

**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'-BIPYRIDINA**

**SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF A SUPRAMOLECULAR  
SQUARE FROM THE SELF-ASSEMBLY BETWEEN THE  
COMPLEX [1,2-BIS(DIPHENYLPHOSPHINO) ETHANE]  
BISTRIFLUOROMETHANESULFONATE PALLADIUM (II)  
AND 4,4'-BIPYRIDINE**

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE UM QUADRADO  
SUPRAMOLECULAR A PARTIR DA AUTOMONTAGEM DO COMPLEXO  
[1,2-BIS(DIFENILFOSFINO)ETANO] BISTRIFLUOROMETANOSULFONATO  
PALÁDIO (II) E 4,4'-BIPYRIDINA**

Julían Posada<sup>1</sup>, Álvaro Duarte<sup>1,2</sup>, Eliseo Avella<sup>1</sup>, Luis Echegoyen<sup>3</sup>

Recibido: 01/12/11 – Aceptado: 30/12/11

**RESUMEN**

Por primera vez se desarrolló la síntesis y caracterización (IR, UV, RMN-<sup>1</sup>H, <sup>31</sup>P, <sup>19</sup>F) de un nuevo cuadrado supramolecular [3] mediante el auto-ensamblaje del complejo [Pd(CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(Dppe)] [1] y el ligando orgánico 4,4'-Bipiridina [2]. Se evidenció la obtención de [3] en mezcla con otra especie supramolecular [4], asignada como un macrociclo triangular. Las estructuras de [3] y [4] se elucidaron con base en los desplazamientos químicos, la proporcionalidad entre sus inte-

grales y en los patrones de acoplamiento de las señales en los espectros RMN-<sup>1</sup>H y COSY <sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H. Mediante la relación entre las integrales de las señales correspondientes a las especies supramoleculares coexistentes en los espectros RMN-<sup>1</sup>H y <sup>31</sup>P se determinó la composición de la mezcla al final de la reacción conteniendo 70 % de [3] y 30 % de [4].

**Palabras clave:** Polígonos metal-orgánicos, auto-ensamblaje, cuadrado supramolecular, triángulo supramolecular.

1 Universidad Nacional de Colombia, sede Bogotá, Facultad de Ciencias, Departamento de Química, Grupo Fullerenos. Av Cra 30 45-03- Bogotá D.C., Código Postal 111321 - Colombia.

2 aduarter@unal.edu.co

3 Department of Chemistry, University of Texas at El Paso, El Paso TX 79968, USA.

**ABSTRACT**

For the first time we synthesized and characterized (*IR, UV, NMR*  $^1H$ ,  $^{31}P$ ,  $^{19}F$ ), a new supramolecular square [3] by the self-assembly of complex  $[Pd(CF_3SO_3)_2(dppe)]$  [1] and the organic ligand 4,4'-Bipyridine [2]. There was evidence that [3] was obtained together with another supramolecular species [4], assigned to a triangular macrocycle. Structures [3] and [4] were elucidated based on chemical shifts, the proportionality between their integrals and the coupling patterns of the  $^1H$  NMR and the COSY spectra. Based on signal intensities corresponding to the two supramolecular species we determined the composition of the mixture to be 70 % of [3] and 30 % of [4].

**Key words:** Metal-organic polygon, self assembly, supramolecular square, supramolecular triangle.

**RESUMO**

Pela primeira vez, foi desenvolvida a síntese e caracterização (*IR, UV, RMN*  $^1H$ ,  $^{31}P$ ,  $^{19}F$ ) de um novo quadrado supramolecular [3] através da automontagem do complexo  $[Pd(CF_3SO_3)_2(dppe)]$  [1] e o ligante orgânico 4,4'-bipiridina [2]. Foi evidenciada a obtenção de [3] em combinação com outra espécie supramolecular [4], atribuído como um macrociclo triangular. As estruturas de [3] e de [4] foram elucidadas com base nos deslocamentos químicos, a proporcionalidade entre os seus integrais e nos padrões de acoplamento dos sinais nos espectros de *RMN- $^1H$*  e *COSY  $^1H-^1H$* . Através da relação entre as integrais dos sinais correspondentes às espécies supramolecular coexistentes nos espectros de *RMN- $^1H$*  e

$^{31}P$ , determinou-se a composição da mistura no final da reação contendo 70 % de [3] e 30 % de [4].

**Palavras-chave:** polígonos metalorgânicos, automontagem, quadrado supramolecular, triângulo supramolecular.

**INTRODUCCIÓN**

Un tipo importante de arquitecturas supramoleculares son los polígonos y poliedros macrocíclicos que presentan, en su arreglo geométrico, una forma rectangular base, como: los cuadrados, cubos y cajas supramoleculares, que se obtienen a partir del autoensamblaje de esquinas o vértices moleculares de complejos de metales de transición, con ligandos orgánicos de geometrías complementarias (1).

