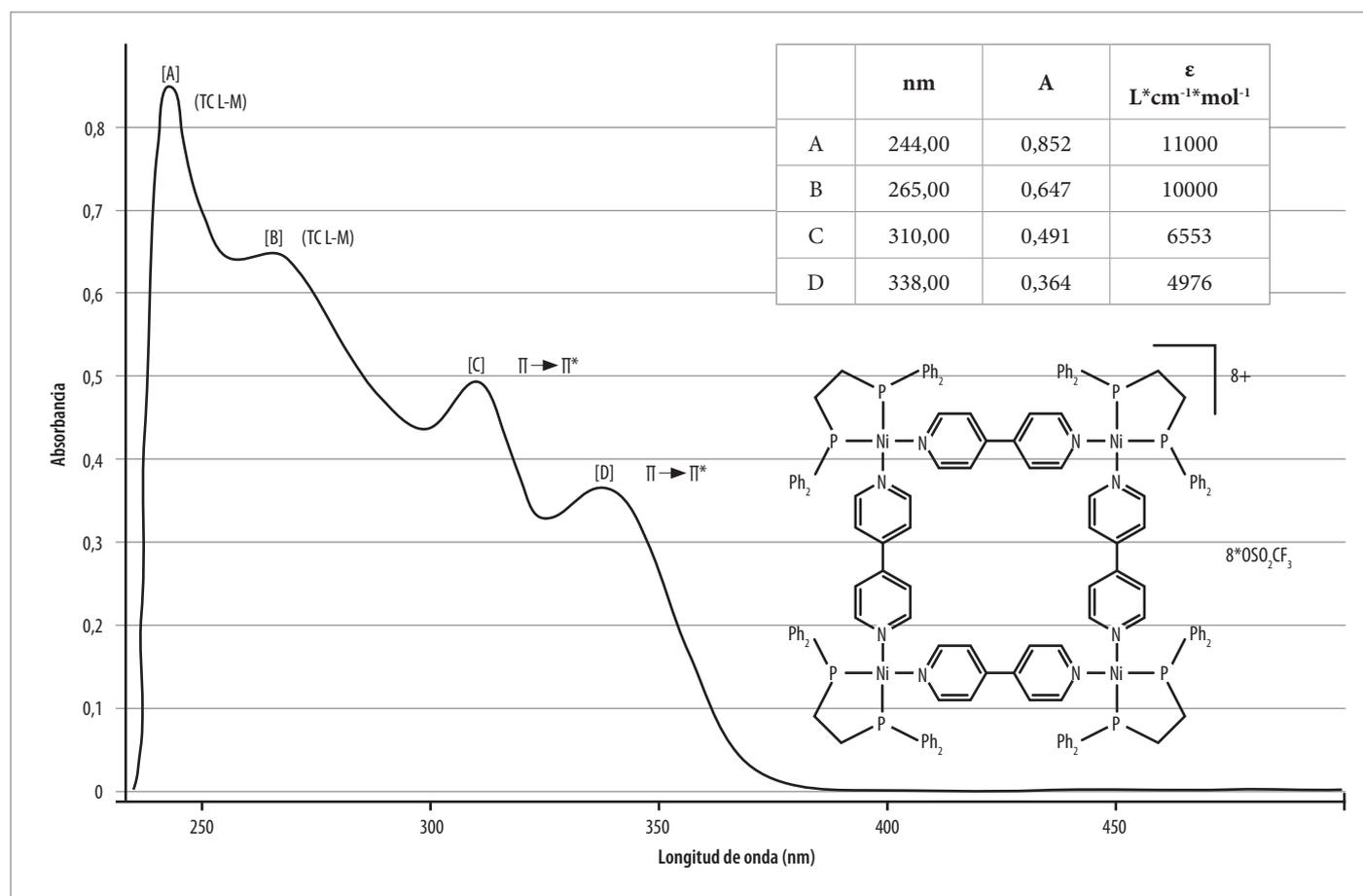


Figura 2. Espectro UV-Vis del cuadrado supramolecular [7], tomado en $CHCl_3$, con la asignación de la longitud de onda máxima de absorción ($\lambda_{M\acute{a}x}$).

dppe, respectivamente; éstos se encuentran coordinados a los centros metálicos de Ni(II). Las bandas ubicadas en $2924,99\text{ cm}^{-1}$ y $2850,99\text{ cm}^{-1}$, corresponden a las vibraciones de los carbonos e hidrógenos alifáticos ($-CH_2-$) del grupo etilo que unen los átomos de fósforo en la estructura del dppe (22, 25).

