

CONTINIS DE LES SEVES APLICACIONS

Montserrat Ferrer i Laura Rodríguez

Departament de Química Inorgànica, Universitat de Barcelona, a/e: montse.ferrer@qi.ub.es

En aquest article s'explica com les reaccions d'autoassemblatge (*self-assembly*) permeten la construcció racional i programada de molts metal·lomacrocicles o espècies discretes amb geometries poligonals o polièdriques. En una segona part, s'expliquen breument algunes de les aplicacions d'aquestes noves supramolècules com són la seva capacitat per a actuar com a nanoreactors, catalitzadors, sensors o tamisos moleculars.

This paper shows how self-assembly reactions allow the building up of a wide range of metallomacrocycles (polygonal and polyhedral species) in a rational and programmed way. The second part presents a brief survey of some of the applications of these new supramolecules such as cavity-directed synthesis, catalysis, sensing or molecular sieving.

La química és la ciència que estudia les transformacions de la matèria i la vida és la seva manifestació més important. És una ciència de transferències, un centre de comunicació, un pas entre allò que és senzill i el que és complex, entre les lleis de la física i les de la vida.

Avui dia a la química, com a les altres àrees, el llenguatge de la informació s'enfoca cap a la construcció d'arquitectures cada cop més complexes. És amb aquestes necessitats quan neix, cap al final dels anys seixanta, l'anomenada *química supramolecular*.¹ Aquesta és un camp interdisciplinari centrat en el disseny i la síntesi d'estructures d'elevada complexitat que s'anomenen *supramolècules*. La síntesi d'aquestes supramolècules es basa en l'establiment d'interaccions no covalents entre unitats moleculars mitjançant el fenomen conegut com *self-assembly*² (autoassemblatge). El terme *self-assembly* es pot definir, de manera senzilla, com el procés mitjançant el qual una espècie supramolecular es forma espontàniament a partir dels seus components. Malauradament, no és tan fàcil definir de forma completa aquest fenomen. Per a intentar fer-lo com més entenedor millor, posarem l'exemple següent: imaginem-nos una capsa que conté les diferents peces d'un

trencaclosques. Fem una sacsejada i en obrir la capsa observem... que el trencaclosques està construït correctament!

Aquest fet pot sobtar en aquest cas concret, però a la natura es poden trobar nombrosos sistemes que provenen d'un procés similar al que s'acaba de descriure.

Un exemple de sistema biològic format mitjançant aquest procés és la formació de la doble hèlix del DNA, a partir dels dos filaments que la constitueixen. Sota unes condicions adequades, es forma, espontàniament i reversiblement, la doble hèlix (estable termodinàmicament) mitjançant la formació d'enllaços d'hidrogen entre els diferents parells de bases complementàries dels dos filaments. La reversibilitat del procés és una característica destacada que condueix a l'autoreparació de qualsevol error que s'hagi pogut produir en el cas que inicialment s'hagi obtingut el producte de control cinètic.

La formació de membranes cel·lulars, mitocondries, ribosomes, cromosomes, enzims multicomponents i virus, són altres exemples que mostren com la natura empra un senzill i limitat rang d'interaccions per a generar assemblatges supramoleculars molt complexos. No obstant això, i a diferència del que succeeix a la natura, l'obtenció de sistemes artificials es troba encara en els inicis.

Una de les principals eines del químic per tal de construir supramolècules és l'enllaç de coordinació metall-ligand. Aquest enllaç, a causa de la seva elevada direccionalitat, presenta avantatges respecte d'altres interaccions febles (com són els enllaços de Van der Waals, els enllaços d'hidrogen, les forces electrostàtiques, forces hidrofòbiques/hidrofíliques o interaccions π - π) a l'hora de sintetitzar supramolècules mitjançant l'anomenat *self-assembly*. Endemés, existeix un ampli ventall

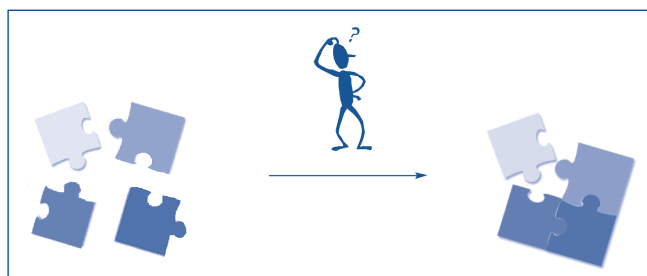


FIGURA 1. Representació esquemàtica del concepte d'autoassemblatge.

de possibilitats de construcció a causa de la gran quantitat de complexos de metalls de transició i de lligands multidentats disponibles.

D'altra banda, és important destacar que aquests compostos posseeixen moltes aplicacions potencials (nanoreactors, catalitzadors, sensors químics o electroquímics, cristalls líquids, etc.) a causa de les seves singulars propietats (generació de cavitats, luminiscència, comportament redox, etc.).

A continuació s'explicarà com es poden construir de forma racional (encara que no senzilla) alguns polígons i poliedres metal·lomoleculars. L'estratègia utilitzada serà l'anomenada *Molecular Library*³ (biblioteca molecular), que va ésser desenvolupada per P. J. Stang a finals dels anys noranta. S'han descrit altres estratègies (com, per exemple, l'anomenada *Symmetry Interaction*,⁴ deguda a K. N. Raymond), però han estat i són molt menys utilitzades i no es tractaran aquí.

I ara... posem-nos a construir

Però... quantes «peces» es necessiten? I com han d'ésser? D'una banda, s'ha de disposar d'un complex de coordinació d'un metall de transició que en gran part dels casos conté un cert nombre de lligands no substituïbles, de forma que la resta de les posicions de coordinació estan ocupades per lligands làbils fàcilment substituïbles. És evident que a causa de la naturalesa direccional dels enllaços metall-ligand, conjuntament amb el fet que els lligands no substituïbles fixen l'estereoquímica del complex, ja que acostumen a ésser quelants, les posicions de coordinació disponibles formen angles determinats.

En segon lloc, es necessiten lligands polidentats rígids (normalment compostos orgànics o organometàl·lics) que actuen com a connectors dels complexos metàl·lics en l'edifici supramolecular.

En aquest procés de construcció (figura 2) l'ió metàl·lic es pot considerar com el ciment que manté units els lligands i com el centre o nucli que els orienta en una determinada direcció. L'èxit en l'operació rau en gran part en una adequada elecció de les «peces», que una vegada autoassemblades, puguin donar lloc a l'arquitectura supramolecular desitjada. Aquesta elecció depèn fonamentalment de la geometria de les unitats acceptores i donadores i dels angles formats entre els llocs on s'han d'establir els nous enllaços.

Com ja s'ha indicat a la introducció, aquí ens limitarem als coneguts com a *metal·lomacrocicles*, que es defineixen com a supramolècules discretes i tancades amb estructures poligonals (2D) o polièdriques (3D).

Polígons o metal·lomacrocicles bidimensionals

La construcció d'aquests compostos requereix l'autoassemblatge de subunitats que com a màxim disposin de dues posicions per a formar nous enllaços. La taula que es mostra a continuació presenta de forma clara algunes de les combinacions que permeten l'obtenció de polígons.

Així, per exemple, per a construir un triangle necessitem 3 unitats lineals (angle 180°) i 3 unitats amb dues posicions de

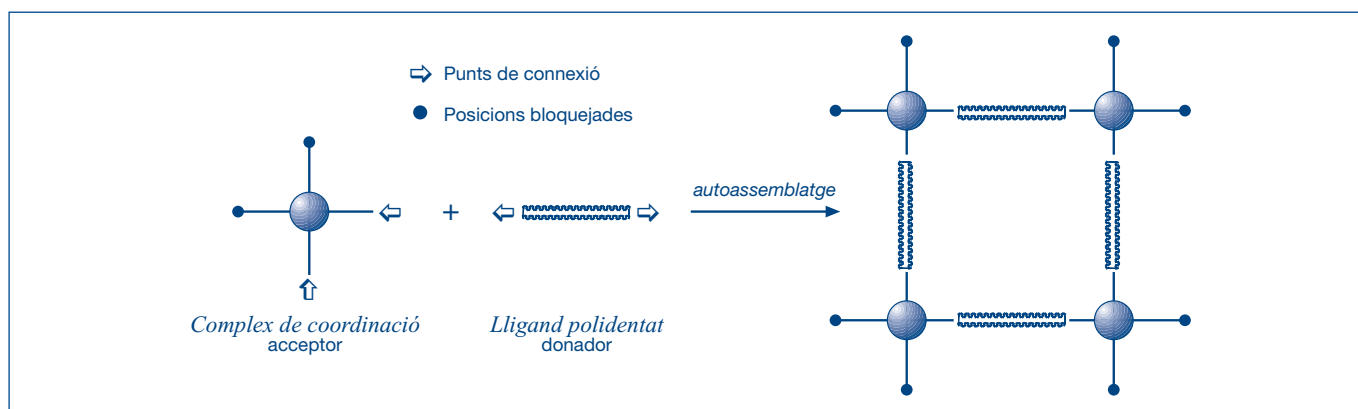


FIGURA 2. Esquema d'una reacció d'autoassemblatge en la qual participen complexos de coordinació.

