Tutor/s

Dra. Laura Rodríguez Raurell
Departament de Química Inorgànica

Grau de Química

Treball Final de Grau

Supramolecular structures with luminescent properties. Molecular recognition studies.

Estructures supramoleculars amb propietats luminescents. Estudis de reconeixement molecular.

Albert Gallén Ortiz

Juny 2014

Universitat de Barcelona

Campus d'Excel·lència Internacional
B:KC Barcelona Knowledge Campus

Aquesta obra esta subjecta a la llicència de:
Reconeixement–NoComercial-SenseObraDerivada

http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/3.0/es/

A la meva família.

Molts agraïments a la Dra. Laura Rodríguez; sense la seva guia i el seu ajut aquest treball no hauria estat possible.

REPORT

CONTENTS

1. SUMMARY 3
2. RESUM 5
3. INTRODUCTION 7
4. OBJECTIVES 11
5. EXPERIMENTAL 12
6. ESTUDI DE PROCESSOS DE RECONEIXEMENT MOLECULAR D'ANIONS MITJANÇANT SALOFENS D'URANIL 17
7. PREPARACIÓ *IN SITU* DE COMPOSTOS MACROCÍCLICS NITROGENATS. ESTUDI DE LA SEVA FORMACIÓ MITJANÇANT ESPECTROSCÒPIA UV-VIS I DE LUMINESCÈNCIA 21
8. CONCLUSIONS 29
9. REFERENCES AND NOTES 31
10. ACRONYMS 33
APÈNDIXS 35
Apèndix 1: Valoracions dels salofens d'uranil 36
Apèndix 2: Espectres de RMN-^{1}H d'alguns lligands i compostos macrocíclics 38

1. SUMMARY

Supramolecular chemistry focusses on the study of the weak intermolecular interactions between molecules. Among the great variety of molecular recognition processes, anion sensing deserves a special attention, since it is well known that anions are involved in many areas of both chemical and biological significance.

In order to explore the fundamental chemistry of 5f-elements and their application in anion sensing, uranyl-salophen complexes were studied in this work. These complexes used a vacant coordination site in the equatorial plane to bind anions in terms of a Lewis acid-base interaction. In particular, we present our study of molecular recognition of fluoride and chloride anions using two different uranyl-salophen complexes that differ in the position of the tert-butyl substituent in two organic solvents: dichloromethane and chloroform.

On the other hand, in order to obtain water soluble species that can be used in molecular recognition processes, the research developed in this area is based on self-assembly reactions to obtain heterometallic macrocycles. For this purpose, three polyamine ligands that contain two N-donor units (pyridine) at the end positions and $[Pt(en)(NO_3)_2]$ and $[Pd(en)(NO_3)_2]$ complexes were used as precursors. Due to the intrinsic luminescent properties of most of the nitrogenate ligands, spectrophotometric and spectrofluorimetric titrations were performed in order to follow the formation of the macrocycles.

Keywords: Supramolecular chemistry, molecular recognition, uranyl-salophen complexes, luminescence, macrocyclic structures.

2. RESUM

La química supramolecular se centra en l'estudi de les interaccions intermoleculars febles que tenen lloc entre molècules. D'entre la gran varietat de processos de reconeixement molecular, la detecció d'anions mereix una atenció especial, donat que és ben conegut que els anions estan involucrats en moltes àrees d'importància química i biològica.

Per tal d'explorar la química fonamental dels elements 5f, així com la seva aplicació en la detecció d'anions, s'han estudiat els complexos de salofè-uranil. Aquests complexos utilitzen una posició de coordinació lliure, situada al pla equatorial, per enllaçar-se a anions en termes d'una interacció àcid-base de Lewis. En particular, es presenta l'estudi de reconeixement molecular dels anions fluorur i clorur emprant dos complexos de salofè-uranil diferents, que difereixen en la posició dels substituents tert-butil, en dos solvents orgànics: diclorometà i cloroform.

D'altra banda, per tal d'obtenir espècies solubles en aigua que puguin ser emprades en processos de reconeixement molecular, la recerca desenvolupada en aquesta àrea es basa en reaccions d'autoensamblatge per a la preparació de macrocicles heterometàl·lics. Per aquesta raó, s'han emprat com a precursors tres lligands que contenen cadenes poliamíniques amb dues unitats N-donadores (piridines) a les posicions terminals i els complexos $[Pt(en)(NO_3)_2]$ i $[Pd(en)(NO_3)_2]$. Donades les propietats luminescents, intrínseques, de la majoria d'aquests lligands nitrogenats, s'han realitzat valoracions espectrofotomètriques i espectrofluorimètriques per tal de seguir la formació dels macrocicles.

Paraules clau: Química supramolecular, reconeixement molecular, complexos salofè-uranil, luminescència, estructures macrocícliques.

3. INTRODUCTION

In 1987 Lehn defined supramolecular chemistry as "chemistry beyond the molecule"[1]. It reveals that, in contrast to molecular chemistry, supramolecular chemistry is the chemistry of the intermolecular bond, covering the structures and functions of the entities formed by association of two or more chemical species held together by intermolecular forces. This species have been named molecular receptor and substrate and the interaction between this species molecular recognition.

The simplest recognition process is that of spherical substrates; these are either positively charged metal cations (alkali, alkaline-earth, lanthanide ions).

One of the most interesting recognition processes is anion coordination chemistry and the recognition of anionic substrates. Because anions play a crucial role in chemistry and numerous biological processes, like ion-channel regulation, enzymatic reactions, etc. this topic is of great interest.

While the complexation of metal ions was extensively studied, the coordination chemistry of anions went more unrecognized. This is usually explained by the intrinsic properties of anions that make them more difficult to bind than cations[2]. In comparison, anions are larger and come in a wide range of different geometries: spherical, lineal, trigonal, tetrahedral, *etc*. They have higher free energies of solvation than cations, and in aqueous solution many of them only exist in a narrow range of pH. If anions are conjugated bases of protic acids, they will bear protonation equilibria and their negative charge will depend on their basicity constants[3].

Due to these facts, this chemistry may be expected to yield a great variety of structures and properties of both chemical and biological significance. Among others there are two types of anion receptors that are extensively studied: metal-salophen complexes[2] (Fig.1) and macrocyclic structures with polyamine chains (that exhibit fluorescent properties). In both cases positively charged or neutral electron deficient groups may serve as interaction sites for anion binding.

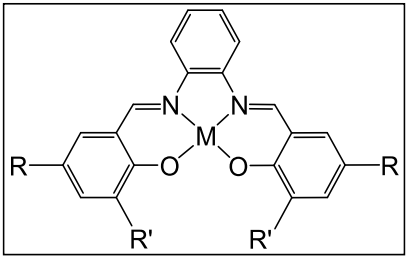
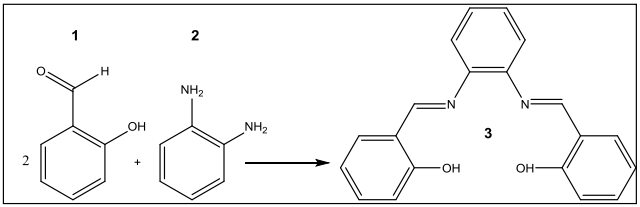


Fig.1 General structure of the salophen-complexes studied in this work.

Salophens are tetradentate Schiff bases derived from the condensation of 1,2-phenyl-enediamine, or its derivatives, with two equivalents of salicyl-aldehyde[2] (Scheme 1).



Scheme 1. Synthesis of the basic salophen ligand.

This type of ligand forms complexes with various metal ions including the hexavalent uranyl ion $[UO_2]^{2+}$. The dication is relatively soluble in water which makes it a challenging contaminant[4], due also to its robustness which is generally ascribed to the covalent character of the U-O bonds[5]. Nevertheless, when the $[UO_2]^{2+}$ is coordinated with the salophen ligand the complex formed is not toxic.

Generally, the uranyl complexes with salophen and its derivates have pentagonal-bipyramidal geometry with the two oxygen atoms in the apical positions (Fig.2). The equatorial plane of the uranyl ion is coordinated by the salophen ligand. In addition, the seventh equatorial coordination site in the UO_2(salophen) unit plays the most important role as the recognition or activation site of the substrate. This site of coordination can be occupied by solvent molecules[6] or by anion-guests.

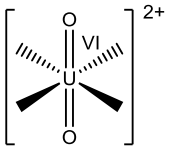


Fig.2 Geometry of the uranyl dication $[UO_2]^{2+}$.

Some uranyl-complexes use its seventh coordination site in the equatorial plane to bind strongly to hard anions[7]. In particular, we studied how these complexes behave in the molecular recognition of halides, using the TBAF and TBACl tetrabutylammonium salts in organic solvents (CH_2Cl_2 and $CHCl_3$).