Las bandas ubicadas en $1606,17\text{ cm}^{-1}$, $1437,02\text{ cm}^{-1}$ y $810,82\text{ cm}^{-1}$, corresponden a los modos vibracionales generados entre los carbonos y nitrógenos de la 4,4'-bipiridina coordinada a los centros metálicos de Ni(II). Las señales ubicadas en $1258,33\text{ cm}^{-1}$, $1150,08\text{ cm}^{-1}$, y $636,38\text{ cm}^{-1}$ corresponden a las vibraciones (S-O), mientras las bandas ubicadas en $1100,12\text{ cm}^{-1}$ y $1029,20\text{ cm}^{-1}$, corresponden a las vibraciones (C-F) de los contra-iones triflato ($CF_3SO_3^-$) (26).

Espectroscopia Raman

El análisis por espectroscopia Raman se realizó como una técnica complementaria al estudio FT-IR; constituyéndose además, en el primer estudio realizado a un cuadrado supramolecular auto-ensamblado a partir del complejo de níquel [5] con 4,4'-bipiridina [6]. En este análisis se presentan las bandas características más relevantes generadas durante la coordinación de la 4,4'-bipiridina a los centros metálicos de níquel(II). La banda ubicada en $1618,67\text{ cm}^{-1}$ corresponde a los modos vibracionales del enlace (C-C) en la 4,4'-bipiridina; las señales en $1303,05\text{ cm}^{-1}$ son generadas por las enlaces (C-N) y (C-H) de la 4,4'-bipiridina; la banda correspondiente al enlace (Ni-N) se encuentra ubicada en $321,07\text{ cm}^{-1}$. Finalmente, las bandas correspondientes a los modos vibracionales del enlace P-Ph y Ni-Ph están ubicadas en $207,74\text{ cm}^{-1}$ y $272,33\text{ cm}^{-1}$, respectivamente (24). Otras bandas relevantes en el espectro se encuentran

en: $164,27\text{ cm}^{-1}$, $1584,87\text{ cm}^{-1}$ y $1002,84\text{ cm}^{-1}$. Corresponden a los modos vibracionales de la red, de los enlaces C=C de los grupos fenilo y de los enlaces C-H del dppe, respectivamente. Estas bandas son similares a las reportadas en el estudio Raman realizado por Milton Franklin *et al.* (27) para el complejo [3].

Espectroscopia RMN ¹H

Debido a la simetría del cuadrado supramolecular [7] (ver Figura 1), éste presenta señales representativas para cada uno de los tres tipos de protones en el macrociclo. Los protones alifáticos del dppe -coordinados a los átomos de Ni(II) formando las esquinas del cuadrado-, generan una señal [C] (3,99 ppm) que se puede describir como un doblete debido a la disposición espacial del grupo etilén ($-CH_2-CH_2-$), que se presenta por efectos de su dinámica y anisotropía en este fragmento de la estructura; ello ocasiona que los hidrógenos allí ubicados se presenten con entornos diferentes entre sí (13, 22) (Figura 3).

En cuanto a los hidrógenos aromáticos del ligando dppe [2], se identifican un conjunto de señales ([B]: 7,10 ppm - 7,76 ppm, 96 H), correspondiente a los protones aromáticos del dppe (80 H) y a los protones β de la 4,4'-bipiridina (16 H). Estos valores difieren de los valores reportados para la 4,4'-bipiridina libre (7,76 ppm H α y 8,73 ppm H β , acetona d_6) (13).