TAULA 1. Representació esquemàtica de diferents combinacions entre peces que poden donar lloc a la construcció programada de diversos polígons moleculars.

	60°	90°	108°	120°	180°
60°					
90°					
108°					
120°					
180°					

coordinació situades a 60°. Malgrat que aquest procés sembla senzill, malauradament no existeixen massa compostos amb geometries que disposin d'angles de 60°, per la qual cosa el nombre de supramolècules triangulars descrites a la bibliografia és bastant limitat.

No obstant això, per exemple, la combinació entre el complex dinuclear de platí de la figura 3, dissenyat especialment perquè els seus punts de connexió estiguin situats a 60°, i una unitat *bi*-donadora lineal condueix a l'obtenció del triangle representat en la figura com a única espècie.

Contrastant amb l'escassetat de molècules triangulars, els químics han estat capaços de sintetitzar de forma racional un gran nombre de quadrats tant homometàl·lics com heterometàl·lics. A partir de la taula 1 es poden observar dues possibilitats:

- La combinació d'una unitat amb punts de connexió situats a 90° i una unitat lineal.
- L'encaix directe entre dues peces amb angles de 90°.

Des que a principis dels anys noranta M. Fujita i col·laboradors van descriure la síntesi i caracterització del primer quadrat format per quatre unitats 4,4'-bipiridina i quatre enPd(II) (en = etilendiamina),⁵ el nombre de quadrats preparats ha experimentat un creixement exponencial. Aquest es deu principalment a la disponibilitat d'una àmplia gamma de complexos de metalls de transició on almenys dues posicions de coordinació formen angles de 90°. En concret, destaca l'ús dels compostos planoquadrats de pal·ladi(II) i platí(II), que amb multitud de lligands bloquejadors (amines, bipyridines, difosfines de diversos tipus, etc.) ha permès la síntesi d'un dilatat conjunt de quadrats (figura 4) amb propietats químiques i físiques específiques, de gran interès per al desenvolupament de diverses aplicacions, com es comentarà més endavant.

Encara que els complexos planoquadrats han estat, amb diferència, els més emprats, també la utilització de complexos octaèdrics d'altres metalls com el reni, el ruteni (figura 5) i l'osmi o complexos bimetal·lics de molibdè o rodi (figura 5), entre d'altres, ha contribuït de forma important a un augment de la diversitat d'aquesta fascinant família de supramolècules.

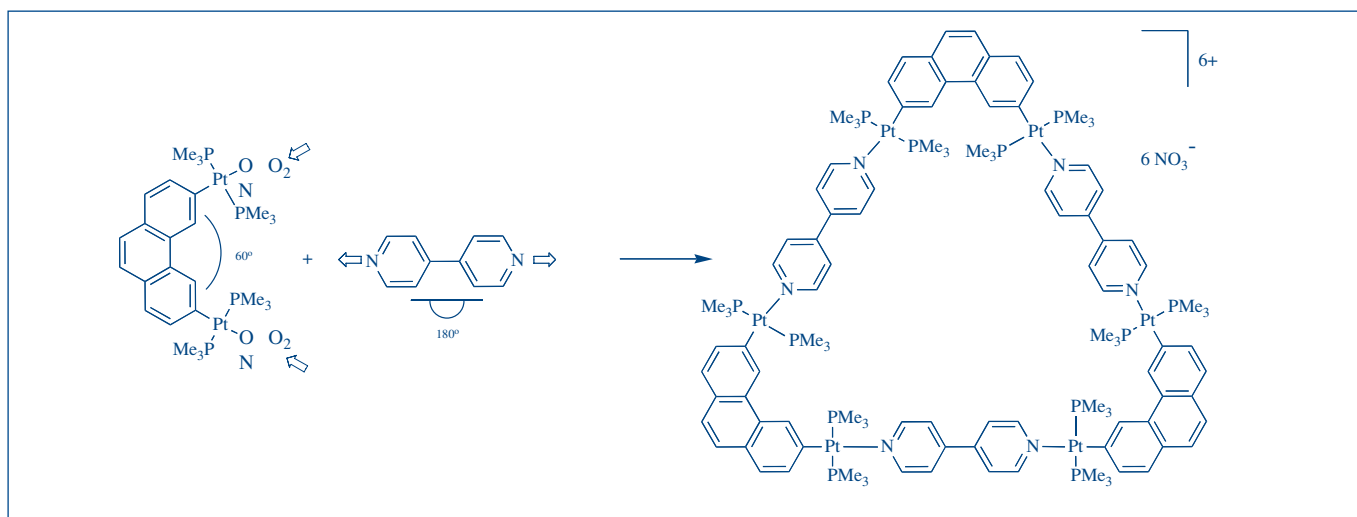


FIGURA 3. Reacció d'obtenció d'un metal·lomaqurocicle triangular.

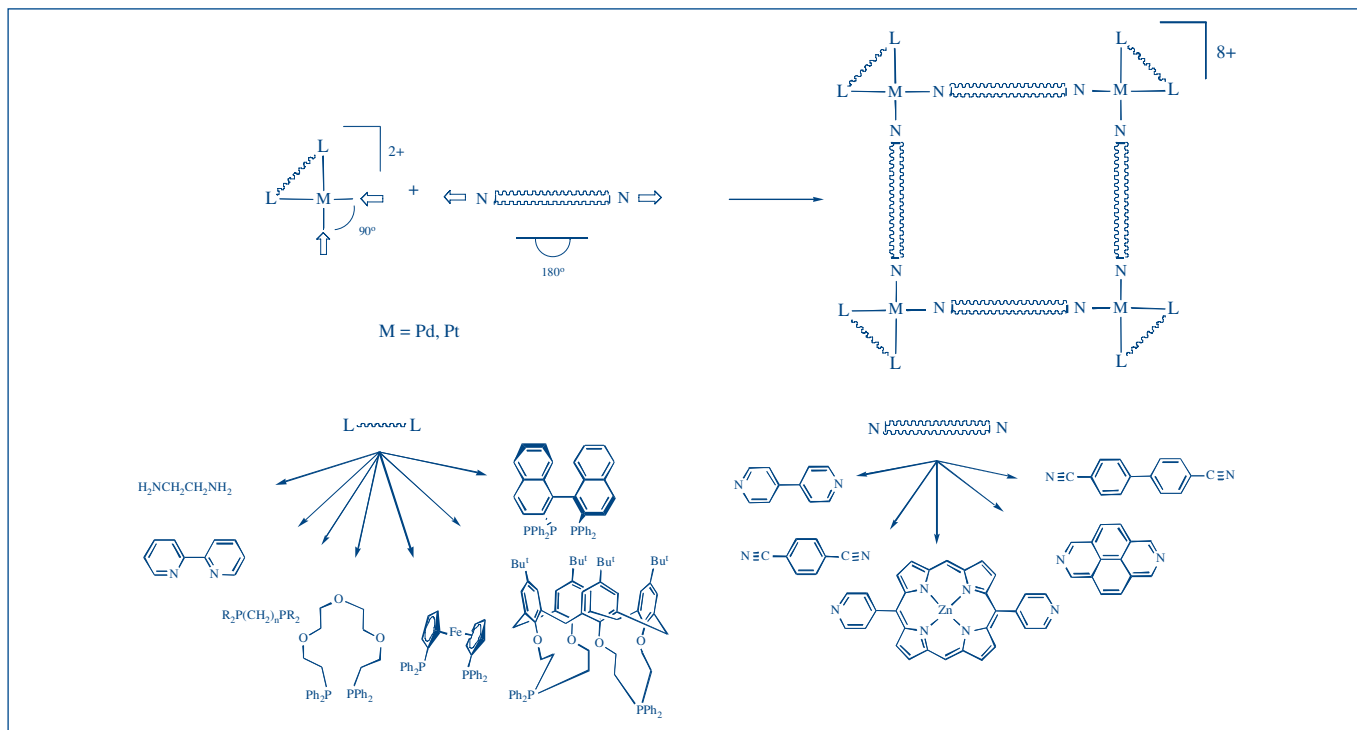


FIGURA 4. Reaccions d'obtenció de metal·lomacrocicles quadrats on es pot observar la diversitat tant de lligands bloquejadors com de lligands orgànics que han estat emprats amb èxit.