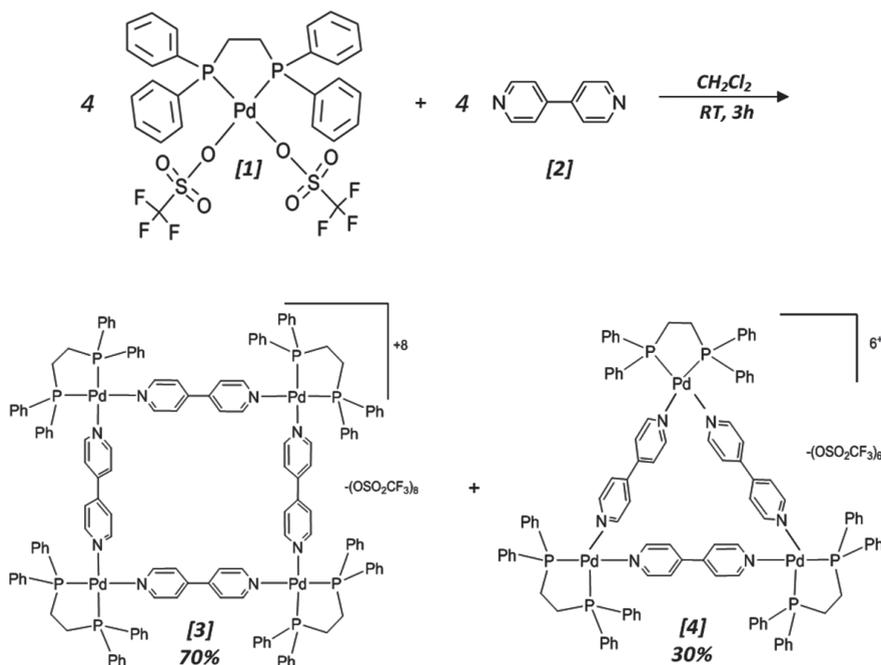
A partir de la publicación, en 1990, por Fujita, *et al.* (2), sobre la obtención de uno de los primeros cuadrados supramoleculares que incorporaba un ion metálico contenido en unidades vértice o esquinas de complejos organometálicos y aristas orgánicas de 4,4'-bipiridina, un amplio número de metalo-cuadrados se han reportado desde entonces (3). Particularmente, en el trabajo de Fujita *et al.* (2), en el que se propone la reacción entre el complejo cuadrado-planar de paladio o platino  $[M(en)(NO_3)_2]$  ( $M=Pd$  o  $Pt$ ), que posee dos posiciones vacantes situadas a  $90^\circ$  (esquina), y un ligando lineal 4,4'-bipiridina con sus átomos dadores dispuestos a  $180^\circ$  (arista), se probó la obtención de uno de los primeros cuadrados supramoleculares solubles en agua sintetizados mediante autoensamblaje vía enlaces de coordinación. Posteriormente, y gracias a la utilización

de una amplia gama de ligandos y complejos de coordinación, otros autores (4) han utilizado una estrategia de síntesis semejante en la construcción de un alto número de cuadrados supramoleculares. Entre estos, cabe destacar el amplio trabajo realizado por Stang *et al.* (5), que, mediante el auto-ensamblaje del complejo [1,2-bis(difenilfosfino) propano bis trifluorometanosulfonato de paladio o platino] (II) ( $[M(Dppp)(OSO_2CF_3)_2]$ ), actuando como esquinas y el ligando orgánico 4,4'-bipiridina como aristas, obtienen cuadrados supramoleculares solubles en disolventes orgánicos.

Los polígonos y poliedros supramoleculares presentan una cantidad considerable de aplicaciones (6), entre las que

pueden mencionarse la participación en mecanismos de inclusión y reconocimiento selectivo molecular de huéspedes, en catálisis de reacciones a nanoescala (7), o en la inhibición del crecimiento y propagación de algunas células cancerígenas a través de mecanismos de ensamblaje con su DNA y RNA (8), entre otras (9).

La relevancia de sus aplicaciones y el interés actual por los polígonos y poliedros metal-orgánicos, motivó la síntesis y caracterización del cuadrado supramolecular **[3]** mediante el auto-ensamblaje del complejo [1,2-bis(difenilfosfino)etano] bistrifluorometanosulfonato paladio (II) ( $[Pd(CF_3SO_3)_2(Dppe)]$ ) **[1]** y 4,4'-bipiridina **[2]** como se ilustra en la Figura 1.



**Figura 1.** Cuadrado **[3]** (70 %) y triángulo supramolecular **[4]** (30 %) obtenidos a partir del proceso de auto-ensamblaje entre el complejo  $[Pd(Dppe)(CF_3SO_3)_2]$  **[1]** y 4,4'-Bipiridina **[2]**.

## MATERIALES Y MÉTODOS

### Equipos

Rotavapor *Heidolph laborota 4001*, espectrofotómetro *Shimadzu FT-IR solutions* (4000-400  $\text{cm}^{-1}$ , KBr), espectrofotómetro *Ultraviolet Spectrum Perkin-Elmer Lambda Series/PECSS 200* (200-700 nm,  $\text{CHCl}_3$ ), espectrómetro RMN *Bruker Avance 400* (RMN- $^1\text{H}$  y COSY  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  a 400 MHz, en  $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ , 99,8 % - d con 0,03 % de TMS; RMN- $^{31}\text{P}$  a 162 MHz, en  $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ , 99,8 % - d, referencia con  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , 85 %, RMN- $^{19}\text{F}$  a 282 MHz, en  $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ , 99,8 % - d, referencia con  $\text{FC}_6\text{H}_5$ ) (10).