Los protones α de la 4,4'-bipiridina [6] que forman las aristas del cuadrado [7], generan una señal para este tipo de hidrógeno ([A] α : 8,60 ppm); esto se debe a que, al coordinar el ligando [6] por el átomo de nitrógeno, ocurre una redistribución electrónica sobre esta molécula, haciendo que los hidrógenos α de la 4,4'-bipiridina sufran

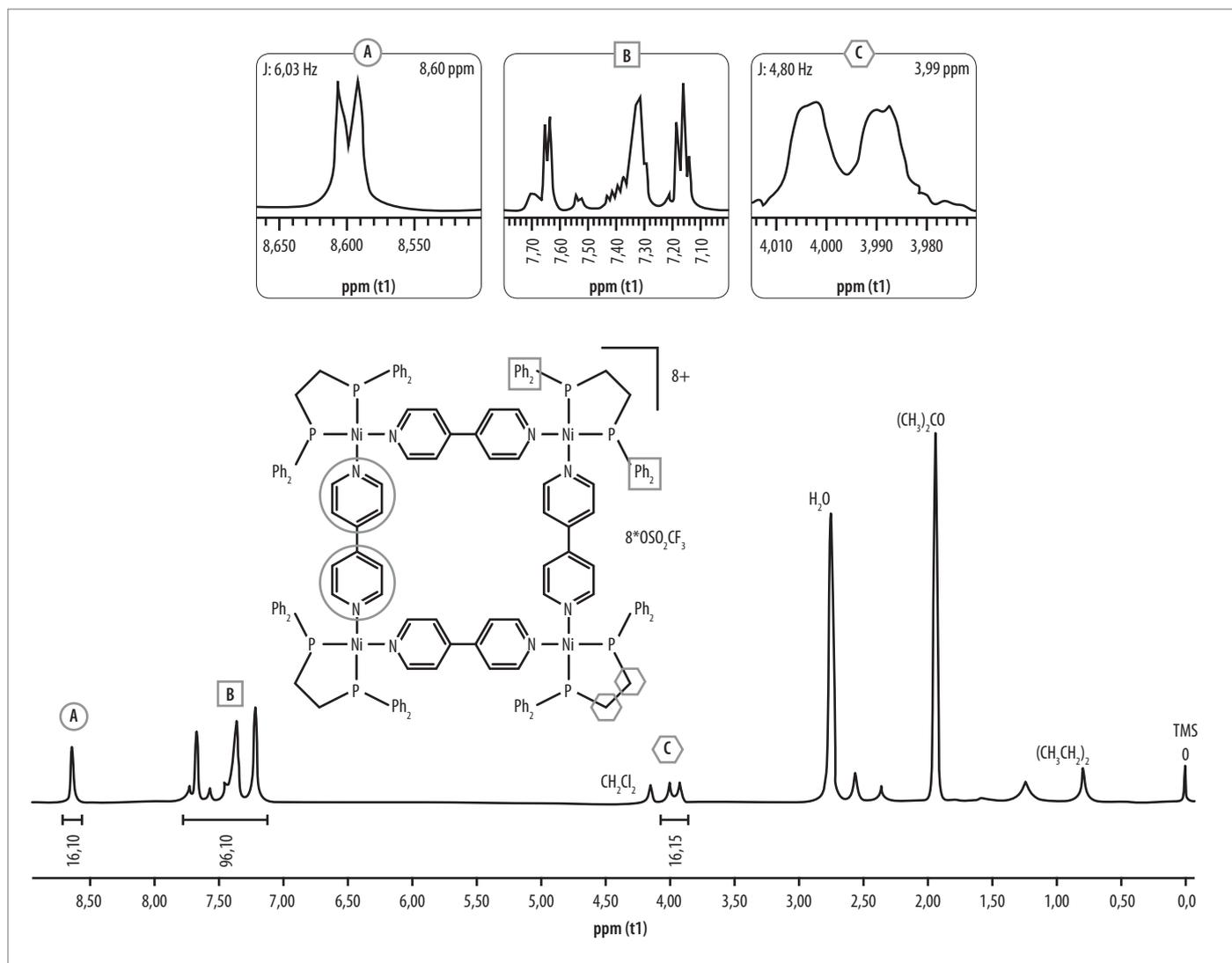


Figura 3. Espectro RMN ^1H correspondiente al cuadrado supramolecular $[\text{Ni}(4,4'\text{-Bipirid})(\text{dppe})(\text{CF}_3\text{SO}_2)_4]$ [7] (acetona- d_6 , 400 MHz).

un efecto de desprotección electrónica mayor al presentado por los hidrógenos β , además por encontrarse más próximos al enlace metal-nitrógeno.

