



Universidad de Valladolid



**PROGRAMA DE DOCTORADO EN QUÍMICA: QUÍMICA DE
SÍNTESIS, CATÁLISIS Y MATERIALES AVANZADOS**

TESIS DOCTORAL:

**Ligandos metálicos trispiridilo de aluminio,
antimonio y bismuto: efecto del átomo puente
en su reactividad y ensamblaje supramolecular**

Presentada por Álvaro García Romero para optar
al grado de Doctor/a por la Universidad de Valladolid

Dirigida por:
Dr. Celedonio M. Álvarez González
Dr. Raúl García Rodríguez

Agradecimientos

Quería empezar esta memoria agradeciendo a la gente que ha estado conmigo a lo largo de estos años. Mi madre me dijo que siempre me rodease de personas más inteligentes que yo, y eso he hecho, personas de las que no he parado de aprender, fuera y dentro del laboratorio.

El primer agradecimiento es para mis directores, el Dr. Celedonio M. Álvarez y el Dr. Raúl García Rodríguez, Chele y Raúl. Gracias a ambos, siempre me habéis animado a continuar, habéis sido pacientes con mis errores y nunca me habéis dado un “no” por respuesta. Gracias, Chele, por apostar por mí y brindarme tantas oportunidades desde el primer momento; por enseñarme que la gestión y la divulgación son facetas importantes y necesarias en la vida del investigador y, sobre todo, por ayudarme a ver que la ciencia es mucho más que estar en la campana poniendo reacciones. Gracias, Raúl, por tu disposición y compromiso constante, por haberme enseñado todo lo que sé y, aún más importante, por haberme dado todas las herramientas y oportunidades para completar este viaje, y seguir con los que vendrán; gracias por transmitirme tu gran pasión por la química.

Así mismo quisiera agradecer a todos los profesores integrantes del GIR-MIOMeT, presentes a lo largo de todo el proceso. Al Dr. Daniel Miguel, con esa ilusión por el laboratorio, por estar siempre dispuesto a ayudar con cualquier problema científico-técnico. Al Dr. Fernando Villafañe, por sus bromas y consejos, siempre cerca del laboratorio. Al Dr. José M. Álvarez, por su ayuda con la química computacional, y a quien agradezco enormemente la posibilidad de participar en actividades de divulgación. Al Dr. Héctor Barbero, a quien conocí siendo estudiante de doctorado, ahora profesor (y padre); por ser una inspiración para todos. Gracias, también, a todos esos profesores que, desde la distancia, se preocuparon por mí: a la Dra. Camino Bartolomé que, desde primero, nunca me perdió la pista; al Dr. Silverio Coco, con quien di mis primeros pasos en el laboratorio durante el TFG y al Dr. Jesús M. Martínez, un pilar fundamental del departamento, siempre procurando que todo siga funcionando, y al que tanto debo.

A todos mis predecesores. En primer lugar, al Dr. Sergio Ferrero, por estar siempre dispuesto a ayudar, con gran generosidad, a todo el que le necesite; gracias por tanto. Al Dr. Alberto Díez, por transmitir esa tranquilidad que tanto necesitamos en el laboratorio. A la Dra. Lucía Álvarez, por ser un ejemplo de tenacidad y trabajo duro. Al Dr. Eduardo Gutiez por toda su ayuda con los problemas informáticos. Al Dr. Carlos Díez, un amigo dentro y fuera de la facultad, por tantos futbolines, visitas y paseos. Para terminar, a la Dra. Elena Cuéllar, por inundar el laboratorio con su risa y su alegría.

A mis coetáneos en el laboratorio, que han estado sentados a mi lado, codo con codo y reacción con reacción, quisiera agradecerles el haber hecho que estos años hayan sido maravillosos. A Clara del Carmen, por traer la música y la diversión. A Nerea Álvarez, por su infinita templanza y paciencia. A Pablo Jurado, por traer un renovado brío al laboratorio. A Bea Merillas, por estar siempre presente desde el pasillo de al lado. En especial, quisiera mostrar mi agradecimiento a Adriana Sacristán, con quien, en su día, comencé esta aventura y ahora la terminamos también juntos, gracias por estar ahí todos estos años. A mis sucesores, Daniel Cubero y Lara Garriel, por la ilusión y constancia demostrada en el laboratorio en todo momento.

A mis amigos Carlos, David, Alejandro, Carolina, Clara, Íñigo, Irene, Jorge, Liébana, Guti, Paula, María, Sara Iglesias, Sara Pablos y Sara Pérez, por constituir uno de los principales pilares de mi vida.