### Síntesis de [1,2-bis(Difenilfosfino)etano] Bistrifluorometanosulfonato Paladio (II) ( $[\text{Pd}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2(\text{Dppe})]$ ) [1]

El complejo [1] utilizado para la obtención de [3] se sintetizó siguiendo el procedimiento reportado por Fallis *et al.* (10). Se pesaron 100 mg (0.251 mmol) del complejo  $[\text{PdCl}_2(\text{Dppe})]$  obtenido previamente, que se depositaron junto con 12 ml de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  en un balón de tres bocas (de 100 ml de capacidad), conectado a un sistema con reflujo y embudo de adición. En el embudo de adición se colocaron 128.97 mg (0.502 mmol) de  $\text{AgOSO}_2\text{CF}_3$  (Trifluorometanosulfonato de plata o AgTOF) disuelto también en 12 ml de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Una vez saturado el sistema con  $\text{N}_2$ , de acuerdo con las técnicas estándar Schlenk, se abrió la llave del embudo de adición para permitir el goteo lento del AgTOF disuelto, sobre la mezcla del complejo  $[\text{PdCl}_2(\text{Dppe})]$ . La mezcla de reacción se sometió a agitación magnética constante bajo atmósfera de  $\text{N}_2$  y a temperatura ambiente por 72

h. Al completarse el tiempo de reacción, la mezcla tenía un precipitado blanco suspendido en una solución amarilla clara. El precipitado blanco corresponde al  $\text{AgCl}$ , formado en la reacción. Este se retiró por filtración. La solución resultante de color amarillo se redujo a 5 ml por destilación a presión reducida (a  $30^\circ\text{C}$  y 460 mm Hg) y se le adicionaron 8 ml de éter etílico ( $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{O}$ ). Esta adición generó la precipitación de un sólido de color amarillo-verdoso correspondiente al complejo [1] que se filtró y lavó con adiciones sucesivas de éter para retirar el posible exceso de TOF y el  $\text{AgCl}$  restante. El sólido amarillo-verdoso se secó al vacío por 4 h. Se obtuvieron 201.54 mg del complejo [3], y el rendimiento de reacción fue de 97.3 %. La solubilidad de este complejo se evaluó en varios solventes, resultando soluble en:  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ ,  $\text{CH}_3\text{CN}$ ,  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ ,  $\text{CH}_3\text{OH}$ .

### Auto-ensamblaje del cuadrado supramolecular $[\text{Pd}(4,4\text{-Bipiril})(\text{Dppe})(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2]_4$ [3]

Se pesaron 100 mg (0,1245 mmol) del complejo  $[\text{Pd}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2(\text{Dppe})]$  [1] y se disolvieron en 12 ml de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  dentro de un balón de tres bocas (de 100 ml de capacidad), conectado a un sistema con reflujo. A esta disolución se le adicionó otra solución con 19,45 mg (0,1245 mmol) de 4,4'-bipiridina ( $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2$ ) [2] disueltos en 12 ml de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . La mezcla de reacción se sometió a agitación magnética constante bajo atmósfera de  $\text{N}_2$  y a temperatura ambiente por 3 h. Finalmente, la mezcla de reacción se concentró hasta 5 ml por destilación a presión reducida (a  $40^\circ\text{C}$  y 460 mm Hg) y se mezcló

con 10 ml de éter etílico obteniéndose un precipitado blanco. El sólido se filtró y se lavó con éter etílico y posteriormente se secó a alto vacío durante 4 h. El rendimiento de la reacción fue de 98,7 % (740,5 mg). La solubilidad del sólido obtenido se evaluó en varios solventes resultando soluble en:  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ ,  $\text{CH}_3\text{CN}$ ,  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{OH}$ .

### FT-IR

(KBr,  $\bar{\nu}$ :  $\text{cm}^{-1}$ , d: débil, m: media, f: fuerte): 3055,2 (d), 2924,0 (f), 2854,5 (m), 1720,5 (d), 1604,6 (m), 1435,0 (m), 1257,5 (f), 1149,5 (f), 1103,2 (f), 1028,1 (f), 817,8 (m), 632,6 (m).

### UV-VIS

$\lambda_{\text{max.}}^{\text{CHCl}_3}$  nm(log  $\epsilon$ ): 260,3 (3,9), 330,2 (4,2).

### RMN- $^1\text{H}$

$\delta$ : 3,39 ppm (d,  $J=12,81$  Hz, 16H,  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ ), 7,88-7,55 ppm (m,  $J=6,76-7,72$  Hz, 96H,  $(-\text{C}_6\text{H}_5)$ ), 8,91 ppm (d,  $J=4,68$  Hz, 16H,  $H_\alpha$ ).

### RMN- $^{31}\text{P}$

$\delta$ : 66,57 ppm (s, P-Dppe en [3]), 68,17 ppm (s, P-Dppe en [4]).

### RMN- $^{19}\text{F}$

$\delta$ : -77,74 ppm (contra ión  $(\text{CF}_3\text{SO}_3)^-$  de [3] y [4]).