Una nova inspecció de la taula 1 permet observar que els polígons amb més de quatre costats com el pentàgon o l'hexàgon requereixen subunitats amb angles de 120° o 108° , no gaire comuns en la química dels complexos de coordinació. És per

això que el nombre d'autoassemblatges programats que donen aquestes espècies és molt reduït, anàlogament al que s'ha explicat per als triangles. Tanmateix, val la pena observar la reacció representada en la figura 6.

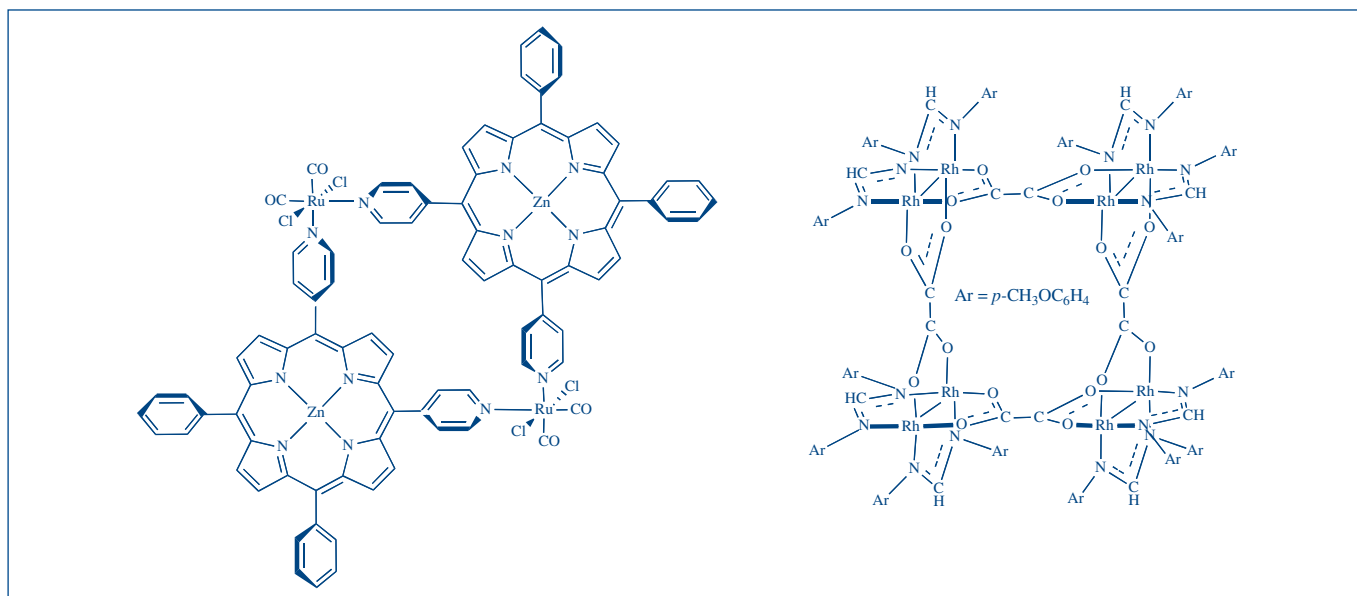


FIGURA 5. Altres exemples de metal·lomacrocicles quadrats.

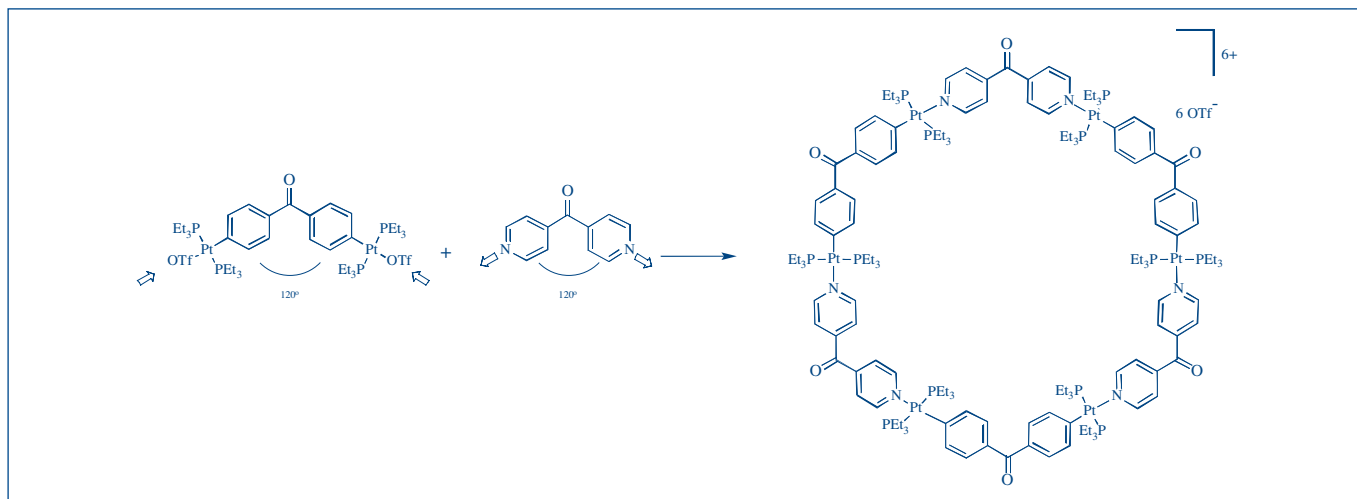


FIGURA 6. Reacció d'obtenció d'un metal·lomacrocicle hexagonal.

Poliedres o metal·lomacrocicles tridimensionals

El disseny de poliedres resulta considerablement més complex que en el cas dels polígons, ja que implica la participació d'un major nombre de peces constructives i almenys una ha de tenir més de dos punts de connexió. En la taula 2 es poden observar algunes de les combinacions que permeten la síntesi racional d'aquestes espècies.

Així, per exemple, la combinació de dues unitats planes amb angles de 120° i tres unitats lineals hauria de permetre la construcció d'un prisma trigonal. Una vegada més les consideracions de tipus geomètric no es corresponen amb una rea-

litat senzilla. Malgrat que el prisma trigonal és un dels poliedres més simples, no se'n troben descrits massa exemples a la bibliografia. Una raó evident rau en la dificultat de trobar les peces necessàries. Encara que hom pot disposar d'un cert nombre de compostos orgànics amb tres àtoms donadors situats a 120° (que normalment pertanyen a tres grups piridina), és molt complicat trobar compostos de coordinació que continguin punts de connexió situats a 120° o 180° . Això no obstant, alguns químics enginyosos han resolt el problema mitjançant les dues estratègies que es mostren a les figures 7 i 8. D'una banda, han utilitzat com a peça lineal el que s'anomena *molecular clip*, o compost que ja conté els àtoms metàl·lics fixats en les posicions adequades per a encaixar amb les unitats orgàniques tridentades i generar el prisma (figura 7). D'altra banda, s'ha portat a terme l'autoassemblatge entre tres peces de forma que s'ha generat *in situ* una unitat lineal formada per un lligand orgànic bidentat i dos àtoms metàl·lics amb posicions substituïbles (figura 8). En aquest últim cas és necessària la presència d'un compost plantilla, que una vegada format el poliedre pot ser extret de la cavitat sense que aquesta es destrueixi.

La construcció d'octaedres resulta considerablement més fàcil, gràcies a la disponibilitat de complexos de coordinació amb angles de 90° (planoquadrats o octaèdrics). Així, s'han descrit diversos exemples de caixes octaèdriques en què unitats provinents de compostos planoquadrats de pal·ladi o plati es troben situades als 6 vèrtexs alhora que els lligands tridentats ocupen 4 cares alternes de les 8 que té l'octaedre.

TAULA 2. Representació esquemàtica de diferents combinacions entre peces que poden donar lloc a la construcció programada de diversos poliedres moleculars.