Al comparar el desplazamiento químico de los protones alifáticos del complejo precursor [5] (2,14 ppm) respecto al desplazamiento químico de estos mismos protones en [7] (3,99 ppm), se observa para la especie supramolecular un efecto de desprotección electrónica mayor. Así, los desplazamientos químicos de los protones aromáticos en la especie [7] sufren un efecto de desprotección electrónica menor con relación a los desplazamientos del complejo precursor [5] (22,25).

De igual manera, al contrastar los desplazamientos químicos reportados por Posada (13) para el autoensamblaje de las especies supramoleculares de Pd(II) con los reportados para el autoensamblaje de níquel(II) [7]; para este último se observa como los hidrógenos aromáticos, tanto del dppe [2] como de la 4,4'-bipiridina [6], presentan un efecto de desprotección electrónica menor. Para el proceso de autoensamblaje del cuadrado de níquel(II), los protones alifáticos presentan un efecto de desprotección electrónica mayor para el fragmento alifático del dppe (3,99 ppm), con relación a los valores de los protones en las especies de Pd(II) (3,39 ppm) (22).

En el paladio, los orbitales de valencia 4d son espacialmente más grandes que en níquel 3d; por lo tanto, se cree que al aumentar el tamaño de estos orbitales la retrodonación electrónica es menor, promovien-

do desplazamientos químicos (δ : ppm) en algunos casos hacia campo alto y en otro hacia campo bajo, lo que se puede evidenciar en metales de menor tamaño como el níquel (II).

Correlación homonuclear COSY ^1H - ^1H

El espectro COSY: ^1H - ^1H , se realizó con el fin de verificar el acoplamiento entre las diferentes señales, generadas por los protones presentes en la estructura [7]. En el espectro (Figura 4a), se observan las correlaciones correspondientes al acoplamiento entre las señales ubicadas en (α : 8,60 ppm y β : 7,76 ppm) (Figura 4b), acoplamiento que se da entre los protones α y β de la 4,4'-bipiridina [6] coordinada al níquel (Figura 4).

La señal ubicada en δ : 7,50 acopla con las señales en δ : 7,20 y en δ : 7,70 (Figura 4c), correspondiente a los protones ubicados en los grupos fenilo del fragmento difenilfosfina, presentes en la estructura del macrociclo [7].

Según lo reportado por Posada (13) en el año 2011, la síntesis de dos especies supramoleculares en equilibrio (triángulo-cuadrado), utilizando como bloque de construcción complejos de paladio(II) (13); y gracias al espectro COSY ^1H - ^1H (Figura 4). Es posible descartar la coexistencia de otra especie supramolecular en solución, las cuales pueden presentarse en equilibrio; puesto que en el análisis sólo se observó el acoplamiento de

los hidrógenos α de la 4,4'-bipiridina en un solo sistema. Por lo tanto, es posible afirmar que en este caso únicamente se presentó la formación de una especie supramolecular para el compuesto [7] (22-25).

Espectroscopia RMN ³¹P

En el espectro del cuadrado supramolecular de níquel [7], se observa una señal en (30,571 ppm), correspondiente a los átomos de fósforo presentes en la estructura del dppe [2] quelatando al Ni(II) (Figura 5).

Al comparar el desplazamiento químico de la señal del complejo [5] (57,256 ppm) con el desplazamiento de la señal para [7], se observa un corrimiento hacia campo alto, esto indica que al sustituir los aniones trifluorometanosulfonato (CF_3SO_3^-) por los ligandos 4,4'-bipiridina, la protección electrónica sobre los átomos de fósforo aumenta. Esto se debe a que los aniones trifluorometanosulfonato, actúan como bases de Lewis débiles. Por lo tanto, al estar coordinados al níquel(II), retiran densidad electrónica del sistema; es por esto que se aprecia una gran desprotección del fósforo en el complejo [5]. Caso contrario se presenta cuando estos aniones se encuentran como contraiones en el autoensamblaje [7], donde el fósforo recupera parte de su protección electrónica, debido a que el ligando [6] cede parte de su densidad electrónica al sistema supramolecular.

Los valores de RMN ³¹P reportados por Posada (13) para el autoensamblaje con Pd(II) son mayores (66,57 ppm y 68,17 ppm) e indican menor protección electrónica sobre los átomos de fósforo. Ello significa que al aumentar el tamaño del metal en el sistema supramolecular, se hace más difícil la retrodonación electrónica para los átomos de fósforo en el dppe [2].