Salophen complexes have received a special attention, since they behave as optical chemosensors. Therefore, we could recognize or sense anions using spectrophotometric, and in some cases, spectrofluorimetric titrations[8]. In particular, salophen complexes exhibit colorimetric properties and for this purpose are usually investigated by UV-Vis spectroscopy. The intrinsic reason is the presence of the conjugated chromophoric group formed by the imines and benzene ring and can be modulated by the presence of particular substituents.

On the other hand, supramolecular fluorescent chemosensors for anions are very appealing because luminescence exhibits low detection limits and a high selectivity[9]. Macrocyclic structures with nitrogenate ligands[10] represent a fundamental and extensive type of compounds in this group (Fig.3-4).

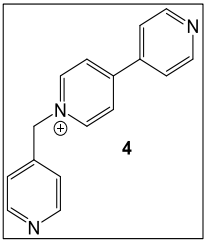


Fig.3 Nitrogenate ligand.

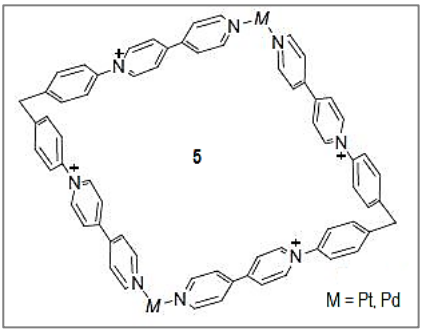


Fig.4 Example of macrocyclic structure.

We can define a chemosensor as a molecule formed by three basic units: a receptor unit, which plays the role of recognizing and reversibly binding a given substrate[11]; a signaling unit,

which produces a change in intensity response to the binding of the substrate; and a spacer that controls their mutual separation. In case of fluorescent chemosensors, chelation enhancement of the fluorescence or chelation enhancement of the quenching are commonly encountered responses.

The polyamine chains are useful for anion binding because they can be protonated at relatively high pH values, where many anions are still negative charged[12]. An important point to considerer in these systems is the concept of pH window leading to “off-on-off” fluorescence[13]. Their basic idea, used in this work, consists on the connection of the central amine to an anthracene group (fluorophore) and to two pyridine moieties at the end positions to be involved in self-assembly processes and built metallomacrocyclic structures that can be used in molecular recognition processes.

At low pH values the amino and the pyridine groups of the ligands studied herein are observed to be protonated and a photoinduced electron transfer (PET) occurs from the π-π* excited state of the anthracene to the protonated pyridinium unit, leading to quenching of the fluorescence[14]. At basic pH values, the amino group is not protonated, but PET also occurs from the amine lone pair to the same excited state of the fluorophore anthracene, yielding the same inhibitory effect on the fluorescence.

Between these two pH values, there is a pH window where PET does not take place and fluorescence emission is observed. In addition, it has been found that the coordination of Zn^{2+} increases the fluorescence emission for a specific value of pH[14].

4. OBJECTIVES

Study of molecular recognition of fluoride and chloride anions by using two different uranyl-salophen complexes that differ in the position of the tert-butyl substituent in two organic solvents: dichloromethane and chloroform.

Determine the stoichiometry of the supramolecular host:guest adducts and their association constants, by means of spectrophotometric titrations.

Synthesis of new luminescent heterometallic supramolecular structures by self-assembly processes using different polyamine ligands that contain two N-donor ligands (pyridine) at the end positions and Pd (II) and Pt (II) salts as precursors. These compounds were prepared in order to obtain water soluble species that can be used in molecular recognition processes.

Different N-donor ligands were used in the self-assembly processes in order to analyze how these variations can affect both in the synthesis of the macrocyclic structures and in the molecular recognition processes. In this case, due to the luminescence of some of these complexes, spectrofluorimetric titrations were also performed to verify the formation of the self-assembled macrocycles.

5. EXPERIMENTAL

5.1. GENERAL

Els compostos **6** i **7** (salofens d'uranil), TBAF, TBACl han estat proporcionats pel grup de la Dra. Antonella Dalla Cort de la Università La Sapienza (Roma). Els compostos **8**, **9** i **10** han estat proporcionats pel grup del Dr. Enrique García-España de la Universitat de València. Els compostos $[PdCl_2(en)]$[15], $[Pd(en)(NO_3)_2]$[16], $[PtCl_2(en)]$[17] i $[Pt(en)(NO_3)_2]$[17] han estat sintetitzats seguint els mètodes descrits a la bibliografia.

Els dissolvents emprats són de qualitat HPLC.

S'ha treballat en condicions d'atmosfera inert emprant la línia de buit i tècniques Schlenk.

5.2. APARELLS UTILITZATS

Els espectres d'infraroig s'han registrat en un espectrofotòmetre FT-IR 520 Nicolet. Els espectres de ressonància magnètica nuclear de protó (RMN-^{1}H), δ(TMS) = 0,0 ppm, s'han obtingut en un aparell Varian Unity 400. Els espectres d'absorció s'han registrat en un espectrofotòmetre Varian Cary 100 Bio UV i els espectres d'emissió en un espectrofluorímetre Horiba-Jobin-Yvon SPEX Nanolog.

5.3. VALORACIONS DELS SALOFENS D'URANIL MITJANÇANT ESPECTRES D'ABSORCIÓ

Els complexos emprats en aquests estudis són (Fig.5):

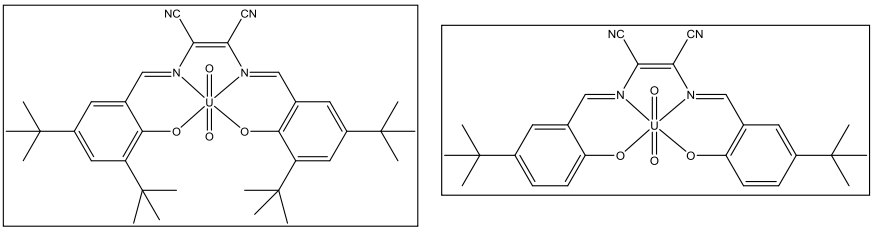


Fig.5 Salofens d'uranil **6** (esquerra) i **7** (dreta) emprats en les valoracions.

Complex 6. Caracterització per RMN-^{1}H (400 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): 9,56 (s, 2H, HC=N), 7,93 (d, 2H, Ph), 7,47 (d, 2H, Ph), 1,40 (s, 36H, $C(CH_3)_3$).

Complex 7. Caracterització per RMN-^{1}H (400 MHz, DMSO-d_6) δ (ppm): 9,56 (s, 2H, HC=N), 7,93 (dd, 1H, Ph), 7,86 (d, 2H, Ph), 2,49 (s, 18H, $C(CH_3)_3$).

El cloroform emprat com a dissolvent cal tractar-lo prèviament amb alúmina, ja que les traces d'hidrògens àcids que pugui contenir poden hidrolitzar les imines dels lligands salofè.

Es preparen dissolucions de concentració 10^{-5} M dels salofens d'uranil **6** i **7** en CH_2Cl_2 i en $CHCl_3$.

Paral·lelament, es preparen dissolucions de TBAF i TBACl en CH_2Cl_2 i en $CHCl_3$ de concentració $2 \cdot 10^{-4}$ M.

Les valoracions es porten a terme, en primer lloc, addicionant 3 mL de dissolució de salofè a la cubeta de quars. Seguidament es realitzen addicions de 15 µL d'anió (10 addicions) i finalment un total de sis addicions de 20, 30, 40, 50, 60 i 70 µL d'anió. L'espectre d'absorció es registra després de cada addició i a 25ºC en un interval de longituds d'ona de 750 a 220 nm.

5.4. SÍNTESI DELS COMPLEXOS DE PAL·LADI I PLATÍ

5.4.1. Preparació de [$PdCl_2$(en)]

Pesem 509 mg de K_2PdCl_4 i els dissolem en 5 mL HCl 0,1 M. S'escalfa lleugerament (40ºC) durant 10 min i s'hi addiciona gota a gota una solució àcida i diluïda d'etilendiamina (100 µL d'etilendiamina dissolts en 28 mL HCl 0,05 M). La solució resultant s'escalfa 1 h a 60ºC. S'observa l'aparició d'un precipitat groc. El sòlid obtingut es filtra. Rendiment 62% (229 mg).

[$PdCl_2$(en)]	Sòlid groc. IR (KBr, cm^{-1}): 3281, 3208 $(\nu_{N-H})_{st}$. RMN-^{1}H (DMSO-d_6 400 MHz): 4,88 (sa, 4H, N-H); 2,32 (sa, 4H, $-CH_2$) ppm.

5.4.2 Preparació de $[Pd(en)(NO_3)_2]$

Pesem 203 mg de $[PdCl_2(en)]$ i els dissolem en 30 mL d'aigua desionitzada. Pesem 293 mg de $AgNO_3$ i els afegim un cop s'ha dissolt tot el $[PdCl_2(en)]$ (cal protegir la solució amb paper d'alumini perquè el nitrat de plata és fotosensible; pot descomposar amb la llum). S'ajusta el pH a 2,00 utilitzant una solució de HNO_3 1 M. La solució s'escalfa a reflux (200ºC) durant 2 h. La suspensió resultant es filtra a través de celita. Les aigües del filtrat es concentren a sequedat al rotavapor i s'obté un sòlid groc. Rendiment 77% (194 mg).