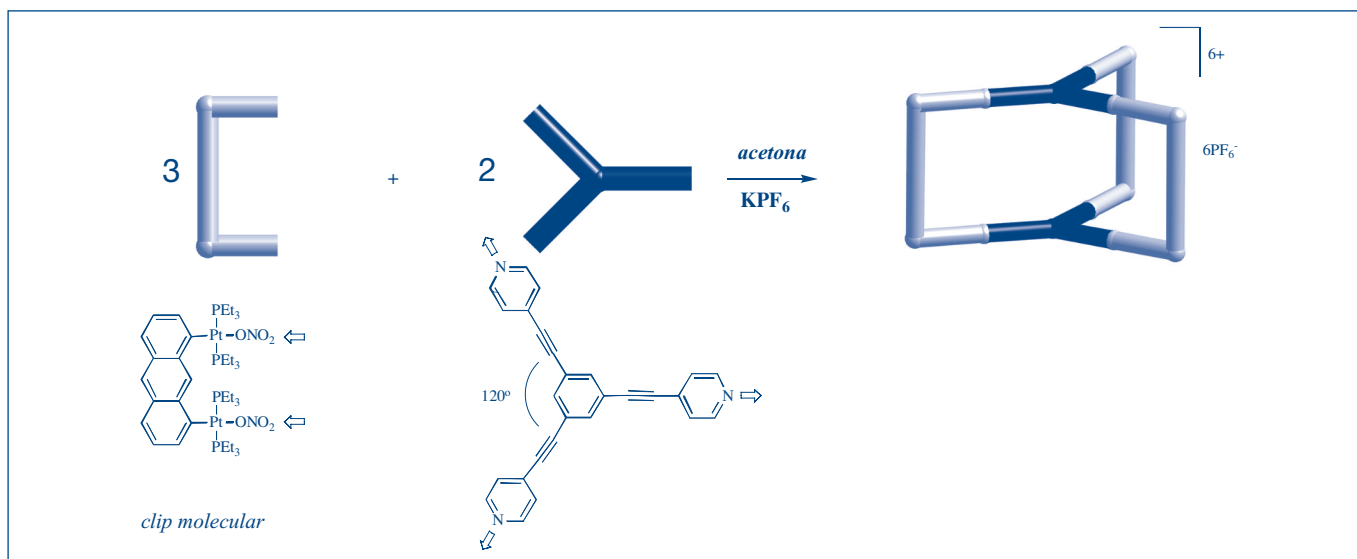


FIGURA 7. Reacció d'obtenció d'un metal·lomacrocicle en forma de prisma trigonal mitjançant l'autoassemblatge de dues peces.

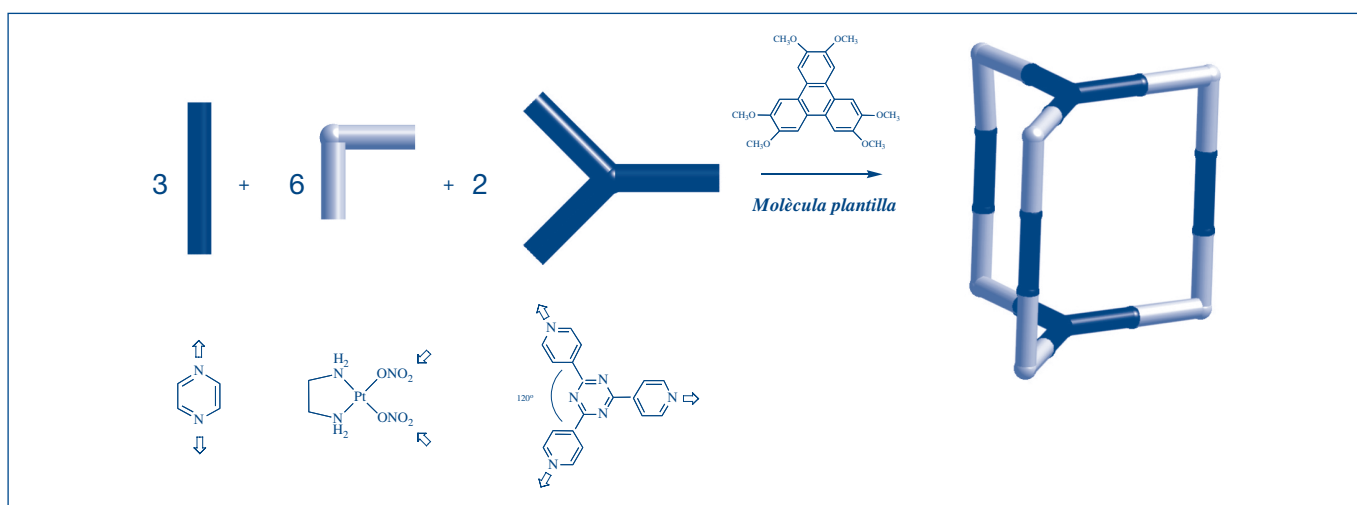


FIGURA 8. Reacció d'obtenció d'un metal·lomacrocicle en forma de prisma trigonal mitjançant l'autoassemblatge de tres peces en presència d'una molècula plantilla.

Més concretament, el compost representat en la figura 9, que s'obté per reacció entre el $[\text{Pd}(\text{NO}_3)_2(\text{etilendiamina})]$ i el lligand tridentat triangular 2,4,6-tris(4-piridil)-1,3,5-triazina en medi aquós, resulta ésser molt estable i es pot preparar a gran escala (aprox. 100 g). Aquest fet, conjuntament amb la seva capacitat per a actuar com a amfitrió de diferents molècules a causa de la gran cavitat generada en el seu interior (una de les més grans determinades estructuralment per difracció de raigs X), justifiquen el fet que el metal·lomacrocicle hagi estat comercialitzat per una companyia japonesa.

Finalment, i tornant a la taula 2, la construcció d'un sistema amb estructura de cub requereix peces amb tres punts de

connexió a 90° que es trobin disposades de forma facial. Així, els compostos de coordinació octaèdrics amb tres lligands làbils en disposició *fac* (situats en una de les cares de l'octaedre) són els principals candidats per autoassemblar-se amb unitats lineals amb dos àtoms donadors. En la figura 10 es pot observar l'obtenció d'un cub format per àtoms de ruteni als vèrtexs i el lligand lineal 4,4'-bipiridina com a connector.

D'altra banda, també existeix la possibilitat que dos complexos octaèdrics de tipus *fac*, es combinin directament de manera que l'un actuï com a donador i l'altre com a acceptor (figura 11). Seguint aquesta estratègia s'han obtingut diversos

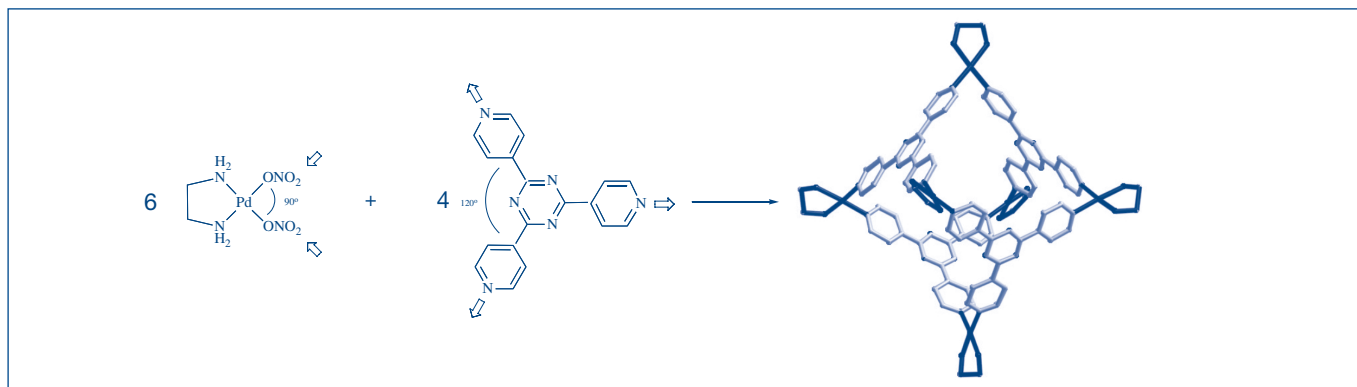


FIGURA 9. Reacció d'obtenció d'un metal·lomacrocicle en forma d'octaedre.