En el 2007, Byabartta *et al.* (18) reportaron una única señal de 49,05 ppm para RMN ³¹P del compuesto [7]. Sin embargo, gráficamente en el espectro se hallan dos señales para RMN ³¹P (49,05 ppm y 32 ppm) generando inconsistencias en la veracidad de esta información, dado que según el espectro reportado existirían dos especies supramoleculares. Además, estos autores no aislaron el precursor [5], ni tampoco reportaron su caracterización.

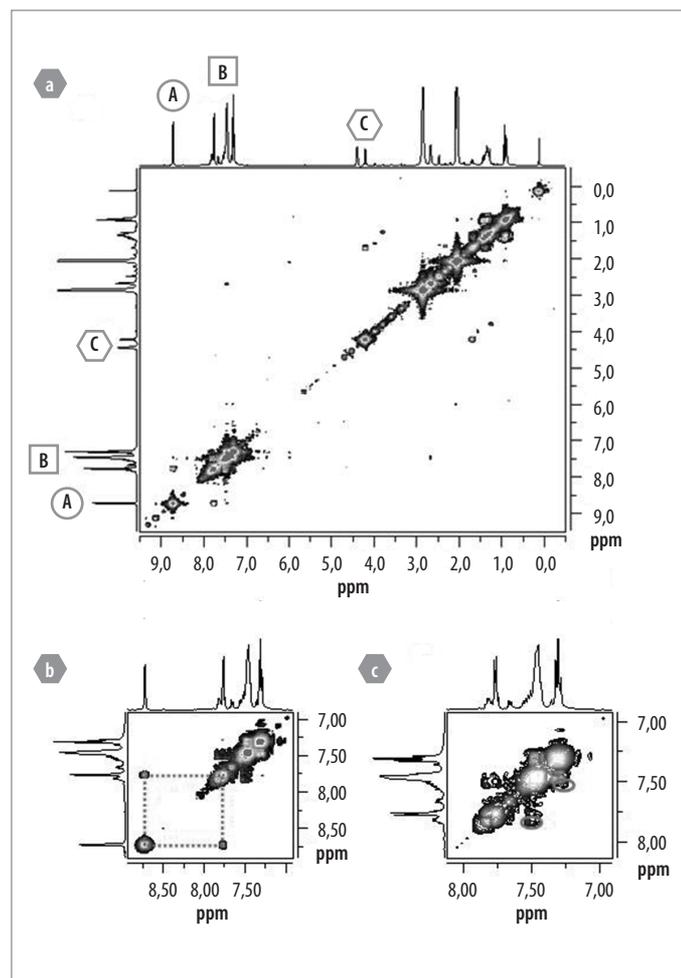


Figura 4. Espectro de correlación homonuclear COSY: ¹H-¹H(acetona-d₆, 400 MHz) para el cuadrado supramolecular [7].