$[Pd(en)(NO_3)_2]$	Sòlid groc. IR (KBr, cm^{-1}): 3281, 3209 $(\nu_{N-H})_{st}$; 1563 $(\nu_{N-O})_{st}$. RMN-^{1}H (D_2O 400 MHz): 2,49 (sa, 4H, $-CH_2$) ppm.

5.4.3. Preparació de $[PtCl_2(en)]$

Es dissolen 500 mg de K_2PdCl_4 en 5 ml d'aigua desionitzada. La solució pren un color vermellós i es deixa en un bany de gel a 0ºC durant 10 min. Prenem 80 µL d'etilendiamina i els dissolem en 2 mL d'aigua desionitzada. S'afegeix, gota a gota, la meitat de la solució d'etilendiamina sobre la solució de K_2PdCl_4 i la solució resultant es manté a 0ºC durant 15 min i s'observa l'aparició d'un precipitat de color groc. La mescla reaccionant s'escalfa a reflux (80ºC) fins que ja no s'observi aparició de precipitat. El sòlid obtingut es filtra i es renta amb etanol i èter. Es repeteix el mateix procediment per a l'altra fracció de solució d'etilendiamina. Finalment, un cop caracteritzades, s'ajunten ambdues fraccions. Rendiment 63% (263 mg).

$[PtCl_2(en)]$	Sòlid groc. IR (KBr, cm^{-1}): 3251, 3204 $(\nu_{N-H})_{st}$. RMN-^{1}H (DMSO-d_6 400 MHz): 5,30 (sa, 4H, N-H), 2,25 (sa, 4H, $-CH_2$) ppm.

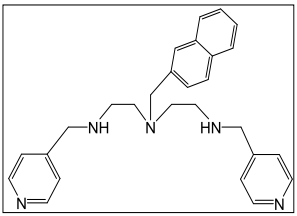
5.4.4. Preparació de $[Pt(en)(NO_3)_2]$

Es dissolen 120 mg de $[PtCl_2(en)]$ en 20 mL d'aigua desionitzada. Es pesen 125 mg de $AgNO_3$ i s'afegeixen un cop s'ha dissolt tot el $[PtCl_2(en)]$. La solució es protegeix amb paper d'alumini per evitar la descomposició del $AgNO_3$. S'ajusta el pH de la solució (pH = 2,00) amb una solució de HNO_3 1 M. La mescla reaccionant es manté en agitació durant 24 h. La suspensió resultant es filtra a través de celita i les aigües del filtrat es concentren a sequedat al rotavapor i s'obté un sòlid groc pàl·lid. Rendiment 56% (79,2 mg).

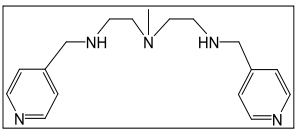
$[Pt(en)(NO_3)_2]$	Sòlid groc. IR (KBr, cm^{-1}): 3442, 3264 $(\nu_{N-H})_{st}$; 1567 $(\nu_{N-O})_{st}$. RMN-^{1}H (D_2O 400 MHz): 2,53 (sa, 4H, $-CH_2$) ppm.

5.5. VALORACIONS ESPECTROFOTOMÈTRIQUES I ESPECTROFLUORIMÈTRIQUES PER A L'ESTUDI DE L'OBTENCIÓ DE MACROCICLES.

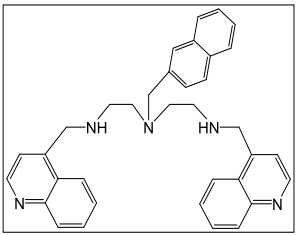
Es preparen dissolucions dels lligands orgànics **8**, **9** i **10** de concentració $5\cdot10^{-5}$ M i a pH = 7,9. Paral·lelament es prepara una dissolució $5\cdot10^{-3}$ M de $Zn(NO_3)_2\cdot6H_2O$, així com dues dissolucions $1,25\cdot10^{-3}$ M de $[Pt(en)(NO_3)_2]$ i $[Pd(en)(NO_3)_2]$.



8



9



10

Compost 8. Caracterització per RMN-^{1}H (400 MHz, D_2O) δ (ppm): 8,73 (d, 2H, H_α de la piridina), 7,90 (m, 7H, naftalè), 7,50 (m, 2H, H_β de la piridina), 4,36 (s, 2H, $-CH_2$ benzílic), 4,20 (s, 2H, NH), 3,93 (s, 4H, $-CH_2$), 3,34 (t, 4H, $-CH_2$), 3,14 (t, 4H, $-CH_2$).

Compost 9. Caracterització per RMN-^{1}H (400 MHz, D_2O) δ (ppm): 8,62 (m, 2H, H_α de la piridina), 7,54 (m, 2H, H_β de la piridina), 4,33 (s, 2H, $-CH_2$ benzílic), 3,77 (s, 2H, NH), 3,21 (s, 4H, $-CH_2$), 3,09 (t, 4H, $-CH_2$), 3,14 (t, 4H, $-CH_2$), 2,35 (s, 2H, CH_3).

Compost 10. Caracterització per RMN-^{1}H (400 MHz, D_2O) δ (ppm): 9,09 (d, 2H, H_α de la piridina), 7,99 (m, 7H, naftalè), 7,21 (m, 2H, H_β de la piridina), 4,63 (s, 2H, $-CH_2$ benzílic), 3,93 (s, 4H, $-CH_2$), 3,54 (t, 4H, $-CH_2$), 3,28 (t, 4H, $-CH_2$).

Els diferents compostos macrocíclics es preparen *in situ*. Per fer-ho, es realitzen diverses valoracions addicionant petits volums de $[Pt(en)(NO_3)_2]$ i $[Pd(en)(NO_3)_2]$ a fi de seguir-ne el procés de formació.

Les valoracions es realitzen, en primer lloc, omplint les cubetes de mesura (de quars) amb 3 mL de dissolució de lligand orgànic al pH adient. S'enregistra l'espectre d'absorció i d'emissió del lligand (les mesures es realitzen a 25 ºC) de forma paral·lela, utilitzant com a longitud d'ona d'excitació la longitud d'ona màxima d'absorció. Seguidament s'hi afegeixen 30 µL de la dissolució de Zn (relació 1:1) per tal de bloquejar els àtoms de N de les amines i evitar la competició de coordinació pels complexos de pal·ladi i platí, i es realitzen les mesures d'absorció i d'emissió. A partir d'aquest punt es van realitzant addicions de la solució de $[Pd(en)(NO_3)_2]$ de 15 µL (vuit addicions) i de 30 µL (sis addicions). Es realitza el mateix procediment operatiu canviant Pd^{2+} per Pt^{2+} i per als lligands **8**, **9** i **10**.

6. ESTUDI DE PROCESSOS DE RECONEIXEMENT MOLECULAR D'ANIONS MITJANÇANT SALOFENS D'URANIL.

L'espectroscòpia de UV-Vis és una tècnica àmpliament utilitzada en processos de reconeixement molecular d'anions. Això és així perquè aquesta tècnica ofereix (en contraposició amb d'altres com ara la ressonància magnètica nuclear) la possibilitat de treballar a baixes concentracions d'amfitrió (10^{-5} M o inferiors); permetent la mesura de constants d'associació elevades. L'addició de petites quantitats del compost hoste a la solució de compost amfitrió genera variacions en l'espectre d'absorció, sempre que es produeixi interacció. El fet de treballar en una zona de l'espectre en la qual l'absorció del compost amfitrió és negligible, ens permet identificar que les variacions obtingudes es corresponen, únicament, al procés d'associació hoste-amfitrió. La presència de punts isosbèstics a l'espectre és indicatiu de la formació de complexos d'estequiometria 1:1, mostrant que aquesta estequiometria roman invariant en el decurs de la reacció, sense que tinguin lloc reaccions secundàries durant la valoració.

En les diferents valoracions realitzades amb els salofens d'uranil enfront els anions fluorur i clorur (sals de TBA) s'ha estudiat, en primer lloc, la variació de l'absorbància després de cada addició d'anió. Aleshores s'ha representat un *job plot* per tal de veure l'estequiometria de l'adducte uranil-anió i finalment una representació de l'absorbància enfront la concentració d'anió. A partir de les equacions generals descrites a la bibliografia[18] (Equació 1) s'ha realitzat un *fitting* que ha permès obtenir el valor de la constant d'associació.

$$A = A_0 + \Delta A_\infty \frac{[L] + \frac{1}{K} + [Anió] - \sqrt{[([L] + \frac{1}{K} + [Anió])^2 - 4\,[Anió][L]]}}{2[L]}$$

Equació 1. Emprada per al càlcul de la constant d'associació. [L] és la concentració de lligand orgànic i ΔA_∞ es igual a A_∞ - A_0.