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

A continuación se realiza el análisis de la caracterización del sólido resultante en la reacción de auto-ensamblaje, en el que se pudo determinar la coexistencia de dos especies macrocíclicas [3] y [4], asignadas como un cuadrado y un triángulo supramolecular, respectivamente. Aunque con los estudios realizados no se puede determinar si el sistema se encuentra en equilibrio, para lo cual serían necesarios análisis del sistema, variando la concentración, temperatura, disolvente, estequiometría, las características de los componentes (flexibilidad y longitud de la arista), tipo de ligando bidentado, la adición de huéspedes, la naturaleza del metal o la presencia de repulsiones de tipo estérico (11).

### Espectroscopia FT-IR

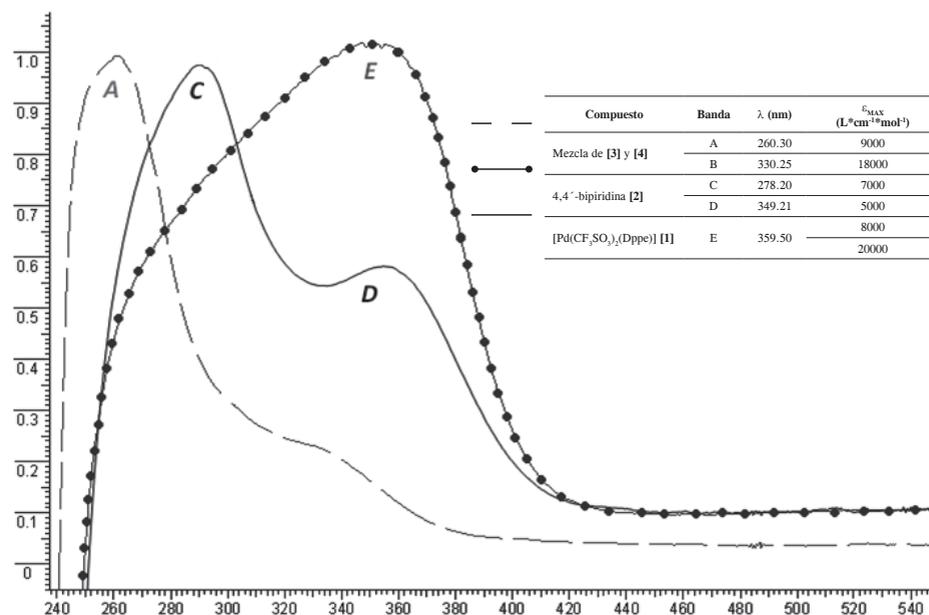
En el espectro FT-IR de la mezcla que contiene el cuadrado [3] y el triángulo supramolecular [4] se encontraron las bandas 3055,24  $\text{cm}^{-1}$  (=CH, d) y 1720,50  $\text{cm}^{-1}$  (C=C Ar, d) que corresponden a las vibraciones de los carbonos e hidrógenos aromáticos (-C-H y -C=C-) de la 4,4'-bipiridina y los grupos fenilo del Dppe, coordinados a los centros metálicos de Pd (II). Además, las bandas 2924,09  $\text{cm}^{-1}$  (C-H, f) y 2854,54  $\text{cm}^{-1}$  (C-H, m) corresponden a las vibraciones de los carbonos e hidrógenos alifáticos (-CH<sub>2</sub>-) del grupo etileno que une a los átomos de fósforo del fragmento Dppe. Las bandas en 1604,67  $\text{cm}^{-1}$  (C=C Ar, m) y 1435,04  $\text{cm}^{-1}$  (C-H, m) corresponden a las formas vibracionales generadas por los carbonos e hidrógenos aromáticos y alifáticos en las moléculas de 4,4'-bipiridina. La banda en 817,82  $\text{cm}^{-1}$  (C=C-N, m) pertenece a la flexión generada entre los carbonos y nitrógenos

de la 4,4'-bipiridina, coordinada a los centros metálicos de Pd (II). Las señales en 1257,59 cm<sup>-1</sup> (SO, f), 1149,57 cm<sup>-1</sup> (SO, f), 1103,28 cm<sup>-1</sup> (CF, f), 1028,13 cm<sup>-1</sup> (CF, f) y 632,65 cm<sup>-1</sup> (SO, m) corresponden a las formas vibracionales generadas por los contra-iones (CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sup>-</sup> de los macrociclos supramoleculares [3] y [4].

### Espectroscopia UV-Vis

El espectro UV-Vis de la mezcla que contiene el cuadrado [3] y el triángulo

supramolecular [4] (Figura 2) muestra dos bandas características: la primera banda de  $\lambda = 260.30$  nm correspondiente a las transiciones  $\pi \rightarrow \pi^*$  en los fragmentos aromáticos del Dppe y la 4,4'-bipiridina coordinados a los centros metálicos de Pd (II), en la estructura de los macrociclos supramoleculares; y una segunda banda de  $\lambda = 330,25$  nm relacionada con los procesos de transferencia de carga electrónica entre el centro metálico de Pd<sup>2+</sup> (aceptor de e<sup>-</sup>) y los átomos donores, P y N, coordinados a este.