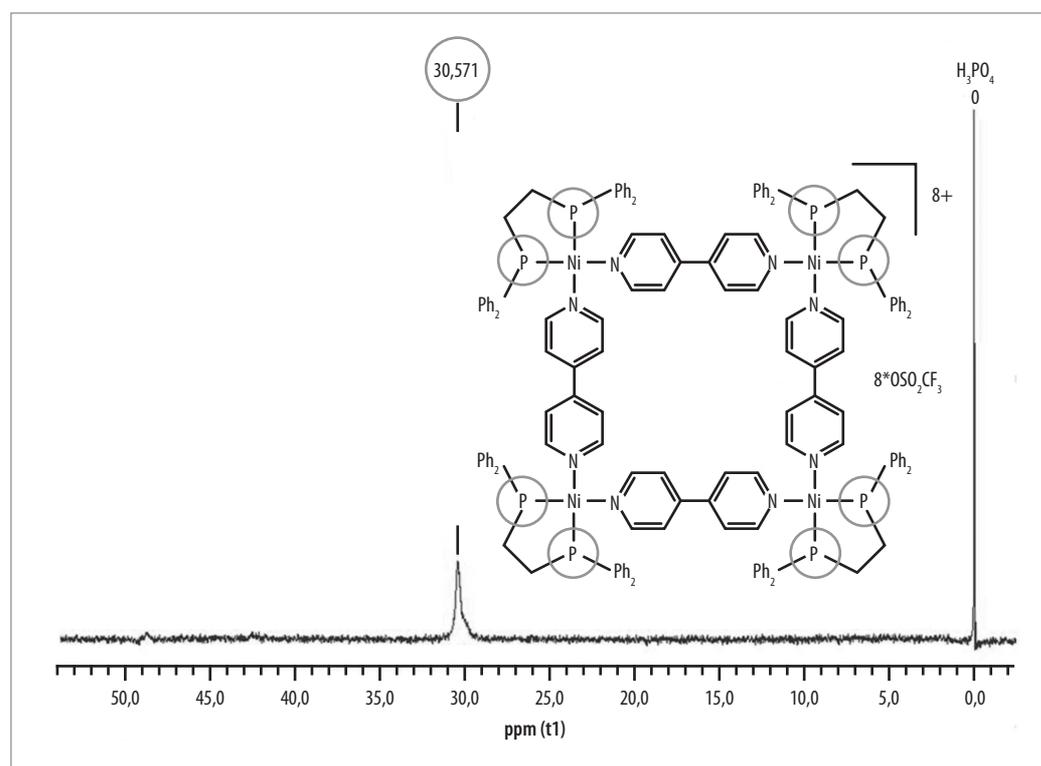
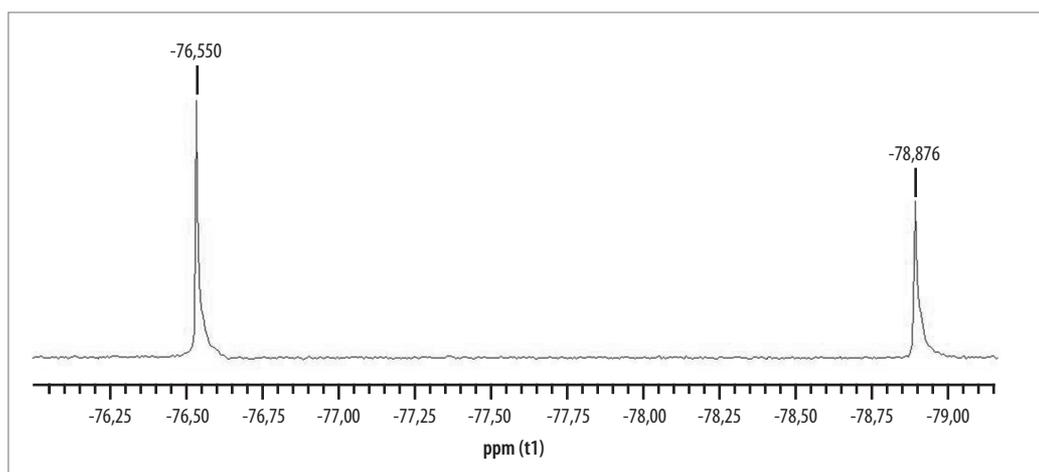


Figura 5. Espectro RMN ³¹P correspondiente al cuadrado supramolecular de níquel [7] (acetona d₆, 162 MHz).

Figura 6. Espectro ^{19}F RMN correspondiente al cuadrado supramolecular de níquel [7] (acetona d_6 , 282 MHz).



Espectroscopia RMN ^{19}F

El cuadrado supramolecular [7] presenta una única banda ubicada en (-78,87 ppm), la cual indica que todos los aniones trifluorometanosulfonato (CF_3SO_3^-) se hallan en un entorno químico idéntico y además actuando como contraiones de la entidad supramolecular. El hecho de permanecer como contraiones en la especie [7], no implica un enlace formal dentro de la entidad sino una estabilización de cargas en el sistema, afirmación puede ser soportada desde el desplazamiento químico del anión trifluorometanosulfonato en disolución (-78,40 ppm) (Figura 6).

El valor de RMN ^{19}F reportado para el autoensamblaje con Pd(II) (-77,74 ppm) (13), indica que para el caso del autoensamblaje de níquel(II), los átomos de flúor están ligeramente más protegidos electrónicamente; ello probablemente se deba a la situación presentada por el equilibrio de las formas poligonales en el autoensamblaje de Pd(II). Los cuales después de la sustitución y el subsiguiente proceso de coordinación por parte de la 4,4'-bipiridina, quedan ubicados fuera de la esfera de coordinación del cuadrado supramolecular [7].