Així, per al compost **6** la representació de l'absorbància enfront la longitud d'ona (Fig.6) mostra com a mesura que augmenta la concentració d'anió es produeix un augment de l'absorció. La presència dels dos punts isosbèstics (a 503 i a 579 nm) en l'espectre d'absorció és característica de la formació de complexos 1:1. Això es posa de manifest de forma quantitativa per mitjà del *job plot* (inset figura 6). Així, el fet de tenir un punt d'inflexió a aproximadament 0,5 ens indica que el complex obtingut és d'estequiometria 1:1.

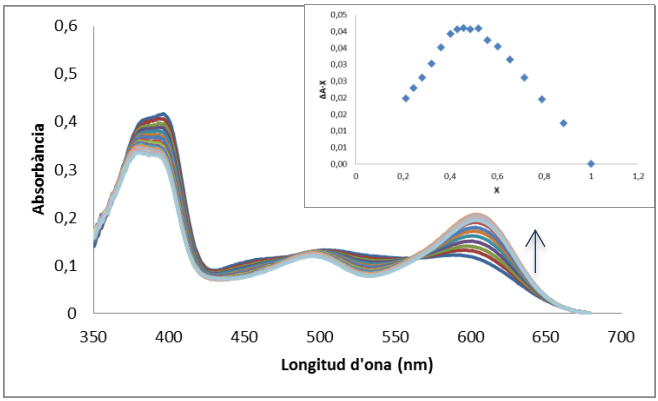


Fig.6 Corba de valoració UV-Vis en CH_2Cl_2 a 25ºC pel compost **6** i el corresponent *job plot*. ([**6**] = $1{,}03 \cdot 10^{-5}$ M) emprant TBAF.

La variació d'absorbància aquí descrita es pot seguir visualment per als dos anions estudiats. En ambdós casos s'observa un canvi de coloració: la dissolució de salofè (de color rosada, Fig.7 esquerra) esdevé, a mesura que s'afegeix l'anió, una dissolució blava .

Fig.7 Variacions de color observades en la valoració del salofè **6** en CH_2Cl_2.

Si comparem els gràfics obtinguts on es mostra la variació de l'absorbància enfront la concentració d'anió (Fig.8) s'observa que per l'anió fluorur, a partir d'una determinada concentració (quan ja s'ha sobrepassat l'equivalent d'anió) el valor de l'absorció es manté constant, però de forma més similar a dues rectes que es tallen que no pas a una exponencial. Això ens indica que la constant d'associació del complex amb fluorur és molt elevada i no es poden calcular valors exactes per a la constant d'associació en aquestes condicions (Taula 1); l'afinitat del complex per l'anió fluorur és, per tant, més significativa, en les mateixes condicions (CH_2Cl_2 com a dissolvent, 25ºC), que per a l'anió clorur, en què les variacions observades mostren una exponencial més clara i corresponentment, el valor calculat de la constant d'associació és més baix. Una possible explicació d'aquest fet és que l'anió fluorur, en ser més petit, experimenti una coordinació més favorable amb l'uranil (menys dificultada per impediment estèric dels grups tert-butil). D'altra banda, l'uranil, pel fet de ser electrodeficient d'electrons (acusada la deficiència electrònica per efecte inductiu dels grups ciano) pot presentar major afinitat pel fluorur, en ser aquest més electronegatiu que el clorur.

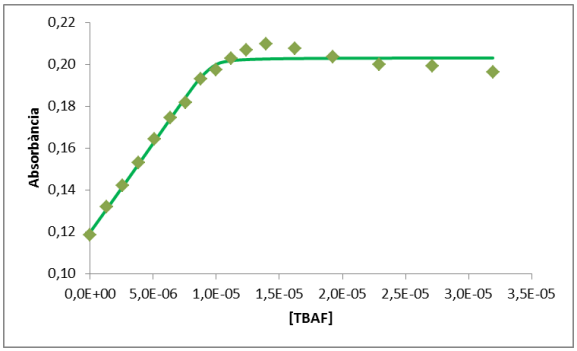


Fig.8 Corba de valoració UV-Vis pel compost **6** en CH_2Cl_2 a 25ºC. S'hi representa en forma de línia el *fitting* calculat.

D'altra banda la valoració de **6** amb TBAF emprant cloroform mostra un perfil d'absorbància molt similar al descrit anteriorment. De la mateixa manera que en diclorometà, un cop passada la quantitat estequiomètrica (1:1) d'anió, s'arriba a una situació de saturació degut a l'elevada afinitat del salofè pel fluorur. La representació del tipus *job plot* mostra que l'estequiometria

continua sent 1:1 (degut a la presència del punt d'inflexió de la corba a 0,5). Tanmateix, en aquest cas, la variació de l'absorbància respecte la concentració d'anió és molt més acusada.

Compost	Anió	Constant d'associació (K) en CH_2Cl_2	Constant d'associació (K) en $CHCl_3$
6	F^-	$> 10^6$	$> 10^6$
	Cl^-	$1 \cdot 10^5$	$3 \cdot 10^4$
7	F^-	$5 \cdot 10^5$	$1 \cdot 10^5$
	Cl^-	$1 \cdot 10^5$	$5 \cdot 10^4$

Taula 1. Resultats obtinguts en les valoracions del compostos **6** i **7** en CH_2Cl_2 i $CHCl_3$ i per a les sals de TBAF i TBACl a 25ºC.

De forma similar al compost **6**, el compost **7** forma un complex d'estequiometria 1:1 amb l'anió clorur. Així queda reflectit en el corresponent *job plot*, on el punt d'inflexió és a 0,5.

La variació de l'absorbància respecte la concentració d'anió, mostra un perfil de funció que s'ajusta a una exponencial d'on s'ha pogut calcular el valor de la constant d'associació essent idèntica a la de la valoració del complex **6** amb TBACl i diclorometà. Això mostra que, en aquestes condicions, ambdós complexos presenten una selectivitat similar. Així queda reflectit, també, de forma visual en observar que les dissolucions resultants presenten totes la mateixa coloració (Fig.9)

Fig.9 Variacions de color observades en la valoració del salofè **7** en $CHCl_3$.

Per tant, d'acord amb les dades de la Taula 1, el procés de reconeixement molecular és millor en CH_2Cl_2 en tots els casos, mostrant unes constants d'associació més elevades. Alhora, tant en diclorometà com en cloroform, ambdós complexos reconeixen sempre, preferentment, l'anió fluorur davant clorur ($K > 10^6$).

7. PREPARACIÓ *IN SITU* DE COMPOSTOS MACROCÍCLICS NITROGENATS. ESTUDI DE LA SEVA FORMACIÓ MITJANÇANT ESPECTROSCÒPIA UV-VIS I DE LUMINESCÈNCIA .

El treball realitzat en aquest apartat es basa en la construcció de diversos macrocicles a partir de lligands que presenten un àtom de nitrogen en posició terminal (compostos **8**, **9** i **10,** apartat 5.5). Les propietats luminescents d'alguns d'aquests lligands, ens permetran seguir el procés de formació dels macrocicles desitjats.

La fluorescència és la propietat d'una molècula (generalment poliaromàtica; amb dobles enllaços conjugats) d'absorbir llum i d'emetre-la en una longitud d'ona més gran que l'absorbida.

L'absorció d'un fotó d'energia *hv*, provinent d'una font de radiació externa promou la mobilitat d'un electró des de l'estat singulet, de més baixa energia, S_0, a un nivell vibracional de major energia S_1, S_2, etc. La relaxació pot tenir lloc de dues maneres diferents: per mitjà d'un procés d'emissió de radiació (emissió d'un fotó i retorn a l'estat de menor energia) o bé per mitjà d'un procés no radiatiu; produint-se la transferència d'energia cap a altres molècules (Conversió interna). Una forma visual de resumir aquest procés és per mitjà d'un diagrama d'energies (Fig.10):

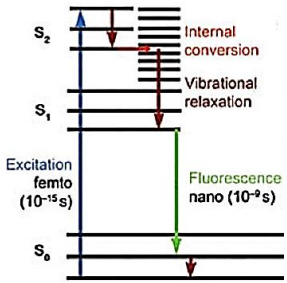


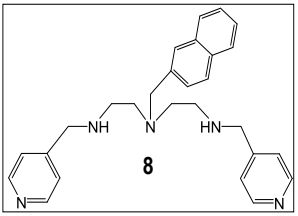
Fig.10 Diagrama de Jablonski (simplificat).

El lligand **8** està constituït per una cadena de triamina funcionalitzada, que presenta, en cadascun dels seus dos extrems, una unitat 4-picolil. L'àtom central de nitrogen de la cadena està enllaçat a una unitat naftalè (fluoròfor), que li confereix les propietats luminescents.