**Figura 2.** Espectros de absorción UV-Vis de la mezcla de [3] y [4], complejo [1] y 4,4'-bipiridina [2] (CHCl<sub>3</sub>), con la asignación de los procesos de absorción electrónica y los coeficientes de absorptividad molar ( $\epsilon_{MAX} = L^2 \text{cm}^{-1} \text{mol}^{-1}$ ) correspondientes.

### Espectroscopia RMN-<sup>1</sup>H

En el espectro RMN-<sup>1</sup>H de la mezcla que contiene el cuadrado [3] y el triángulo supramolecular [4] (Figura 3), las

señales en  $\delta$ : 3,39 ppm (m, 16H) (E) se atribuyen a los protones en los grupos metileno de los fragmentos Dppe unidos al Pd (II); las señales en  $\delta$ : 7.55 - 7.88 ppm (m, 96H) (H) corresponden

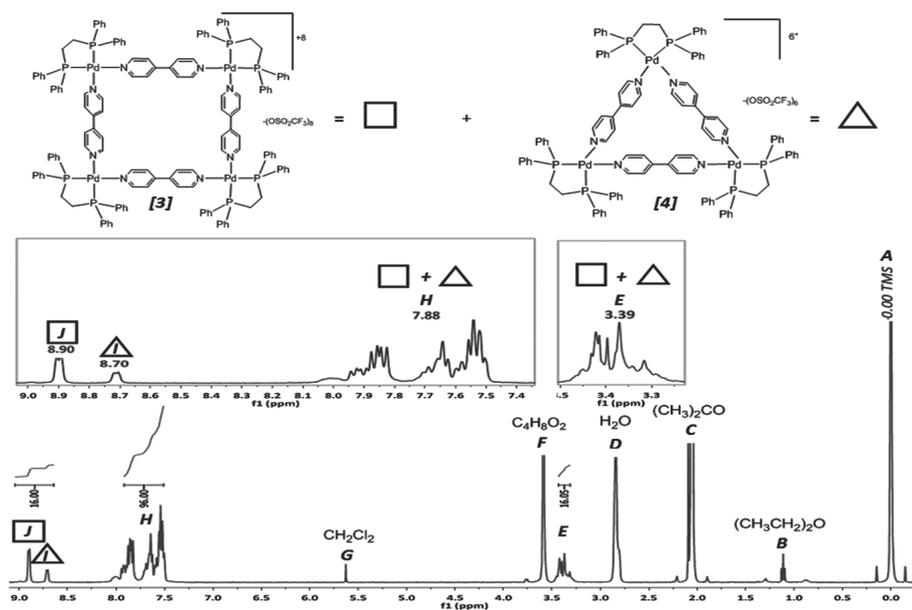


Figura 3. Espectro RMN- $^1\text{H}$  de la mezcla del Cuadrado [3] y el triángulo Supramolecular [4] (acetona- $\text{d}_6$ , 400 MHz) en el que se realiza la asignación a los desplazamientos químicos generados.

a protones en los grupos fenilo de esos fragmentos Dppe. La señal en  $\delta$ : 8,90 ppm (d,  $J=4.88$  Hz, 16H) (*J*) se asigna a los protones  $\alpha$  (2,2') de las moléculas de 4,4'-bipiridina coordinadas a los centros metálicos en las aristas de los macrociclos supramoleculares, los desplazamientos químicos de los protones  $\beta$  (3,3') se encuentran superpuestos con las señales aromáticas del Dppe coordinado ( $\delta$ : 7,55-7,88 ppm) (*H*).

La proporción 2:1 entre las integrales de las señales en  $\delta$ : 3,39 ppm (*E*) y en  $\delta$ : 8,90 ppm (*J*) permite establecer que la relación entre el número de protones alifáticos de la fosfina con respecto al de los protones aromáticos de la 4,4'-bipiridina es la correspondiente a la esperada para la formación de un macrociclo supramolecular.

El cuadrado Supramolecular [3] es una estructura simétrica por lo que los protones alifáticos de las cuatro moléculas de Dppe, unidas a los centros metálicos de Pd (II), que forman las esquinas del cuadrado, son equivalentes y generan una sola señal (*E*, 3,39 ppm). Igualmente, los protones  $\alpha$  (2,2') y  $\beta$  (3,3') de las cuatro moléculas de 4,4'-bipiridina [2] que forman las aristas del cuadrado supramolecular [3] generan un mismo grupo de señales (*J*, 8,90 ppm), y los protones aromáticos de los dieciséis grupos fenilo representan un mismo grupo de señales (*H* 7,88 ppm) en el espectro, respectivamente.

Además de las señales correspondientes al cuadrado supramolecular [3] en el espectro, se observa una señal en  $\delta$ : 8,70 ppm (*I*) y otras señales superpues-

tas a las del macrociclo [Pd(4,4'-Bipiril)(Dppe)(CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>4</sub> [3] en  $\delta$ : 7,88 ppm (**H**) que no pertenecen a protones de la 4,4'-bipiridina [2] libre, porque están relacionadas con señales de protones alifáticos y aromáticos de fragmentos Dppe coordinados a Pd (II). La señal **I** se atribuye a protones  $\alpha$  (2,2') de 4,4'-bipiridina coordinada a Pd (II) en una especie supramolecular macrocíclica, simétrica diferente a [3].