Debido a la baja solubilidad que presenta el compuesto [5], se hizo difícil la obtención de espectros de ^{13}C RMN. En la investigación de este tipo de estructuras se hace necesario obtener espectros de masas, situación que aun no se ha logrado para el compuesto [7].

Finalmente, con base en los reportes de Ekkenhardt *et al.* (17) y de Kramer *et al.* (28), para la síntesis de macrociclos construidos a partir de complejos metálicos de níquel(II), en donde se presentan sus estructuras mediante difracción de rayos X, es posible afirmar que la geometría de coordinación alrededor de los átomos de níquel en la estructura del cuadrado [7] sea de tipo cuadrado-planar, al igual que en el complejo precursor [5].

En el presente trabajo se ha realizado un minucioso análisis acerca del ensamblaje supramolecular de níquel (II) [7], donde se han asignado distintos parámetros espectroscópicos de manera puntual y clara. Es por esto, que estos resultados son pertinentes ya que contrastan o complementan, en cierta manera, lo que ya ha sido publicado por Byabartta *et al.* (18), quienes presentan diversas inconsistencias y no representan resultados confiables y susceptibles de ser contrastados con los encontrados en esta investigación.

Conclusión

Se desarrolló la síntesis y caracterización (FT-IR, Raman, UV, análisis elemental, RMN: ^1H , ^{31}P , ^{19}F) del cuadrado supramolecular de níquel(II) [7], el cual fue obtenido usando como bloques de construcción comple-

jos metálicos de níquel con dppe. Este macrociclo fue construido gracias al proceso de auto-ensamblaje entre el complejo $[\text{Ni}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2(\text{dppe})]$ [5] y el ligando orgánico 4,4'-bipiridina [6]; en el cual se logró determinar de acuerdo a la simetría y la posición de las señales generadas, la formación de una sola especie supramolecular, mediante análisis de RMN ^1H , ^{19}P y COSY ^1H - ^1H .

Agradecimientos

Los autores expresan sus agradecimientos a la Universidad Nacional de Colombia, a Óscar Morales (Purdue University, E.U.A.) y al profesor Eliseo Avella (Universidad Nacional de Colombia).

Referencias

1. 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.
2. Murase, T.; Peschard, S.; Horiuchi, S.; Nishioka, Y.; Fujita, M. Remote chiral transfer into [2+2] and [2+4] cycloadditions within self-assembled molecular flasks. *Supram. Chem.* 2011. **23**(3–4): 199–208.
3. Suzuki, K.; Takao, K.; Sato, S.; Fujita, M. Coronene Nanophase within Coordination Spheres: Increased Solubility of C_{60} . *J. Am. Chem. Soc.* 2010. **132**: 2544–2545.
4. Dolain, C.; Hatakeyama, Y.; Sawada, T.; Tashiro, S.; Fujita, M. Inducing α -Helices in Short Oligopeptides through Binding by an Artificial Hydrophobic Cavity. *J. Am. Chem. Soc.* 2010. **132**: 5564–5565.
5. Suzuki, K.; Takao, K.; Sato, S.; Fujita, M. The Precise Synthesis and Growth of Core–Shell Nanoparticles within a Self-Assembled Spherical Template. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2011. **50**: 4858–4861.
6. Stang, P. J.; Chakrabarty, R.; Mukherjee, P. Supramolecular Coordination: Self-Assembly of Finite Two- and Three-Dimensional Ensembles. *Chem. Rev.* 2011. **111**: 6810–6918.
7. Zheng, Y.; Northrop, B.; Yang, H.; Zhao, L.; Stang, P. J. Geometry directed Self-Selection in the coordination-driven Self-Assembly of irregular supramolecular polygons. *J. Org. Chem.* 2009. **74**: 3554–3557.
8. Würthner, F. Perylene bisimide dyes as versatile building blocks for functional supramolecular architectures. *Chem. Commun.* **2004**: 1564–1579.
9. Stricklen, P.; Volcko, E.; Verkade, J. Novel homo and heterometallic coordination macrocycles. *J. Am. Chem. Soc.* 1983. **105**: 2494.