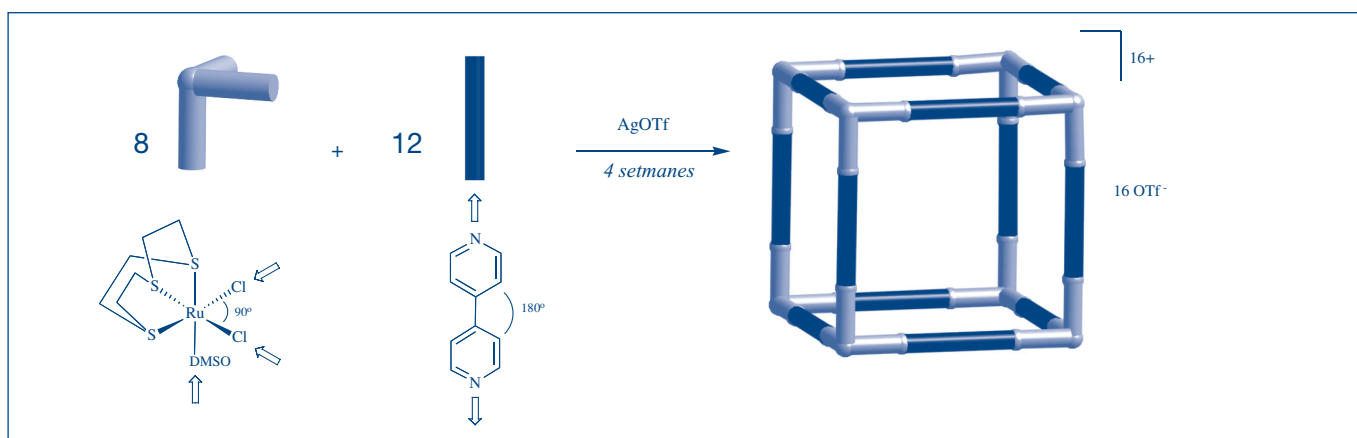


FIGURA 10. Reacció d'obtenció d'un metal·lomacrocicle en forma de cub a partir d'un complex de coordinació octaèdric i un lligand bidentat lineal.

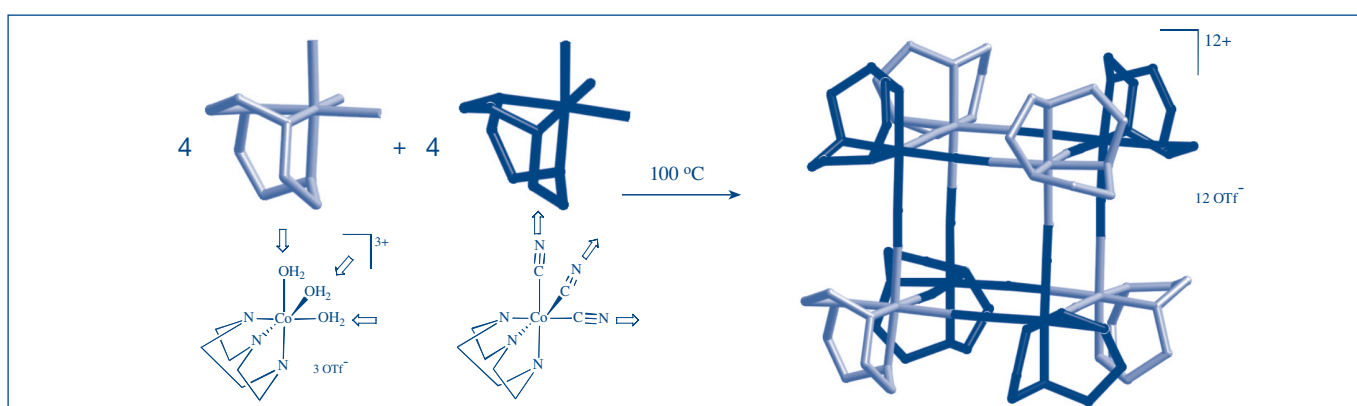


FIGURA 11. Reacció d'obtenció d'un metal·lomacrocicle en forma de cub mitjançant l'autoassemblatge entre dos complexos de coordinació octaèdrics.

cubs homo- i heterobimetal·lics d'estructura semblant al conegut blau de Prússia. Com es pot observar en la figura, la presència del lligand tridentat assegura que una de les cares dels octaedres que reaccionen estigui bloquejada de manera que s'obté una molècula discreta.

Construccions inesperades

Cal destacar que, malgrat que existeix un nombre considerable d'exemples com els que s'acaben de presentar, en molts casos, la reacció d'autoassemblatge no condueix al metal·lomacrocicle preprogramat de forma racional, i s'obtenen barreges de compostos oligo- o polimèrics que no es poden caracteritzar.

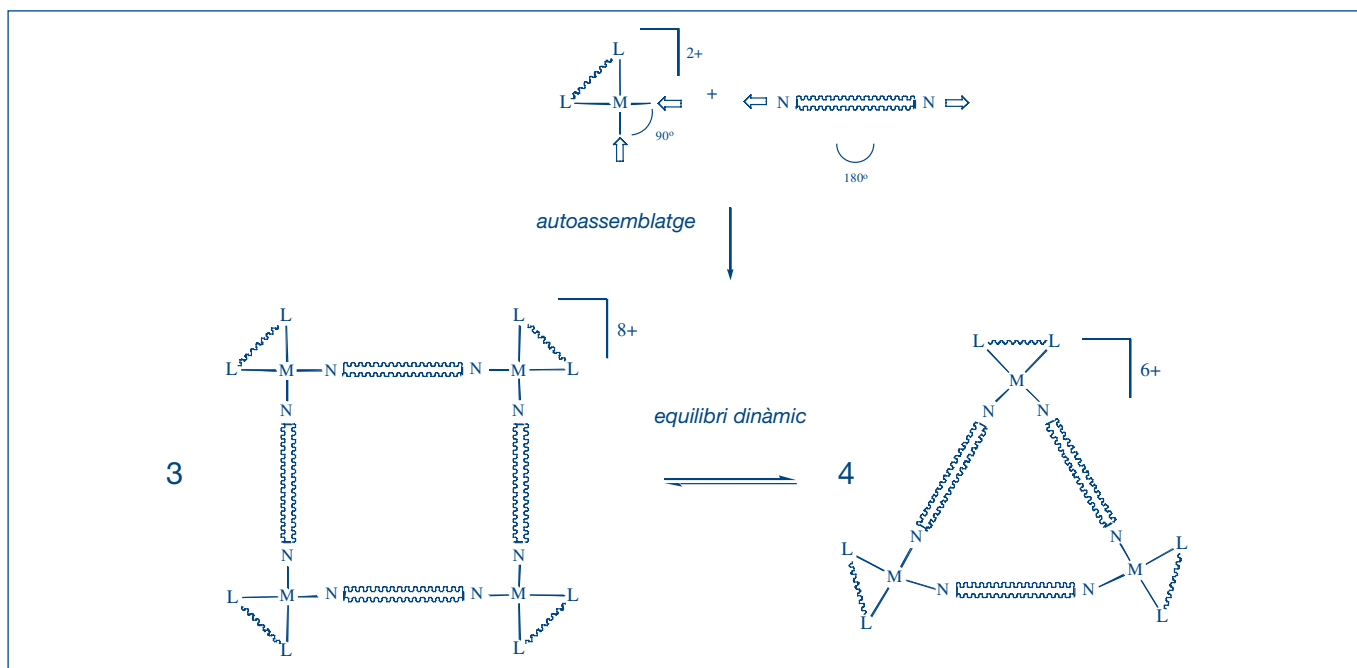


FIGURA 12. Representació de l'establiment d'un equilibri dinàmic entre un metal·locicle quadrat i un de triangular a partir de la reacció d'autoassemblatge entre un complex pla-noquadrat i un lligand bidentat lineal.

Amb tot, també s'han estudiat processos en els quals s'estableixen equilibris en solució entre diferents espècies supramoleculares. Aquests equilibris són fruit de l'establiment d'un delicat balanç termodinàmic entre l'entalpia i l'entropia.

Així, per exemple, encara que la combinació entre un complex de coordinació amb dos lligands làbils a 90° i un donador bidentat lineal hauria de conduir a la formació d'un quadrat (taula 1), sovint s'obté un equilibri (figura 12) entre un quadrat (espècie afavorida entàlpicament a causa que es troba menys tensionada) i un triangle, que, com que està format per un nombre més petit de peces, es troba afavorit entròpicament.

La proporció entre els components d'aquests equilibris depèn de múltiples factors com són: les condicions de reacció (concentració, dissolvent, temperatura i/o pressió), característiques dels components (longitud i/o rigidesa del lligand donador, congestió estèrica deguda al lligand bloquejador en el complex de coordinació, natura del metall) o la presència d'hostes, entre altres.

L'aplicació de la llei de Le Chatelier resulta de gran ajuda per tal d'identificar els diferents compostos presents en els equilibris, ja que, per exemple, quan es treballa a concentracions elevades predominen les espècies formades a partir de més

peces, mentre que, els metal·lomacrocicles petits es troben afavorits a concentracions baixes.

En qualsevol cas, i malauradament, el coneixement que es té actualment de tots aquests processos, encara no permet predir si, un cop preparades les unitats adequades per a la construcció racional d'un determinat metal·lomacrocicle, aquest s'obtindrà o no.