La integración conjunta de las señales correspondientes al cuadrado supramolecular [3] que se hallan solapadas con las de la especie macrocíclica [4] muestra que una y otra especie mantienen una proporción 7:1 entre protones aromáticos y protones alifáticos, lo que comprueba la formación de dos estructuras macrocíclicas simétricas distintas ([3] y [4]) en el proceso de auto-ensamblaje. La especie macrocíclica [4] fue asignada como un triángulo supramolecular ya que así ha sido reportado en estudios similares (12).

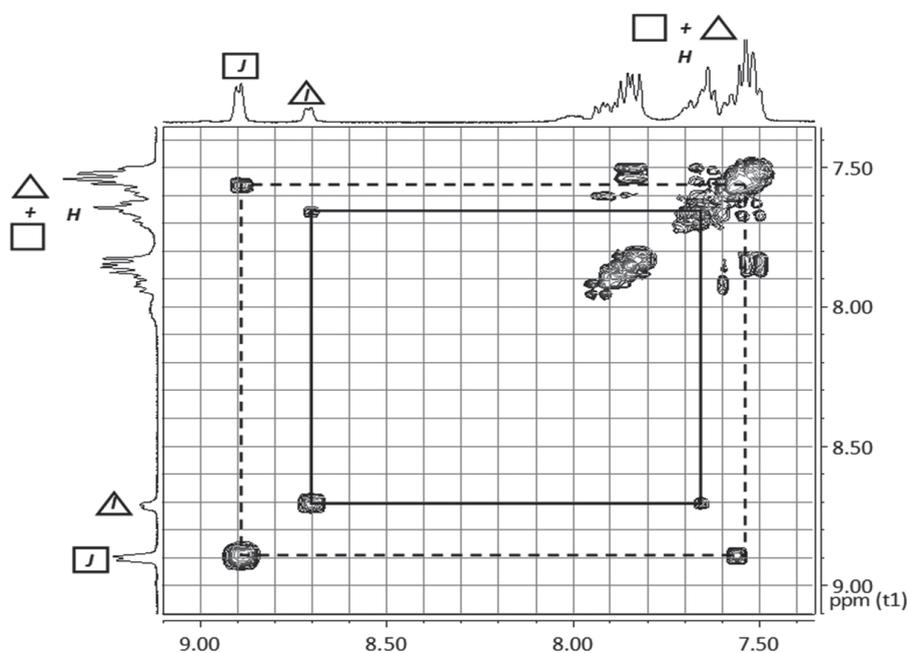
### COSY <sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H

Al observar la señal **J**, correspondiente a los protones  $\alpha$  (2,2') de la 4,4'-bipiridina auto-ensamblada en ambos ejes, se observa el acoplamiento diferenciado (Figura 4, cuadrado líneas punteadas) de estas señales con los desplazamientos químicos **H**, correspondientes a los grupos fenilo del Dppe en la estructura auto-ensamblada. De forma similar, la señal **I**, perteneciente a los protones  $\alpha$  (2,2') de un segundo tipo de 4,4'-bipiridina auto-ensamblada, muestra un acoplamiento diferente (Figura 4, cuadrado línea continua) con las señales aromáticas de grupos fenilo del Dppe coordinado que están solapadas en parte con las señales **H**. El

acoplamiento y la correlación diferente de las señales **J** y **I** ( $\delta$ : 8,90 y 8,70 ppm) con distintos tipos de señales aromáticas **H** hacia  $\delta$ : 7,88 ppm permitió confirmar la existencia de dos especies supramoleculares macrocíclicas diferentes: el cuadrado supramolecular esperado [3] y el triángulo supramolecular [4].

### RMN-<sup>31</sup>P

En el espectro RMN <sup>31</sup>P del sistema auto-ensamblado se observan dos señales: la primera, en  $\delta$ : 66,57 ppm, se atribuye al desplazamiento químico generado por los átomos de fósforo presentes en la estructura del cuadrado supramolecular [3] y la segunda, en  $\delta$ : 68,17 ppm, se asigna a los átomos de fósforo en la estructura del triángulo Supramolecular [4]. La aparición de solo estas dos señales en el espectro RMN-<sup>31</sup>P de la mezcla confirma la formación del cuadrado supramolecular [3] y el triángulo Supramolecular [4], ya que, debido a su alta simetría, generan un desplazamiento químico representativo para los átomos de fósforo dentro del arreglo cuadrado y triangular. Estas dos señales resultan por las diferencias estructurales que hay entre los dos macrociclos que generan entornos diferentes en los átomos de fósforo en cada caso. Su asignación se convalida comparando la integral en RMN-<sup>1</sup>H de las dos señales de los protones  $\alpha$  (2,2') pertenecientes a los protones de la 4,4'-bipiridina en la estructura de [3] y de [4], con la integral de las señales correspondientes en RMN-<sup>31</sup>P en las que se observa la misma proporción entre las dos especies supramoleculares ([3] y [4]). Esta conservación de la proporción de las señales confirma la relación entre las señales