A partir d'estudis realitzats prèviament amb aquest lligand[14] s'han determinat les constants de protonació (Taula 2) de **8** determinades a 298,1 ± 0,1 K i emprant 0,15 M NaCl com a força iònica.

Reacció	pK_a
$H^+ + L \rightleftharpoons [HL]^+$	8,33
$[HL]^+ + H^+ \rightleftharpoons [H_2L]^{2+}$	7,06
$[H_2L]^{2+} + H^+ \rightleftharpoons [H_3L]^{3+}$	4,41
$[H_3L]^{3+} + H^+ \rightleftharpoons [H_4L]^{4+}$	3,37
$[H_4L]^{4+} + H^+ \rightleftharpoons [H_5L]^{5+}$	2,14

Taula 2. Constants de protonació de **8** (representat com L).



Els grups que poden protonar-se són les dues amines secundàries, el nitrogen central (amina terciària) de la cadena, i els àtoms de nitrogen de les piridines. L'espècie $[H_5L]^{5+}$ presenta tots els nitrògens protonats. Segons dades espectroscòpiques de la bibliografia[14] $[H_4L]^{4+}$ presentaria protonats els nitrògens de la piridina així com les amines secundàries. A pH entre 7 i 9 es tindria l'espècie $[HL]^+$, en la qual el protó quedaria compartit pel nitrogen terciari i les amines secundàries.

Pels compostos **9** i **10** les constants de protonació s'espera que siguin similars. Tanmateix, encara no han estat mesurades pel grup que ens ha proporcionat els lligands.

D'acord amb això, el pH òptim per a la valoració és 7,9, d'una banda perquè la cadena de triamina es troba en la forma $[HL]^+$ en la qual els nitrògens de les piridines, que són els que es veuen involucrats en el procés d'autoensamblatge, estan desprotonats. D'altra banda, perquè s'ha observat que l'emissió és màxima i, per tant, es podrà realitzar millor el seguiment de la formació dels macrocicles desitjats. Això és així perquè a pH àcids les amines i les piridines estan protonades i té lloc una transferència electrònica foto-induïda (PET) de l'estat excitat π –

π* del naftalè a la unitat protonada de piridina, produint-se un *quenching* de flourescència. A pH bàsics, tot i estar les piridines desprotonades, també es dóna el fenomen PET, però la interacció és, en aquest cas, de l'estat excitat π – π* del naftalè als parells electrònics no enllaçants de l'amina[14].

En aquests experiments, es procedeix a addicionar la quantitat equivalent de Zn (II), que s'ha observat que es coordina preferentment als àtoms de nitrogen de les amines, deixant lliure la coordinació de les piridines per a la formació dels macrocicles desitjats. Aquest fet té dos efectes: en entrar en contacte amb els ions Zn^{2+}, el lligand es coordina a aquest catió per mitjà dels nitrògens de la cadena poliamínica donant lloc, a un augment de l'emissió fluorescent (Fig.11). Això és així perquè el Zn (II) és un metall d^{10}, i per tant, no té orbitals buits que puguin rebre electrons, la qual cosa provocaria *quenching*.

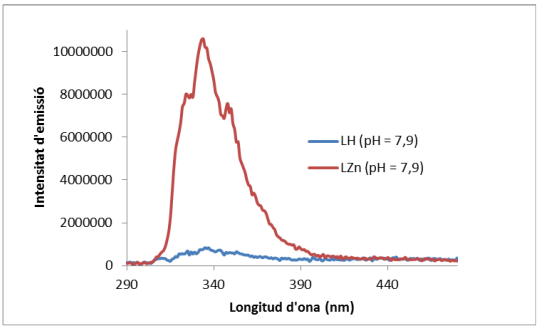


Fig.11 Variació de la intensitat d'emissió fluorescent de **8** (representat com a L) en presència de Zn^{2+}.

En base a aquestes dades, es planteja fer una reacció d'autoensamblatge amb $[Pt(en)(NO_3)_2]$ i $[Pd(en)(NO_3)_2]$ per tal de generar una estructura macrocíclica, que presenti una cavitat interna buida, així com propietats luminescents; que poden ser de gran utilitat en processos de reconeixement molecular.

Tal i com s'ha comentat, a pH = 7,9 els àtoms de nitrogen de les amines secundàries i de l'amina terciària estan bloquejats per coordinació amb el Zn^{2+}. En aquestes condicions, afavorim que el procés d'autoensamblatge entre el lligand nitrogenat corresponent i $[Pd(en)(NO_3)_2]$ (de forma anàloga amb $[Pt(en)(NO_3)_2]$) transcorri a través dels nitrògens de les piridines donant lloc a la possible formació del corresponent macrocicle heterometàl·lic (Fig.12).

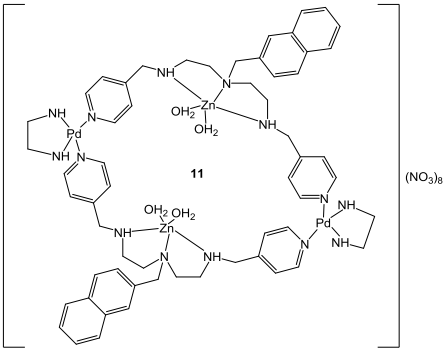


Fig.12 Macrocicle **8**-Zn(II)-Pd

A la Fig.13 es mostra l'espectre d'emissió de **8** que presenta dues bandes. La banda de l'esquerra es correspon amb la banda d'emissió del substituent naftalè mentre que la de la dreta s'assigna a la banda de l'excímer[14]. L'excímer és una espècie dimèrica formada per la interacció intermolecular entre una molècula en l'estat excitat i una altra idèntica en l'estat fonamental o de més baixa energia, de manera que l'energia d'excitació es deslocalitza sobre les dues unitats. La formació d'aquestes espècies dimèriques a l'estat excitat és típica de fluoròfors aromàtics.

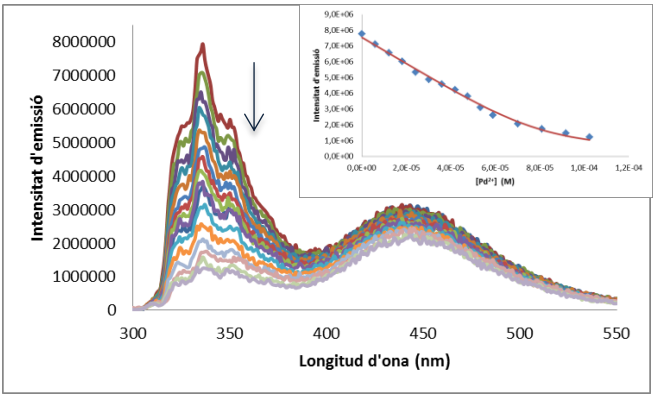
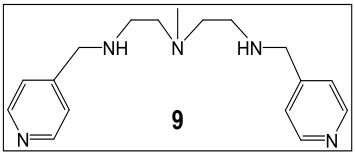


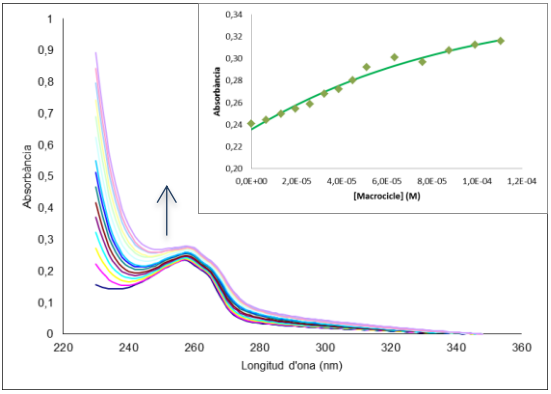
Fig.13 Variació de la intensitat d'emissió en realitzar addicions de $[Pd(en)(NO_3)_2]$ ($1{,}25\cdot10^{-3}$ M, 25ºC).

A mesura que s'addiciona [Pd(en)$(NO_3)_2$], la intensitat de la banda d'emissió del naftalè disminueix, la qual cosa indica que el metall s'uneix al nitrogen de la piridina de forma que activa el procés PET, donant lloc a la formació del macrocicle heterometàl·lic. El *fitting*, calculat a partir de les intensitats d'emissió[18], de forma anàloga al realitzat per les mesures d'absorció, ha permès determinar la constant d'associació corresponent a la seva formació.

L'estudi del *job plot* corrobora la formació d'un complex d'estequiometria 1:1 per la presència d'un punt d'inflexió a 0,5. Els resultats obtinguts per mitjà de mesures d'absorció són consistents amb els aquí descrits i suporten la hipòtesi de la formació del compost macrocíclic corresponent, donat que les variacions en l'espectre d'absorció es mostren, preferentment, a la banda de les piridines, fent pensar que la coordinació es produeix per aquesta unitat.