A María, por acompañarme en el camino, empujarme hacia delante cuando lo he necesitado y enseñarme que los frutos del trabajo siempre llegan.

A Rafaela y José Luis, mamá y papá, por ser los principales artífices de mi bienestar, de mi curiosidad y de mis éxitos. A mi hermano, Jorge, por velar siempre por mí. A Sara y a mi recién llegado sobrino, Adrián, por hacer mis domingos mucho mejores.

Por último, la presente Tesis Doctoral ha sido realizada gracias al apoyo económico de: la Universidad de Valladolid y al banco Santander (beca predoctoral A. G.-R.), el MINECO/AEI y a la Unión Europea por el Contrato Ramón y Cajal (R. G-R, RYC-2015-19035), el Ministerio de Ciencia, Innovación y Universidades (número de proyecto PGC2018-096880-A-I00, MCIU/AEI/FEDER, UE y PGC2018-099470-B-I00, MCIU/AEI/ FEDER, UE) y el Ministerio de Ciencia e Innovación (PID2021-124691NB-I00, MCIN/AEI/10.13039/501100011033/FEDER, UE).

Tesis presentada como compendio de publicaciones

De acuerdo con la nueva normativa de la Universidad de Valladolid aprobada por el Consejo de Gobierno en sesión de 11 de mayo de 2022 (BOCyL núm. 96 del 20 de mayo, págs. 23821-23846 y corrección de errores publicada en BOCyL núm. 98 del 24 de mayo, pág. 24331) esta memoria está formada por los apartados exigidos en la misma y se presentan cuatro artículos publicados, que cuentan con los requisitos necesarios y se listan a continuación según el orden con el que han sido tratados en la memoria.

Artículo I: Postfunctionalization of Tris(pyridyl) Aluminate Ligands: Chirality, Coordination, and Supramolecular Chemistry.

Artículo publicado en *Chemistry a European Journal*: Álvaro García-Romero, Alex J. Plajer, Lucía Álvarez-Miguel, Andrew D. Bond, Dominic S. Wright, Raúl García-Rodríguez. *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 17019-17026. DOI: 10.1002/chem.201803342.

Artículo II: Synthesis of tris(3-pyridyl)aluminate ligand and its unexpected stability against hydrolysis: revealing cooperativity effects in heterobimetallic pyridyl aluminates.

Artículo publicado en *Dalton Transactions*: Álvaro García-Romero, Jose M. Martín-Álvarez, Annie L. Colebatch, Alex J. Plajer, Daniel Miguel, Celedonio M. Álvarez, Raúl García-Rodríguez. *Dalton Trans.* **2021**, *50*, 13059-13065. DOI: 10.1039/d1dt02351a.

Artículo III: Tris(2-pyridyl) Bismuthines: Coordination Chemistry, Reactivity, and Anion-Triggered Pyridyl Coupling.

Artículo publicado en *Inorganic Chemistry*: Álvaro García-Romero, Alex J. Plajer, Daniel Miguel, Dominic S. Wright, Andrew D. Bond, Celedonio M. Álvarez, Raúl García-Rodríguez. *Inorg. Chem.* **2020**, *59*, 7103-7116. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.0c00579.

Artículo IV: Cation- and Anion-Mediated Supramolecular Assembly of Bismuth and Antimony Tris(3-pyridyl) Complexes.

Artículo publicado en *Inorganic Chemistry*: Álvaro García-Romero, Jose M. Martín-Álvarez, Daniel Miguel, Dominic S. Wright, Celedonio M. Álvarez, Raúl García-Rodríguez. *Inorg. Chem.* **2021**, *60*, 19206-19218. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.1c03004.

Adicionalmente, esta Tesis Doctoral incluye un artículo aún por publicar.

Artículo V: Structural and Dimensional Control of Porphyrin Capsules Using Group 15 Tris(3-pyridyl) Linkers.

Artículo enviado a *Chemical Science*: Álvaro García-Romero, Daniel Miguel, Dominic S. Wright, Celedonio M. Álvarez, Raúl García-Rodríguez.

El siguiente listado enumera una serie de artículos en los que el doctorando ha trabajado durante la realización de la tesis doctoral, aunque no formen parte del núcleo de esta.

Artículo VI: The coordination chemistry of the neutral tris-2- pyridyl silicon ligand [PhSi(6-Me-2-py)₃].

Artículo publicado en Dalton Transactions: Alex J. Plajer, Annie L. Colebatch, Markus Enders, Álvaro García-Romero, Andrew D. Bond, Raúl García-Rodríguez, Dominic S. Wright. Dalton Trans. **2018**, 47, 7036-7043. DOI: 10.1039/c8dt01332b.