I tot això... per a què serveix?

Les arquitectures supramoleculares s'han aplicat en diferents camps de la ciència i la tecnologia, aprofitant tant la presència d'una cavitat que permet la química hoste-amfitrió, com les propietats fotoluminiscentes i electròniques d'aquestes estructures.⁶ S'ha observat que els metal·lomacrocicles que contenen metalls de transició són generalment més sensibles i responen millor a estímuls electroquímics i fotoquímics comparats amb les estructures orgàniques lliures de centres metàl·lics.

Així doncs, els lligands funcionals i els centres metàl·lics que intervenen en el procés d'assemblatge permeten l'obtenció d'una gran varietat de compostos amb propietats específiques que potencialment poden donar lloc a un ampli ventall d'in-

teressants aplicacions. A continuació, es tracten breument quatre de les aplicacions més estudiades encara que s'ha de tenir en compte que aquest camp, actualment, es troba encara en els inicis.

Nanoreactors. Síntesis dirigides per la cavitat

Els metal·lomacrocicles s'han utilitzat per dirigir reaccions gràcies a la possibilitat d'establir enllaços amb molècules de mida i forma que s'adaptin dins la cavitat. En aquest cas es diu que les metal·losupramolècules actuen com un nanoreactor ja que produeixen la transformació dels hostes adequats en productes. Això és degut al fet que les càpsules moleculars proveeixen microespais aïllats, en els quals espècies poc estables es troben protegides i poden ser considerablement estabilitzades, i a favorir, per tant, l'èxit de la reacció.

A tall d'exemple, es mostra el compost octaèdric de la figura 13, descrit per Fujita i col·laboradors,⁷ que es pot sintetitzar segons la reacció mostrada en la figura 9.

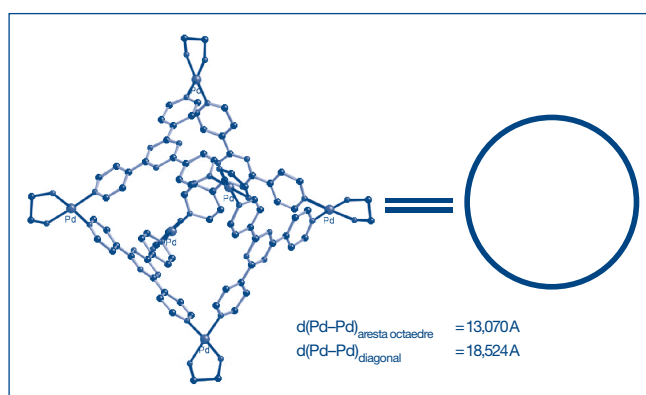


FIGURA 13. Esquema a on s'indiquen les dimensions de la cavitat formada pel metal·lomacrocicle octaèdric de pal·ladi representat.

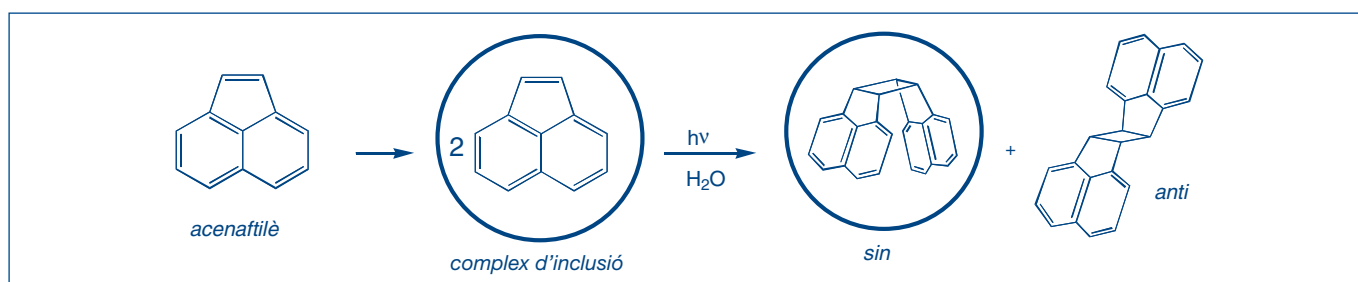


FIGURA 14. Esquema de la reacció de fotodimerització de l'acenaftilè dins la cavitat del metal·lomacrocicle en forma d'octaedre representat en la figura 13.

Aquest compost, que com ja s'ha indicat disposa d'una cavitat de grans dimensions, es pot unir fortament a una varietat de molècules neutres (hostes) i pot promoure diferents transformacions químiques, com, per exemple, la reacció de fotodimerització d'olefines que s'observa en la figura 14.

En aquest exemple concret, s'observa que, en irradiar una solució que conté el compost d'inclusió format pel complex hexanuclear de pal·ladi (figura 13) amb dues molècules d'acenaftilè (figura 14), es produeix la formació selectiva del dímer *sin* amb un rendiment superior al 98 %. Aquest es pot aïllar mitjançant una extracció amb cloroform. És important destacar que si la mateixa reacció té lloc en absència del microespai proporcionat pel metal·lomacrocicle de pal·ladi, no s'obté l'isòmer *sin* de forma selectiva sinó una barreja dels dos isòmers representats en la figura 14.

Catalitzadors

Una altra aplicació destacada dels metal·lomacrocicles és la seva activitat com a catalitzadors ja que es poden emprar per a incrementar la selectivitat i/o augmentar la velocitat de reacció de diferents transformacions químiques.

L'ús dels metal·lomacrocicles com a catalitzadors encara no és molt comú. Un exemple destacat és el descrit per Hupp i col·laboradors⁸ (figura 15).

És conegut que el complex de manganès(II) amb porfirina de la figura 15 catalitza la reacció d'epoxidació d'olefines. Com es pot observar, aquest compost conté dos grups piridina que poden interactuar amb centres àcids de Lewis. Efectivament, aquesta interacció s'estableix amb dos àtoms de zinc del quadrat molecular representat, i es forma un complex d'inclusió molt estable, on es defineixen dues semicavitats que són sufi-

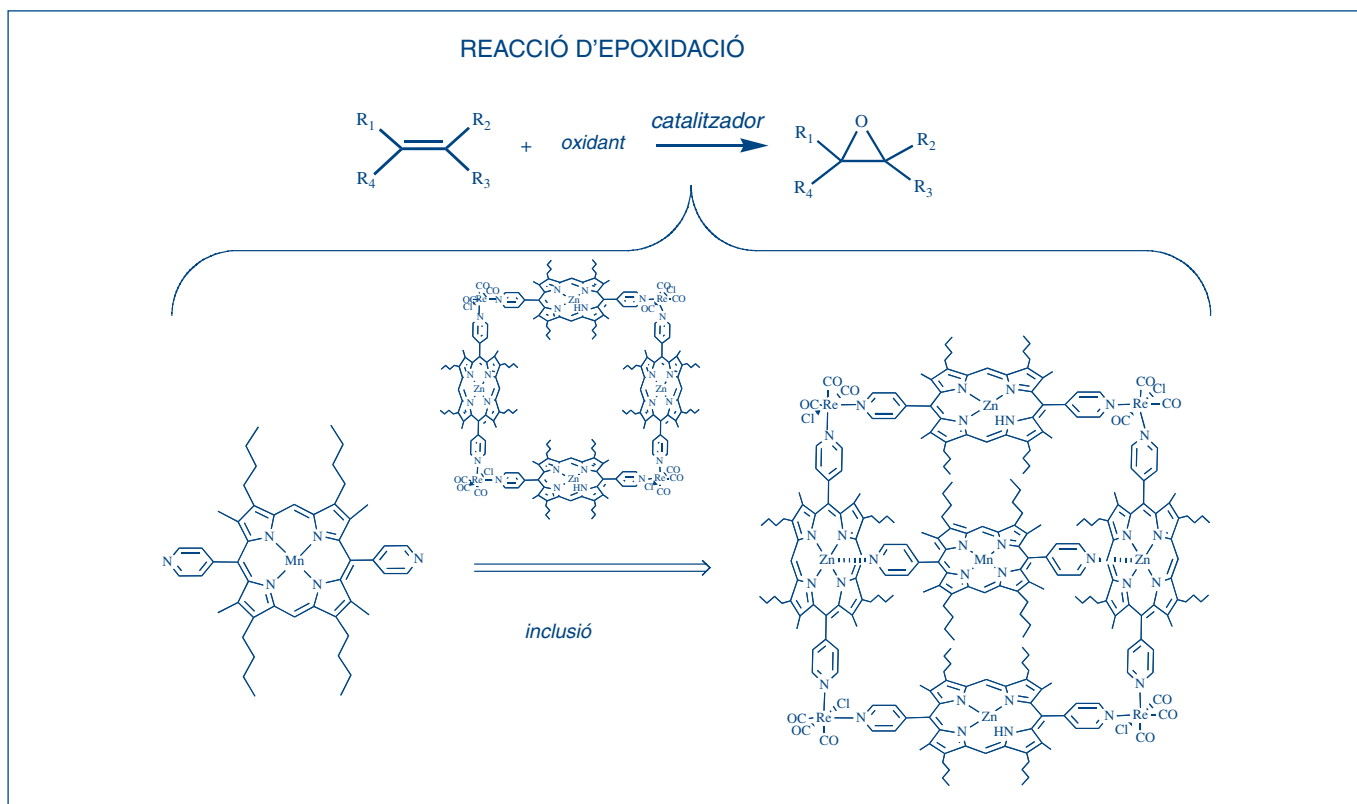


FIGURA 15. Esquema de la reacció d'epoxidació i de dos dels seus catalitzadors. A l'esquerra es troba el catalitzador més clàssic (porfirina de manganès) i a la dreta el complex d'inclusió format a partir d'un metal·lomacrocicle quadrat de reni i zinc i el catalitzador de manganès.