D'altra banda, per al compost **9**, el procés de formació s'ha seguit únicament per mitjà de mesures d'absorció, donada l'absència del grup naftalè (fluoròfor).





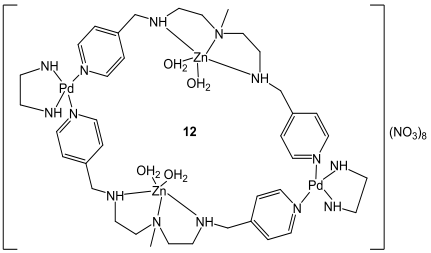
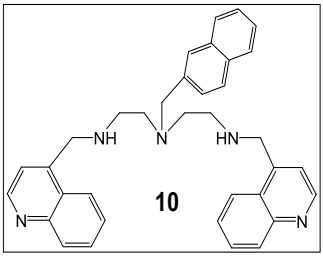


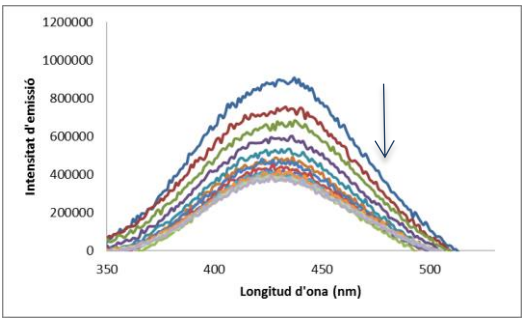
Fig.15 **9**-Zn(II)-Pd

Fig.14 Valoració espectrofotomètrica de **9** amb [Pd(en)$(NO_3)_2$] ($1{,}34 \cdot 10^{-3}$ M, 25ºC).

La banda observada (Fig.14) es correspon amb la banda d'absorció de les piridines. Les valoracions realitzades amb $[Pd(en)(NO_3)_2]$ posen de manifest que, a mesura que s'addiciona el complex de pal·ladi, l'absorbància del complex augmenta. Aquesta variació en la banda d'absorció de les piridines ens indicaria que, tal i com al complex anterior, aquestes unitats estan involucrades en la reacció. Tanmateix, aquesta informació no és suficient per concloure que el complex format és el que s'esperaria obtenir, ja que podria donar-se un bescanvi d'ions Zn^{2+} per ions Pd^{2+}, fet que conduiria a variacions importants en l'absorció. No obstant això, caldria realitzar estudis mitjançant altres tècniques (com ara RMN) per verificar els punts de coordinació i comprovar que el macrocicle format podria tractar-se de **12** (Fig.15).

Les valoracions del compost **10** amb $[Pd(en)(NO_3)_2]$ mostren una disminució de la intensitat de la banda d'emissió del naftalè amb l'augment de la concentració del complex de pal·ladi addicionat (Fig.16).





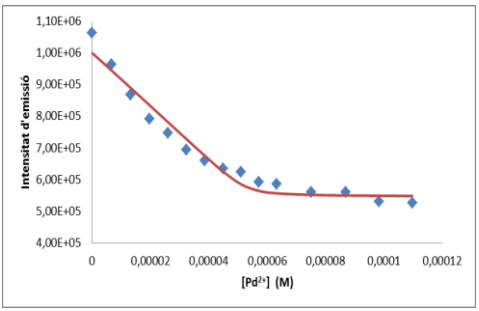


Fig.16 Valoració espectrofluorimètrica de **10** amb $[Pd(en)(NO_3)_2]$ ($1{,}34\cdot10^{-3}$ M, 25ºC). A la dreta es representa el *fitting* calculat.

El *job plot* confirma l'estequiometria 1:1 del complex format i els espectres d'absorció no mostren variacions en la banda d'absorció del naftalè fet que fa pensar que la coordinació s'ha dut a terme de manera anàloga donant lloc al macrocicle **13**.

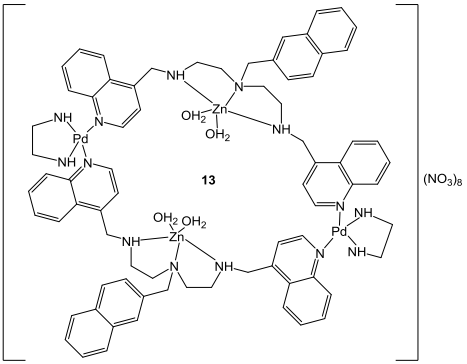


Fig.17 **10**-Zn(II)-Pd

A la Taula 3 es recullen els valors de les constants d'associació calculades per als diferents macrocicles preparats, vàlides per a una coordinació 1:1. Si analitzem les constants obtingudes per als complexos de pal·ladi veiem que el cas més representatiu el trobem en **10** on $K_{Pd} > 10^6$. Aquest fet és indicatiu d'una elevada afinitat dels lligands orgànics per aquest metall. Si bé pel cas dels complexos de platí s'esperaria *a priori* una tendència anàloga a la dels corresponents complexos de pal·ladi, no s'han pogut aportar resultats concloents. Els estudis preliminars realitzats amb Pt semblen indicar que, per als derivats de **9** i **10**, l'estequiometria no està tan ben definida (així es posa de manifest en els corresponents *job plot* on no hi ha un únic punt d'inflexió a la corba). Caldria realitzar més estudis per veure què passa en realitat.

Compost	Constant d'associació amb Pd^{2+} (K_{Pd})	Constant d'associació amb Pt^{2+} (K_{Pt})
8	$2\cdot10^5$	$4\cdot10^4$
9	$1\cdot10^4$	----------
10	$4\cdot10^5$	----------

Taula 3. Valors de les diferents constants d'associació calculades pels diferents macrocicles preparats.

Tanmateix, les valoracions espectrofluorimètriques realitzades amb el lligand **8** i $[Pt(en)(NO_3)_2]$ en són una excepció. A diferència dels altres lligands, han presentat una estequiometria definida 1:1 i una variació de la intensitat d'emissió respecte la concentració que s'ajusta a una exponencial (Fig.18). Del *fitting* s'extreu la constant d'associació ($K \sim 10^4$).

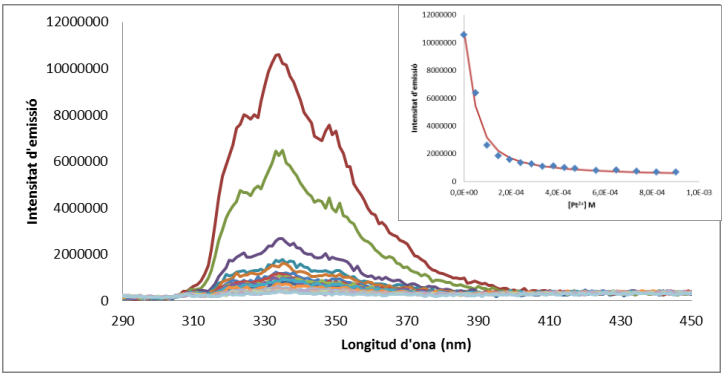


Fig.18 Valoració espectrofluorimètrica de **8** amb $[Pt(en)(NO_3)_2]$ ($5 \cdot 10^{-5}$ M, 25ºC). A la dreta es representa el *fitting* calculat.

Malgrat que s'han intentat aïllar el complexos supramoleculars **11** i **12** en estat sòlid, els resultats no han estat concloents. L'elucidació estructural per mitjà de ressonància magnètica nuclear de protó mostra un nombre de senyals que no es correspon amb l'esperat (veure Apèndix 2), posant de manifest que el procés d'autoensamblatge en aquestes condicions no s'ha produït de forma satisfactòria, i pot haver donat lloc a una estructura macrocíclica asimètrica (no plana), o bé no s'han trobat les condicions per a què la reacció es produeixi de forma complerta. El que sí s'ha observat és la baixa estabilitat de la solució aquosa 1 M, ja que al cap de pocs dies s'aïlla Pd (0).

D'altra banda, en les darreres proves realitzades amb els lligands **8** i **9**, s'ha observat que l'addició d'una petita quantitat de metanol (medi hidroalcohòlic 30:70 MeOH-H_2O) millora notablement la solubilitat i la reacció. Així queda reflectit en els espectres de RMN-^{1}H on el nombre i multiplicitat dels senyals s'assimila força més a l'esperat. No obstant això, cal destacar que es tracta d'assajos preliminars que s'hauran d'estudiar amb més detall.

8. CONCLUSIONS

Two Uranyl-salophen complexes have been used as colorimetric sensors in molecular recognition of anions. The first complex, which contain two tert-butyl substituents in the positions *ortho* and *para* to the phenolic oxygen of the ligand (see section 5.3) showed its ability to discriminate among fluoride and chloride anions, both in chloroform and in dichloromethane providing a different colorimetric response. In particular, a very high binding constant, (log K > 6), determined via UV-Vis titrations, exclusively in the case of fluoride; suggest a clear preference of the complex for such anion.