Artículo VII: A Tris(3-pyridyl)stannane as a Building Block for Heterobimetallic Coordination Polymers and Supramolecular Cages.

Artículo publicado en Chemistry a European Journal: Eric S. Yang, Alex J. Plajer, Álvaro García-Romero, Andrew D. Bond, Tanya K. Ronson, Celedonio M. Álvarez, Raúl García-Rodríguez, Annie L. Colebatch, Dominic S. Wright. Chem. Eur. J. **2019**, 25, 14003-14009. DOI: 10.1002/chem.201903498.

Artículo VIII: Coordination chemistry of the bench-stable tris-2-pyridyl pnictogen ligands [E(6-Me-2-py)₃] (E = As, As=O, Sb).

Artículo publicado en Dalton Transactions: Alex J. Plajer, Daniel Crusius, Rajesh B. Jethwa, Álvaro García-Romero, Andrew D. Bond, Raúl García-Rodríguez, Dominic S. Wright. Dalton Trans. **2021**, 50, 2393-2402. DOI: 10.1039/d0dt03732j.

Tesis con mención Doctorado Internacional

La presente Tesis Doctoral aspira a obtener la mención de Doctorado Internacional (Artículo 22, BOCyL núm. 96 del 20 de mayo, págs. 23821-23846 y corrección de errores publicada en BOCyL núm. 98 del 24 de mayo, pág. 24331). Para ello, esta tesis incluye toda la documentación requerida. Además, los apartados, Resumen (Abstract), Objetivos (Objectives) y Conclusiones (Conclusions), así como todos los artículos están redactados en inglés.¹

¹ Debido al gran tamaño que este documento tendría si se incluyera el material suplementario de cada publicación, se ha decidido prescindir de todos ellos y reunirlos en un fichero electrónico por separado. Adicionalmente se podrán encontrar como información suplementaria en la página web correspondiente a la editorial de cada artículo.

Abreviaturas

Å	Ángstrom
Bpy	Bipiridina
COSY	Espectroscopía de correlación (<i>COrrrelation Spectroscopy</i>)
Cp	Ciclopentadienilo
D	Coefficiente de difusión
DCM	Diclorometano
DCTB	trans-2-[3-(4-terc-butilfenil)-2-metil-2-propeniliden]malononitrilo
DFT	Teoría del Funcional de Densidad (<i>Density Functional Theory</i>)
DOSY	Espectroscopía de difusión ordenada (<i>Diffusion-Ordered Spectroscopy</i>)
E	Átomo puente
Et	Etilo
HMBC	Correlación Heteronuclear de Múltiple Enlace (<i>Heteronuclear Multiple-Bond Correlation</i>)
HRMS	Espectrometría de Masas de Alta Resolución (<i>High-Resolution Mass Spectrometry</i>)
HSQC	Correlación Heteronuclear a Simple Cuanto (<i>Heteronuclear Single-Quantum Correlation</i>)
Hz	Hercio
HOESY	Espectroscopía Heteronuclear de Efecto Overhauser (<i>Heteronuclear Overhauser Effect Spectroscopy</i>)
ⁱ Pr	Isopropil
J	Constante de acoplamiento (en RMN)
K	Constante de asociación
MALDI	Desorción e Ionización por Láser Asistido por Matriz (<i>Matrix-Assisted Laser Desorption/Ionization</i>)
M	Metal
Me	Metilo
MeCN	Acetonitrilo
MOF	<i>Metal-Organic Framework</i>
ⁿ Bu	n-butil
NOESY	Espectroscopía de mejoramiento nuclear de Overhauser (<i>Nuclear Overhauser Enhancement Spectroscopy</i>)
Ph	Fenilo
Py	Piridilo
Py'	Grupo piridilo sustituido

R	Sustituyente
RMN	Resonancia Magnética Nuclear
ROESY	Espectroscopía de Efecto nuclear Overhauser en Marco Rotatorio (<i>Rotating frame nuclear Overhauser Effect Spectroscopy</i>)
^t Bu	terc-butil
THF	Tetrahidrofurano
THT	Tetrahidrotiofeno
TMS	Tetrametilsilano
TPP	Tetrafenilporfirina

Notación de los compuestos

Los compuestos recogidos a lo largo de esta Tesis Doctoral fueron numerados originalmente en el contexto de cada uno de los artículos individuales. Por lo tanto, para cohesionar y adaptar la nomenclatura de los compuestos a la escritura de esta memoria se han vuelto a numerar los compuestos de forma global de la siguiente manera.