**Figura 4.** Ampliación del espectro de Correlación Homonuclear COSY  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  (acetona- $d_6$ , 400 MHz) en el que se observa un acoplamiento diferencial de los dos tipos de señales obtenidos y se puede confirmar la presencia de las dos estructuras simétricas macrocíclicas [3] y [4].

generadas en cada uno de los estudios, y permite definir la coexistencia de las especies macrocíclicas [3] y [4]. Mediante la comparación entre la proporción de las señales en el espectro RMN- $^1\text{H}$  y los desplazamientos químicos generados en el espectro RMN- $^{31}\text{P}$  (Figura 5) se pudo comprobar que durante el proceso de auto-ensamblaje la proporción de formación del cuadrado supramolecular [3] es del 70 % y la del triángulo supramolecular [4] es de 30 %.

#### RMN- $^{19}\text{F}$

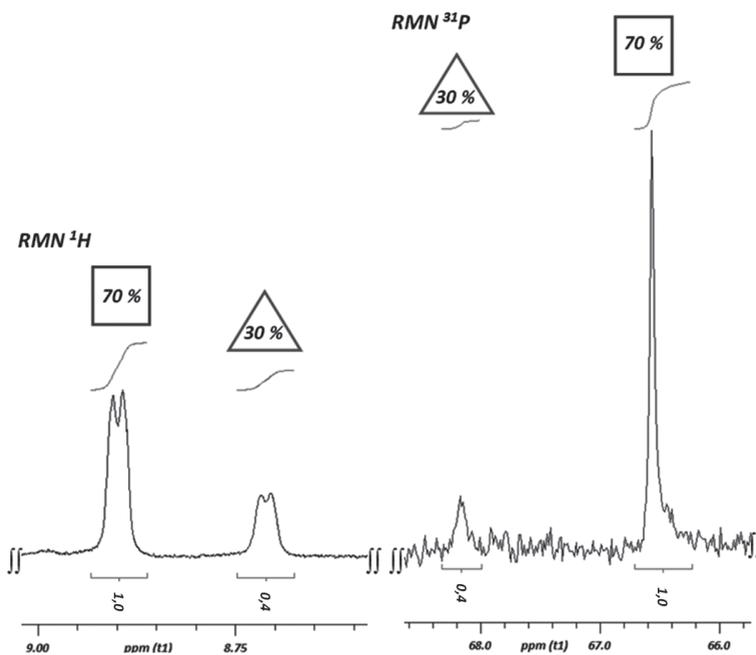
La aparición de una sola señal en el espectro RMN- $^{19}\text{F}$  (Figura 6) de la mezcla de [3] y [4] hacia  $\delta$ : -77,74 ppm indica

que los iones trifluorometanosulfonato ( $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ ), que actúan como contraiones y que imparten estabilidad a los macrociclos, se hallan en entornos similares, fuera de la coordinación de los polígonos supramoleculares obtenidos.

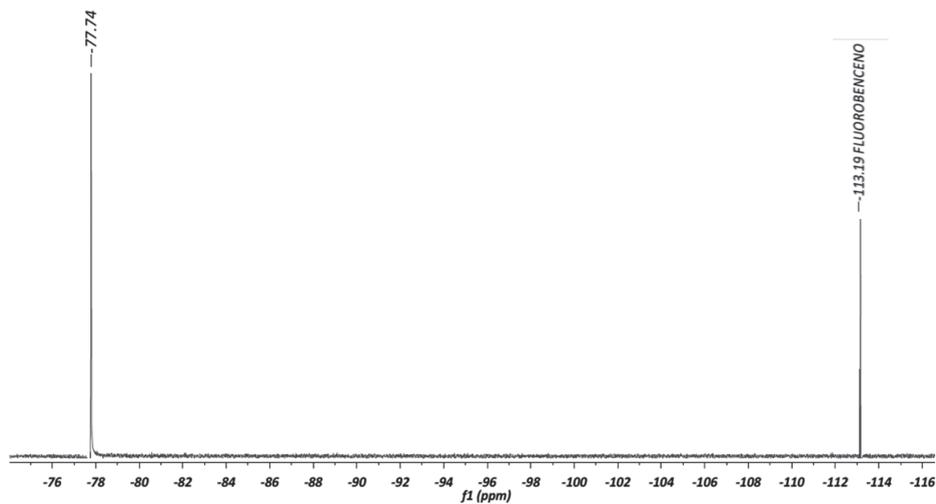
Nuestro análisis se soporta a su vez en estudios de sistemas auto-ensamblados similares al presentado, en el que se reporta la obtención de estructuras macrocíclicas cuadradas y triangulares en equilibrio y en proporciones definidas (13).

#### CONCLUSIONES

Se desarrolló la síntesis y caracterización (IR, UV, RMN  $^1\text{H}$ ,  $^{31}\text{P}$ ,  $^{19}\text{F}$ ) de un



**Figura 5.** Comparación de la proporción de las señales entre el cuadrado [3] (70 %) y el triángulo supra-molecular [4] (30 %) a partir de las señales generadas en los espectros RMN-<sup>1</sup>H y RMN-<sup>31</sup>P de la mezcla.