On the other hand, not so significant selectivity was observed on the other salophen-complex between fluoride and chloride anions. The host:guest calculated association constants reveal the more similar trend for the affinity of the complex for these anions, both in chloroform and in dichloromethane solvents. Therefore, the number and the relatively position of the tert-butyl groups in the benzene rings have a great importance in anion recognition processes.

In all cases, the formation of 1:1 adduct was confirmed by job plot.

The synthesis of new luminescent heterometallic supramolecular structures by self-assembly processes using different polyamine chains that contain two N-donor ligands (pyridine) at the end positions and square-planar Pd^{2+} and Pt^{2+} salts as precursors were performed at low concentrations.

The stoichiometry of the different macrocyclic derivatives and their association constants were determinated due to the luminescent properties of most of the N-donor ligands by means of spectrophotometric and spectrofluorimetric titrations.

The formation of the macrocyclic structures is favored at pH = 7,9 where the addition of the equimolar quantity of Zn^{2+} salt blocked the coordination of the central amines to Pd^{2+} or Pt^{2+} atoms and allows their coordination by the pyridyl units.

Despite the great efforts to isolate these heterometallic structures as solids, no reliable results were obtained. The formation of the supramolecular complex appears to be dependent on the concentration of the palladium and platinum salts and the solvents. In particular, in case

of platinum macrocycles, fluorescent titrations showed that, probably, more than one process take place in the formation of the supramolecular structure. Some modifications should be performed in the synthetic methodology in order to try to obtain and isolate these heterometallic macrocycles.

9. REFERENCES AND NOTES

1. Jean-Marie Lehn. Supramolecular chemistry –scope and perspectives molecules-supermolecules- molecular devices. Nobel lecture, December **1987**
2. Dalla Cort A, De Bernardin P, Forte G, Yafteh Mihan F. Metal-salophen-based receptors for anions. *Chem. Soc. Rev*., **2010**; 39: 3863-3874.
3. García- España E, Díaz P, Llinares J. M, Bianchi A. Anion coordination chemistry in aqueous solution of polyammonium receptors. *Coord. Chem. Rev.,* **2006**; 250: 2952-2986.
4. Taddeus S, Franczyk, Kenneth R, Czerwinski, Kenneth N. Raymond. Stereognostic Coordination Chemistry. 1. The Design and Synthesis of Chelators for the Uranyl Ion. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 8138-8146.
5. Vallet V, Schimmelpfenning B, Maron L, Teichteil Ch, Leininger T, Gropen O, Grenthe I, Wahlgren U. *Chem. Phys.,* **1999**, 244, 185-194.
6. G. Bandoli, D. A. Clemente, U. Croatto, M. Vidali and P. A. Vigato, *J. Chem. Soc. D.*, **1971**, 1330-1331.
7. Cametti M, Dalla Cort A, Mandolini L, Nissinen M, Rissanen K. Specific recognition of fluoride anion using a metallamacrocycle incorporating a uranyl-salen unit. *New J. Chem*., **2008**; 32: 1113-1116.
8. Dalla Cort A, Mandolini L, Pasquini C, Rissanen K, Russo L, Schiaffino L. Zinc-salophen complexes as selective receptors for tertiary amines. *New J. Chem.* **2007**; 31: 1633-1638.
9. De Silva, A. P, Gunaratne, H. Q. N, Gunnlaugsson, T, Huxley, A. J. M, McCoy, C. P, Rademacher, J. T, Rice, T. E. *Chem. Rev.* **1997**, 97 (5), 1515-1566.
10. García Marcos D, Alvariño C, López-Vidal Eva M, Rama T, Peinador C, Quintela José M. Complexation of aromatic compounds with self-assembled Pd^{II} and Pt^{II} metallacycles. *Inorganica Chimica Acta* **2013**.
11. Pina F, Bernardo M. A, García-España E. Fluorescent chemosensors containing polyamine receptors. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000,** 2143-2157.
12. Rodríguez L, et al. Anion detection by fluorescent Zn (II) complexes of functionalized polyamine ligands. *Inorganic Chemistry*, Vol. 47, No. 14, **2008**, 6173-6183.
13. De Silva A. P, Gunaratne H. Q. N, McCoy C. P, *Chem. Commun*. **1996**, 21, 2399-2400.
14. García-España E, Pina F, et al. A new Zn(II) tweezer pyridine-naphthalene system –an off-on-off- system working in a biological pH window. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 4301-4308.
15. Tercero-Moreno J.M, Matilla-Hernández A, González-García S, Niclós-Gutiérrez J. Hydrolytic species of the ion *cis*-diaqua(ethylenediamine) palladium (II) complex and of *cis*-dichloro(ethylenediamine) palladium (II): fitting its equilibrium models in aqueous media and without chloride ion. *Inorganica Chimica Acta* **1996**, 253, 23-29.
16. Fujita, M.; Aoyagi, M.; Ogura, K. *Inorg. Chim. Acta* **1996**, *246*, 53-57.
17. Rochon, F. D.; Morneau, A. *Magn. Reson. Chem.* **1991**, *29*, 120-126.
18. Čudić P, Žinić M, Tomišić V, Simeon V, Vigneron JP, Lehn J-M. Binding of nucleotides in water by phenanthridinium bis(intercaland) receptor molecules. *J. Chem. Soc., Chem. Commun*. **1995**; 1073-1075.

10. ACRONYMS

d: doblet

dd: doblet de doblets

DMSO: dimetilsulfòxid

en: etilendiamina

HPLC: cromatografia de líquids d'alta eficàcia

IR: espectroscòpia infraroja

m: multiplet

MeOH: metanol

PET: transferència electrònica fotoinduïda

Ph: fenil

RMN-^{1}H: ressonància magnètica nuclear de protó

s: singulet

sa: singulet ample

t: triplet

TBACl: clorur de tetrabutilamoni

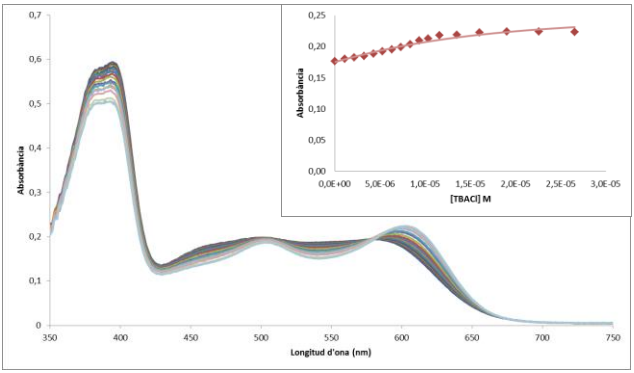
TBAF: fluorur de tetrabutilamoni

TMS: Trimetilsil·lil

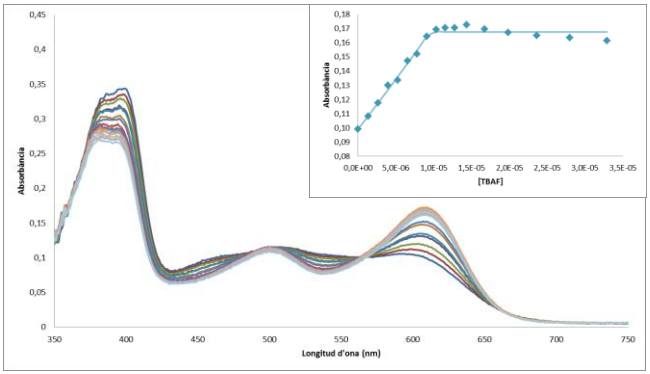
UV-Vis: ultraviolat-visible

APÈNDIXS

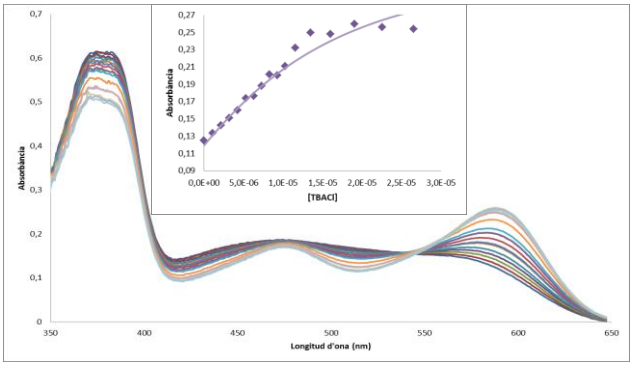
APÈNDIX 1: VALORACIONS DELS SALOFENS D'URANIL.