A/B

Donde:

A es el número asignado en la memoria por orden ascendente a medida que aparecen en la discusión de resultados.

B es la nomenclatura propia de cada artículo.

Índice

1. Resumen/Abstract.....	1
2. Índice de compuestos.....	7
3. Introducción.....	23
3.1. Ligandos tripodales	25
3.2. Ligandos trispiridilo	28
3.2.1. Ligandos tris(2-piridilo).....	30
3.2.2. Ligandos tris(3-piridilo).....	46
3.2.3. Ligandos tris(4-piridilo).....	52
4. Objetivos/Objectives	55
4.1. Objetivos generales.....	57
4.2. Objetivos específicos	57
5. Metodología.....	61
5.1. Metodología sintética.....	63
5.2. Caracterización.....	63
5.2.1. Espectroscopia de resonancia magnética nuclear.....	63
5.2.2. Análisis elemental.....	63
5.2.3. Espectrometría de masas.....	64
5.2.4. Estudios de luminiscencia	64
5.2.5. Difracción de rayos X en polvo	64
5.2.6. Difracción de rayos X de monocristal.....	64
5.3. Estudios computacionales	65
6. Capítulo I.....	67
6.1. Artículo I: Post-functionalisation of Tris-pyridyl Aluminate Ligands; Chirality, Coordination and Supramolecular Chemistry. <i>Chem. Eur. J.</i> 2018, 24, 17019-17026.....	69
6.1.1. Síntesis y caracterización de los aluminatos 2/3Li, 3/4Li, 4/5Li monosustituidos con grupos alcóxido por reacción con alcoholes.....	69

6.1.2. Síntesis y caracterización de los aluminatos disustituídos con grupos alcóxido 5/6Li y 6/7Li por reacción con dos equivalentes de alcohol.....	71
6.1.3. Síntesis del aluminato quiral 8/9Li por reacción de 1/1Li con MeOH y ^t BuOH..	73
6.1.4. Conclusiones	75
6.2. Artículo II: Synthesis of tris(3-pyridyl)aluminate ligand and its unexpected stability against hydrolysis: revealing cooperativity effects in heterobimetallic pyridyl aluminates. <i>Dalton Trans.</i> 2021, 50, 13059-13065.....	77
6.2.1. Síntesis y caracterización del tris(3-piridil)aluminato 9/1Li.....	77
6.2.2. Estabilidad de 9/1Li frente al agua y disolventes próticos	78
6.2.3. Estudios DFT de la polaridad del enlace Al-C _{py} de los sistemas tris(2-piridil) y tris(3-piridil)aluminato.....	79
6.2.4. Estudios DOSY en disolución de 9/1Li y 10/2Li.....	79
6.2.5. Estudios de hidrólisis por DFT	83
6.2.6. Conclusiones	83
7. Capítulo II.....	85
7.1. Artículo III: Tris(2-pyridyl) Bismuthines: Coordination Chemistry, Reactivity, and Anion-Triggered Pyridyl Coupling. <i>Inorg. Chem.</i> 2020, 59, 7103-7116.....	87
7.1.1. Síntesis y caracterización de los ligandos tris(2-piridil)bismutina	88
7.1.2. Estabilidad de los ligandos tris(2-piridil)bismutina	90
7.1.3. Estudios de coordinación de los ligandos tris(2-piridil)bismutina	90
7.1.4. Reactividad no inocente frente a Cu(I) y Cu(II).....	92
7.1.5. Reactividad no inocente frente a Fe(II) y Au(I).....	95
7.1.6. Conclusiones	96
7.2. Artículo IV: Cation- and Anion-Mediated Supramolecular Assembly of bismuth and Antimony Tris(3-pyridyl) Complexes. <i>Inorg. Chem.</i> 2021, 60, 19206-19218.....	99
7.2.1. Síntesis de los ligandos 29/1 y 30/2 y su caracterización.....	100
7.2.2. Estudios de coordinación de los ligandos Sb(3-py) ₃ y Bi(3-py) ₃	101
7.2.3. Efecto de otros aniones.....	102
7.2.4. Análisis computacional de las interacciones Sb/Bi-M.....	107
7.2.5. Efecto de las interacciones Bi-anión	108
7.2.6. Conclusiones	110