cientment grans per a permetre que diversos substrats olefínics arribin al centre actiu catalític de manganès en una concentració elevada. Aquesta disposició crea un escenari ideal perquè es produeixi un increment de l'activitat i l'estabilitat del catalitzador.

Així, estudis catalítics del procés d'epoxidació de l'estirè han demostrat que el catalitzador de manganès multiplica deu vegades la seva activitat quan es troba encapsulat, al mateix temps que s'observa un increment de la seva vida que passa de 10 minuts a 3 hores.

Sensors moleculars

Una espècie receptora que interacciona amb un hoste es pot usar com a sensor si pot indicar la presència d'aquest mitjançant canvis físics.

A més, un sensor, idealment, hauria de ser selectiu per a un hoste en particular i no només indicar la seva presència, sinó

que també hauria de permetre a un químic determinar la seva concentració. Aquest és un fet amb importants aplicacions en camps com la medicina, per a controlar indicadors de funcions fisiològiques, o com el medi ambient, per a controlar els nivells de pol·lució.

A escala molecular, un sensor s'aconsegueix gràcies a la combinació d'un punt d'unió i un grup senyalador en una molècula. El grup senyalador escollit ha de tenir unes propietats electroquímiques i/o espectroscòpiques que s'alterin per la interacció amfitrió-hoste. Aquestes propietats són les que es poden emprar per a detectar quantitativament hostes específics.

Així doncs, depenent de quina propietat s'estigui parlant, es pot diferenciar entre sensors electroquímics i sensors òptics.

SENSORS ELECTROQUÍMICS

Aquest tipus de sensors es poden obtenir mitjançant la incorporació d'un grup amb activitat redox en un receptor. Això vol

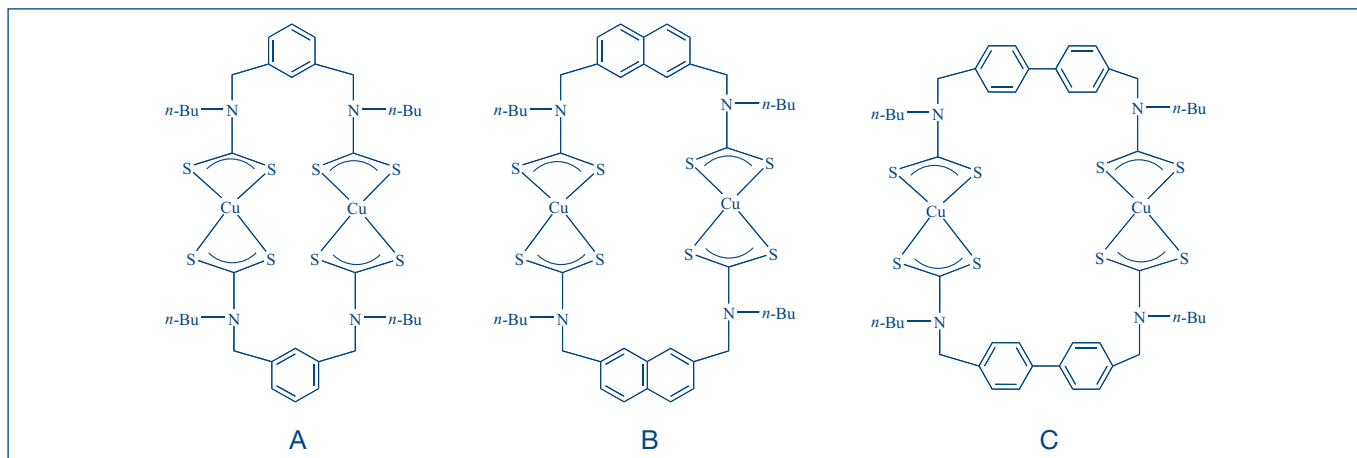


FIGURA 16. Metal·lomacrocicles dinuclears de coure de diferents mides que han estat utilitzats com a sensors electroquímics de diferents anions inorgànics.

dir que el procés d'unió de l'espècie hoste amb el sensor s'ha de poder detectar mitjançant canvis en les propietats redox del receptor, les quals es poden estudiar mitjançant tècniques electroquímiques, com, per exemple, la voltametria cíclica.

Fins al moment són pocs els metal·lomacrocicles que mostren aquest comportament. Beer i col·laboradors⁹ han sintetitzat una família de macrocicles dinuclears de coure (figura 16) que actuen com a sensors electroquímics davant de diferents anions.

Així, s'ha observat que, en determinats casos, l'addició d'anions a solucions dels metal·lomacrocicles representats dona lloc a un desplaçament catòdic del potencial d'oxidació Cu(II)/Cu(III) respecte al macrocicle inicial. Concretament, el compost derivat del naftalè (*B*), que forma un anell de grandària intermèdia entre *A* i *C*, experimenta un important desplaçament catòdic (85 mV) quan es tracta amb anions tetraèdrics voluminosos com són el dihidrogenfosfat i el perrenat, mentre que no es produeixen perturbacions significatives en el cas d'anions més petits com clorur, bromur i nitrat. Per contrast, el macrocicle més petit (*A*) mostra un desplaçament de 20 mV només en presència de clorurs, mentre que el més gran no modifica el seu comportament electroquímic independentment de l'anó afegit a la dissolució.

Estudis realitzats amb models moleculars han demostrat que mentre anions com el H_2PO_4^- o el ReO_4^- poden ocupar confortablement la cavitat i actuar de pont entre els dos àtoms de coure en el compost *B*, aquests són massa grans per a interaccionar amb *A* o massa petits per a fer-ho amb *C*.

SENSORS ÒPTICS

Aquest tipus de sensors detecten la presència de molècules hoste mitjançant un canvi d'una propietat òptica intrínseca.

El tipus més comú de sensors òptics són els fluorescents, els quals contenen un punt d'unió i una unitat fluorescent anomenada *fluoròfor*. Aquests sensors detecten la presència de la unió de l'hoste a través d'un canvi de la intensitat de la llum que emet la molècula.

Els sensors fluorescents són especialment atractius gràcies al fet que donen una resposta física que és fàcil de mesurar, fins i tot a molt baixes concentracions, ja que aquesta es pot detectar encara que la seva intensitat sigui molt petita. Per tant, aquests sistemes són molt sensibles i convenients per a ser emprats, per exemple, en l'estudi de sistemes biològics.

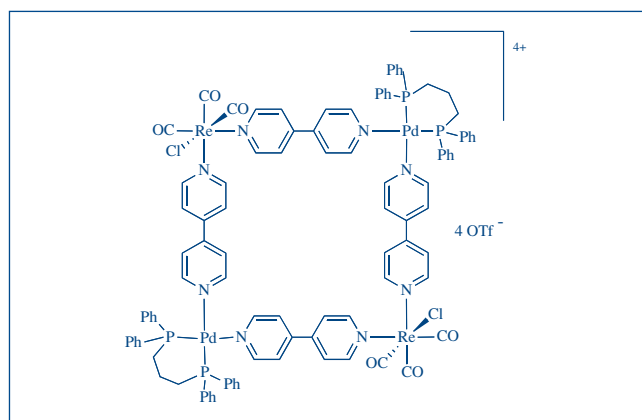


FIGURA 17. Metal·lomacrocicle quadrat de reni i pal·ladi que ha estat utilitzat com a sensor fluorescent de diferents anions inorgànics.