**Figura 6.** Espectro RMN-<sup>19</sup>F de la mezcla del Cuadrado [3] y el triángulo Supramolecular [4] (acetona-d<sub>6</sub>, 282 MHz) en el que se observa el desplazamiento hacia -77,74 ppm, correspondiente al contraimiento en los macrociclos.

nuevo cuadrado supramolecular [3] mediante el auto-ensamblaje del complejo  $[\text{Pd}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2(\text{Dppe})]$  [1] y el ligando orgánico 4,4'-Bipiridina [2]. Se evidenció la obtención de [3] en mezcla con el macrociclo supramolecular triangular [4] y se determinó a través de la relación entre las integrales de sus señales en los espectros RMN  $^1\text{H}$  y  $^{31}\text{P}$ , la proporción de las especies macrocíclicas: 70 % de [3] y 30 % de [4].

Para determinar si el sistema se encuentra en equilibrio, serían necesarios análisis en los que se varíe la concentración, temperatura, disolvente, estequiometría, las características de los componentes (flexibilidad y longitud de la arista), tipo de ligando bidentado, la adición de huéspedes, la naturaleza del metal o la presencia de repulsiones de tipo estérico.

### AGRADECIMIENTOS

Expresamos especial agradecimiento a la Universidad Nacional de Colombia y a la *National Science Foundation* (NSF-EU), proyecto CHE-1110967.

### REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Holliday, B.; Mirkin, C. Strategies for the construction of supramolecular compounds through coordination chemistry. *Angew. Chem.* 2001. **40**: 2022-2043.
- Fujita, M.; Yazaki, J.; Ogura, K. Preparation of a macrocyclic polynuclear complex,  $[(\text{en})\text{Pd}(4,4'\text{-bpy})_4](\text{NO}_3)_8$ , which recognizes an organic molecule in aqueous media. *J. Am. Chem. Soc.* 1990. **114**: 5645-5647.
- Amijs, C.; Van Klink, G.; Van Kotten, G. Metallasupramolecular architectures, an overview of functional properties and applications. *Dalton Trans.* 2006. **7**: 308-327.
- Stang, P. Molecular architecture: Coordination as the motif in the rational designs and assembly of discrete supramolecular species-self assembly of metallacyclic Polygons and Polyhedra. *Chem. A. Eur. J.* 1998. **4**: 19-27.
- Stang, P.; Cao, D.; Saito, S.; Arif, A. Self-Assembly of Cationic, Tetranuclear, Pt(II) and Pd(II) Macrocyclic Squares. X-ray Crystal Structure of  $[\text{Pt}^{2+}(\text{dppp})(4,4'\text{-bipyridyl})_2\text{OSO}_2\text{CF}_3]_4$ . *J. Am. Chem. Soc.* 1995. **117**: 6213-6283.
- Würthner, F.; You, Ch.; Saha-Möller, Ch. Metallosupramolecular squares: from structure to function. *Chem. Soc. Rev.* 2004. **33**: 133-146.
- Fujita, M.; Yoshizawa, M. Self-assembled coordination cage as a molecular flask. *Pure Appl. Chem.* 2005. **7**: 1107-1112.
- Kieltyka, R.; Englebienne, P.; Fakhoury, J.; Autexier, C.; Moitessier, N.; Sleiman, H. A Platinum Supramolecular Square as an Effective G-Quadruplex Binder and Telomerase Inhibitor. *J. Am. Chem. Soc.* 2008. **130**: 10040-10041.
- Fujita, M.; Sawada, T.; Yoshizawa, M.; Sato, S. Minimal nucleotide duplex formation in water through enclathration in self-assembled hosts. *Nature. Chem.* 2009. **1**: 53-56.

10. Fallis, S.; Anderson, K.; Rath, P. Nucleophilic Attack on or Displacement of Coordinated 1,5-Cyclooctadiene. Structures of  $[\text{Pt}\{\sigma:\eta^2\text{-C}_8\text{H}_{12}(\text{PPh}_3)\}(\text{dppe})][\text{ClO}_4]_2$  and  $[\text{Pt}(\text{dppe})(\text{H}_2\text{O})_2][\text{SO}_3\text{CF}_3]_2$ . *Organometally*. 1991. **10**: 3180-3184.
11. Ferrer, M.; Rodríguez, L.; Rossell, O. Study of the self-assembly reactions between the organic linker 1,4-bis(4-pyridyl)butadiyne and the metal-containing corners (diphosphine) M (II) (M=Pd, Pt; diphosphine=dppp, dppf, depe, dppbz). *J. Organomet. Chem.* 2003. **681**: 158-162.
12. Würthner, F.; Sautter, A.; Schmid, D.; Jung, G.; A Triangle-Square Equilibrium of Metallosupramolecular Assemblies Based on Pd(II) and Pt (II) Corners and Diazadibenzoperylene Bridging Ligands. *J. Am. Chem. Soc.* 2001. **123**: 5424-5430.
13. Cotton, F.; Murillo, A.; Yu, R. Dynamic equilibrium between cyclic oligomers: Thermodynamic and structural characterization of a square and a triangle. *Dalton Trans.* 2006. **12**: 3900-3905.