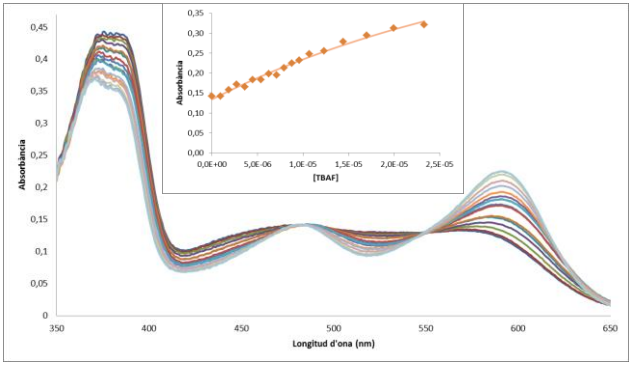
Gràfic 1. Corba de valoració UV-Vis en CH_2Cl_2 a 25ºC pel compost **6** ([**6**] = $1{,}03 \cdot 10^{-5}$ M) emprant TBACl.



Gràfic 2. Corba de valoració UV-Vis en $CHCl_3$ a 25ºC pel compost **6** ([**6**] = $9{,}89 \cdot 10^{-6}$ M) emprant TBAF.



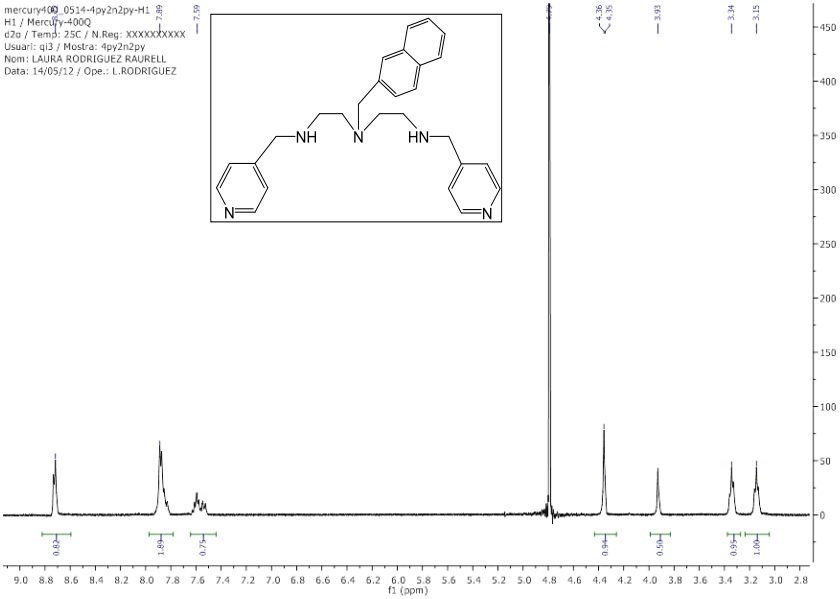
Gràfic 3. Corba de valoració UV-Vis en CH_2Cl_2 a 25ºC pel compost **7** ([**7**] = $1{,}10 \cdot 10^{-5}$ M) emprant TBACl.



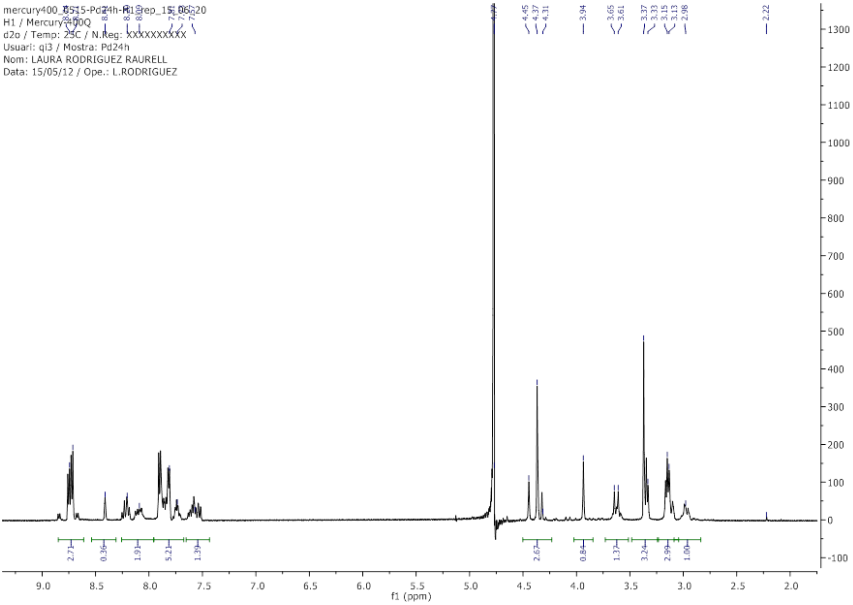
Gràfic 4. Corba de valoració UV-Vis en $CHCl_3$ a 25ºC pel compost **7** ([**7**] = $1{,}08 \cdot 10^{-5}$ M) emprant TBAF.

APÈNDIX 2: ESPECTRES DE RMN-^{1}H D'ALGUNS LLIGANDS I COMPOSTOS MACROCÍCLICS.

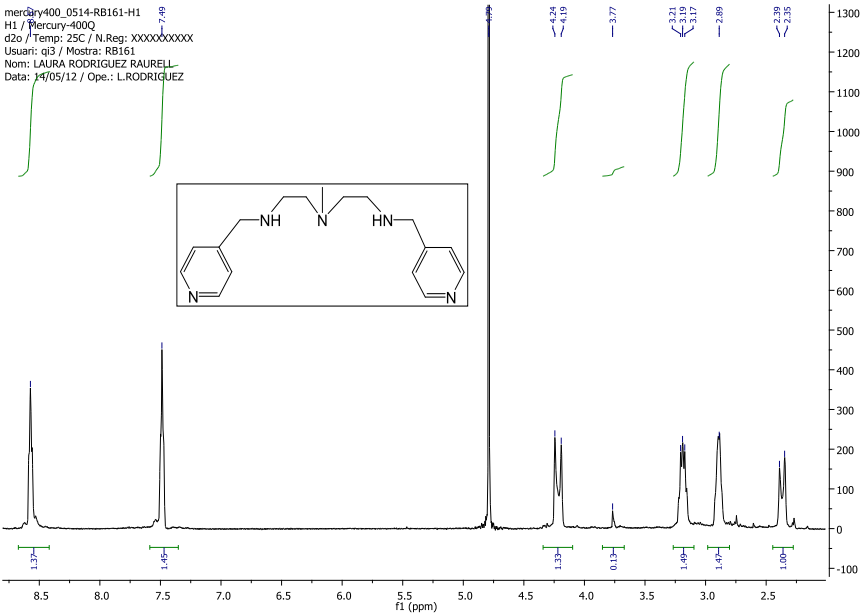
Aquí es presenten els espectres de RMN-^{1}H d'alguns compostos macrocíclics que s'han aïllat com a sòlids així com els dels corresponents lligands orgànics, emprats com a precursors.



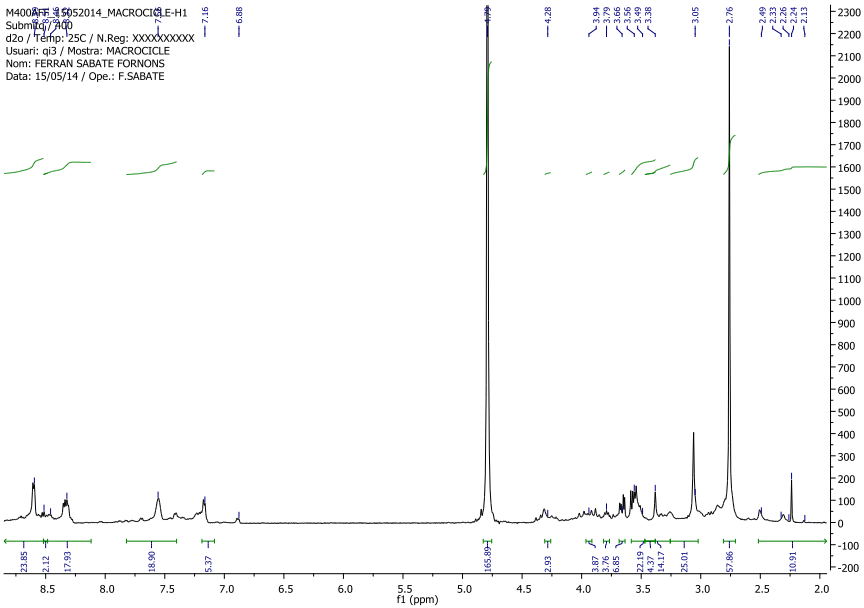
Espectre 1. Espectre de RMN-^{1}H en D_2O, 400 MHz, del lligand **8** registrat a 25ºC.



Espectre 2. Espectre de RMN-^{1}H en D_2O, 400 MHz, de la reacció del lligand **8** i $[Pd(en)(NO_3)_2]$ registrat a 25ºC.



Espectre 3. Espectre de RMN-^{1}H en D_2O, 400 MHz, del lligand **9** registrat a 25ºC.



Espectre 4. Espectre de RMN-^{1}H en D_2O, 400 MHz, de la reacció del lligand **9** i $[Pd(en)(NO_3)_2]$ registrat a 25ºC.