El quadrat heterometàl·lic de la figura 17 n'és un exemple. Aquest metal·lomacrocicle és luminescent a causa de la presència a la seva estructura del cromòfor de reni *fac*-[ReCl(CO)₃(4,4'-bipiridina)₂]. L'addició de diferents sals a una solució del compost dóna lloc a un increment de la intensitat d'emissió característic per a cada anió afegit. Així, la intensitat d'emissió experimenta un canvi molt important en afegir tetrafluorborat a la solució, mentre que el que produeix l'addició de triflat és menor i encara ho és menys la variació que produeix l'anió perclorat, variació que depèn de la concentració de l'hoste quan es treballa a concentracions petites (< 5 mM).

Tamisos moleculars

Lluny de la química en solució, alguns metal·lomacrocicles s'han utilitzat en estat sòlid per a l'obtenció de materials nanoporosos, com ara les capes fines. La nanoporositat és una propietat que permet un transport selectiu de diferents espècies en funció de la seva grandària.

Els estudis inicials en aquesta àrea han estat realitzats per Belanger i col·laboradors,¹⁰ que han fet servir mesures electroquímiques per a avaluar l'existència d'un transport selectiu

dels compostos en funció de la seva grandària. Així, s'han preparat capes fines dels quadrats moleculars que es mostren en la figura 18 utilitzant com a suport diferents materials inerts conductors (or, platí, òxid mixt d'estany i indi, carboni vitri). Com es pot observar en la mateixa figura, l'estructura cristal·lina del compost *b* mostra l'existència de canals deguts a l'apilament dels quadrats segons l'eix *z*.

Els suports així preparats s'han utilitzat com a elèctrodes de treball en cel·les electroquímiques. En posar-los en contacte amb solucions que contenen espècies redox-actives de diferents mides s'ha observat que tan sols es detecta intensitat de corrent elèctric per a aquelles substàncies que tenen la mida adequada per a travessar els porus de la capa fina. Evidentment, la mida d'aquests porus depèn de les dimensions de la cavitat dels quadrats utilitzats, de manera que mentre el quadrat derivat de la porfirina de zinc deixa passar les espècies més grans, només les més petites traspassen la xarxa formada pel quadrat derivat de la pirazina.

Per a concloure, cal dir que aquest article ha pretès mostrar com l'autoassemblatge programat a partir de consideracions topològiques pot permetre la síntesi d'una gran varietat de polígons i poliedres amb interessants aplicacions. No obstant això, s'ha de tenir en compte que la utilització d'unitats

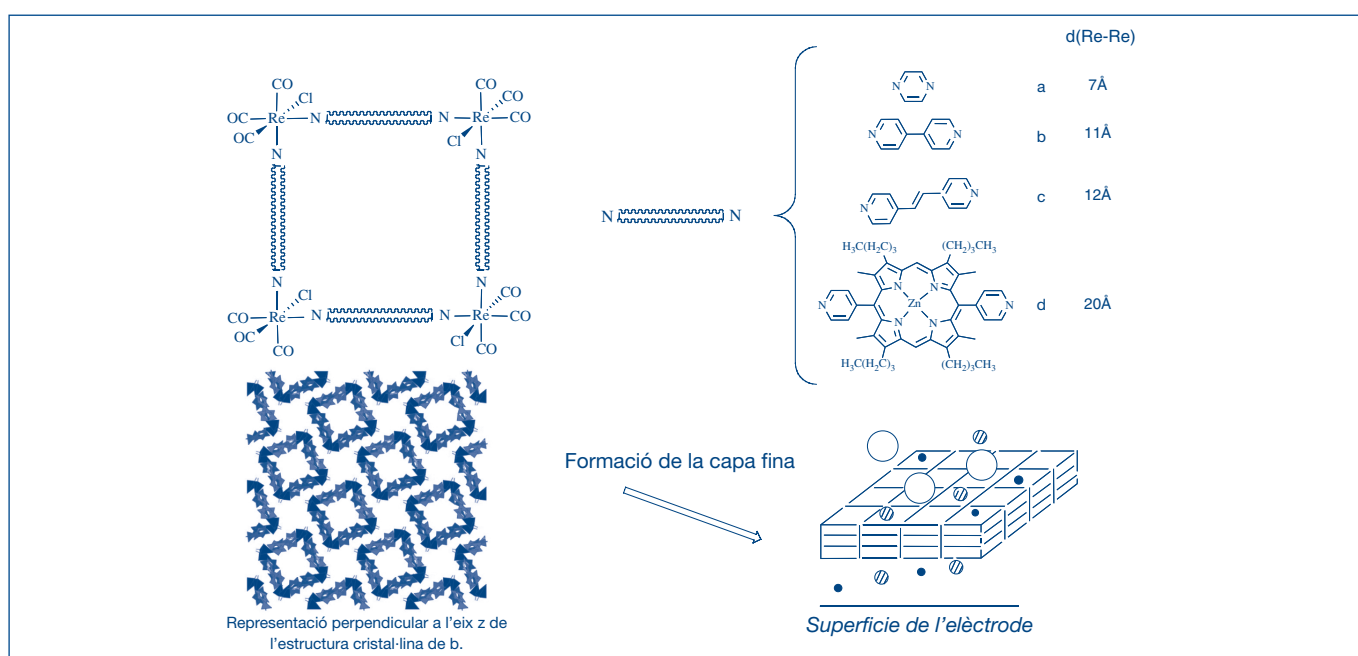


FIGURA 18. Metal·lomacrocicles quadrats de reni que han estat utilitzats com a tamisos moleculars. L'estructura cristal·lina del compost *b* (esquerra inferior) mostra clarament la presència de canals adequats per tal que *b* actuï com un filtre a l'hora de deixar passar partícules de diferents mides.

constructives flexibles i/o l'atzar han conduït, en moltes ocasions, a l'obtenció de supramolècules amb les més variades i/o inesperades estructures. Però, d'això, en parlarem un altre dia...

Referències bibliogràfiques

- 1) a) LEHN, J. M. *Supramolecular Chemistry, Concepts and Perspectives*. Weinheim: VCH, 1995. b) GALE, P. A. *Annu. Rep. Prog. Chem., Sect. B*, vol. 99 (2003), p. 244.
- 2) HOSSEINI, M. W. *Chem. Commun.* (2005), p. 5825.
- 3) LEININGER, S.; OLENYUK, B.; STANG, P. J. *Chem. Rev.*, vol. 100 (2000), p. 853.
- 4) CAULDER, D. L.; RAYMOND, K. N. *Acc. Chem. Res.*, vol. 32 (1999), p. 975.
- 5) FUJITA, M.; YAZAKI, J.; OGURA, K. *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 112 (1990), p. 5645.
- 6) a) DINOLFO, P. H.; HUPP, J. T. *Chem. Mater.*, vol. 13 (2001), p. 3113. b) WÜRTHNER, F.; YOU, C.-C.; SAHA-MÖLLER, C. R. *Chem. Soc. Rev.*, vol. 33 (2004), p. 133. c) AMIJS, C. H. M.; VAN KLINK, G. P. M.; VAN KOTEN, G. *Dalton. Trans.*, (2006), p. 308.
- 7) FUJITA, M.; TOMINAGA, M.; HORI, A.; THERRIEN, B. *Acc. Chem. Res.*, vol. 38 (2005), p. 369.

- 8) MERLAU, M. L.; MEJIA M. del P.; NGUYEN, S. T.; HUPP J. T. *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 40 (2001), p. 4239.
- 9) BEER, P. D.; BERRY, N.; DREW, M. G. B.; FOX, O. D.; PADILLA-TOSTA, M. E.; PATELL, S. *Chem. Commun.* (2001), p. 199.
- 10) SLONE, R. V.; BENKSTEIN, K. D.; BELANGER, S.; HUPP, J. T.; GUZEI, I. A.; RHEINGOLD, A. L. *Coord. Chem. Rev.*, vol. 171 (1998), p. 221.

Autores

Montserrat Ferrer és doctora en química (1989) per la Universitat de Barcelona i professora titular de química inorgànica a la mateixa universitat. Encara que la seva recerca va començar amb l'estudi dels clústers metàl·lics, des de l'any 1999 es troba desenvolupant una nova línia d'investigació centrada en reaccions d'autoassemblatge en les quals intervenen complexos de coordinació o compostos organometàl·lics.

Laura Rodríguez és doctora en química (2003) per la Universitat de Barcelona. La seva tesi doctoral va ésser pionera dins de la recerca dedicada a les reaccions d'autoassemblatge en el Departament de Química Inorgànica de la Universitat de Barcelona, on actualment és professora ajudant.