10. 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.
11. Stang, P. J.; Whiteford, J. Mixed, neutral-charged, Platinum-Platinum and Platinum-Palladium macrocyclic tetranuclear complexes. *J. Am. Chem. Soc.* 1994. **94**: 2313.
12. Sato, S.; Ishido, Y.; Fujita, M. Remarkable stabilization of M₁₂L₂₄ spherical frameworks through the cooperation of 48 Pd(II)-Pyridine interactions. *J. Am. Chem. Soc.* 2009. **131**: 6064-6065.
13. 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] bistrifluorometanosulfonato paladio(II) y 4,4'-bipiridina. *Rev. Colomb. Quím.* 2011. **40**(3): 293-304.
14. King R. B. (ed.). *Encyclopedia of inorganic chemistry*. 2nd. edition. Chichester (England): John Wiley & Sons. 2005.
15. Kramer, R.; Kovbasyuk, L.; Pritzkow, H. Encapsulation of nitrate by a self-assembled tetranickel(II) complex. *New J. Chem.* 2002. **26**: 516-518.
16. Manoj, E.; Prathapachandra, M.; Fun, H. K.; Punnoose, A. Self-assembled macrocyclic molecular squares of Ni(II) derived from carbohydrazones and thiocarbohydrazones: Structural and magnetic studies. *Polyhedron*. 2007. **26**: 4451-4462.
17. Ekkehardt, H. F.; Radloff, C.; Pape, T.; Hepp, A. Nickel(II)-cornered molecular rectangle with biscarbene and 4,4'-bipyridine bridging groups. *Organometallics*. 2008. **27**: 6408-6410.
18. 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.
19. Hong, M.; Zhao, Y.; Su, W.; Cao, R.; Fujita, M.; Zhou, Z.; Chan, A. A Nanometer-Sized Metallosupramolecular Cube with Oh Symmetry. *J. Am. Chem. Soc.* 2000. **122**: 4819-4820.
20. 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.
21. Van Hecke, G.; Horrocks, W. Syntheses, crystal structure and spectroscopic characterization of novel 1,2-bis (diphenylphosphine) ethane (N-R-sulfonyldithiocarbamate) nickel (II). *Inorg. Chem.* 1966. **5**: 1968-1974.
22. Fochi, F.; Jacopozzi, P.; Wegelius, E.; Rissanen, K.; Cozzini, P.; Marastoni, E.; Fiscaro, E.; Manini, P.; Fokkens, R.; Dalcanele, E. Self-assembly and anion encapsulation properties of cavitand-based coordination cages. *J. Am. Chem. Soc.* 2001. **123**: 7539-7552.
23. Cano C. Síntesis y caracterización de [1,2bis(difenilfosfino)etano] bis(triflato)-níquel(II) para la construcción de ensamblajes supramoleculares. Tesis de grado. Universidad Nacional de Colombia, sede Bogotá. 2012.
24. Torres P. Síntesis y caracterización de polígonos supramoleculares, autoensamblados a partir de complejos de níquel, paladio, y platino con 4,4'-bipiridina. Tesis de Grado, Universidad Nacional de Colombia, sede Bogotá. 2014.
25. 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 [Pt₂+(dppp)(4,4'-bipyridyl)₂-OSO₂CF₃]₄. *J. Am. Chem. Soc.* 1995. **117**: 6213-6283.
26. Workman, J.; Weyer, L. *Practical Guide to Interpretive Near Infrared Spectroscopy*. FLD: CRC Press. Taylor & Francis Group. Chapter 8, pp. 77-85. 2008.
27. Milton Franklin Benial, A.; Ramakrishnan, V.; Murugesan, R. Infrared and laser studies of [Ni(II)(dppe)Cl₂] and [Co(III)(dppe)Cl₂]PF₆ (dppe=1,2-bis(diphenylphosphino)ethane). *Spectrochimica Acta Part A*. 2002. **58**: 1703-1712.
28. Kramer, R.; Kovbasyuk, L.; Pritzkow, H. Encapsulation of nitrate by a self-assembled tetranickel(II) complex. *New J. Chem.* 2002. **26**: 516-518.

Article citation:

Torres Palacio, P.; Cano Benítez, C. A.; Duarte Ruiz, A. Autoensamblaje de un cuadrado supramolecular a partir del complejo [Ni(dppe)(TOF)₂] con 4,4'-bipiridina. *Rev Colomb Quim.* 2013. **42**(2): 48-55.