8. Capítulo III	113
8.1. Artículo V: Structural and Dimensional Control of Porphyrin Capsules Using Group 15 Tris(3-pyridyl) Linkers (Enviado a <i>Chemical Science</i>).....	115
8.1.1. Efecto del átomo puente en los ligandos E(3-py) ₃ del grupo 15 en la formación de cápsulas supramoleculares por coordinación a ZnTPP	116
8.1.2. Efecto del cambio de las unidades de metaloporfirina.....	121
8.1.3. Efecto de la oxidación del átomo puente.....	124
8.1.4. Conclusiones	126
9. Conclusiones/Conclusions	127
10. Artículos	133
10.1. Artículo I.....	135
10.2. Artículo II	137
10.3. Artículo III.....	139
10.4. Artículo IV	141
10.5. Artículo V.....	143
11. Bibliografía.....	155

1. Resumen/Abstract

Resumen

El trabajo recogido en esta memoria engloba la síntesis, estudio de propiedades, química de coordinación, reactividad y uso como bloques de construcción en química supramolecular de una serie de compuestos trispiridilo de elementos metálicos representativos de los grupos 13 y 15, concretamente de aluminio, antimonio y bismuto. A lo largo de esta Tesis Doctoral veremos cómo la elección del átomo puente o la posición del nitrógeno en el anillo de la piridina en los ligandos trispiridilo juega un papel crucial en sus propiedades, determinando el modo de coordinación y la reactividad del ligando. La memoria se divide en tres capítulos, cuyo contenido se resume a continuación.

Capítulo I. Ligandos tris(piridil)aluminato.

En este capítulo se explora la síntesis y reactividad de compuestos tris(piridil)aluminato. En el **Artículo I** se investiga la postfuncionalización de tris(2-piridil)aluminatos mediante la reacción controlada con alcoholes, mientras que en el **Artículo II** se estudia el aluminato $[\text{EtAl}(\text{3-py})_3\text{Li}]$, el primer compuesto aniónico de la familia tris(3-piridilo), y la influencia de la cooperatividad Al/Li en su reactividad y propiedades.

Artículo I: En este trabajo se describe la postfuncionalización del anión $[\text{EtAl}(\text{6-Me-2-py})_3]^-$ mediante su reacción con alcoholes. Este método permite la introducción de funcionalidades 2-, 3- y 4-piridilo en el aluminato a través de la sustitución selectiva de grupos 6-Me-2-py por grupos alcoxi 2-, 3- y 4-py-CH₂-O-, permitiendo el acceso a química supramolecular. Esta metodología se puede utilizar para introducir quiralidad en estos sistemas mediante la reacción del aluminato con alcoholes quirales o bien por reacción con dos alcoholes no quirales distintos. Esta última estrategia permite la obtención de aluminatos quirales en el centro metálico (Al), al posibilitar la construcción de aluminatos con cuatro sustituyentes distintos unidos al aluminio, especies muy exóticas dada la escasez de ejemplos descritos.

Artículo II: En este artículo se prepara y estudia el primer derivado aniónico de la familia de compuestos tris(3-piridilo): $[\text{EtAl}(\text{3-py})_3\text{Li}]$. Este compuesto presenta una inusual estabilidad frente al agua y a alcoholes a diferencia de los tris(2-piridil)aluminato, como se había observado en la postfuncionalización del anión $[\text{EtAl}(\text{6-Me-2-py})_3]^-$ descrita en el **Artículo I**. Los estudios realizados indican que esta estabilidad está relacionada con la incapacidad del aluminato para coordinar Li⁺ de forma quelato, lo que evita una vía de descomposición que involucra la cooperatividad entre ambos centros metálicos (Li/Al).

Capítulo II. Ligandos trispiridilo derivados de antimonio y bismuto.

Este capítulo recoge una serie de estudios sobre derivados trispiridilo de los elementos más pesados del grupo 15, antimonio y bismuto. En el **Artículo III**, se describe la síntesis y reactividad de una familia de tris(2-piridil)bismutinas. En el **Artículo IV** se obtienen los derivados tris(3-piridilo) de antimonio y de bismuto y se estudia la formación de estructuras supramoleculares mediante su coordinación a sales metálicas, así como la

influencia del átomo puente (Sb o Bi) en la formación de dichas estructuras supramoleculares.

Artículo III: Este trabajo recoge la síntesis de una familia de tris(2-piridil)bismutinas con distintos sustituyentes en los anillos piridínicos $\text{Bi}(2\text{-py}')_3$ ($\text{py}' =$ grupo 2-piridilo sustituido). Estos ligandos permiten la coordinación de centros metálicos a través de los nitrógenos piridínicos y la interacción con aniones a través del átomo puente de bismuto de forma simultánea. Este comportamiento puede ser modulado mediante la incorporación de sustituyentes en las piridinas. La baja estabilidad de los enlaces Bi-C da lugar a reactividad no inocente como se refleja en las reacciones con Cu^+ y Cu^{2+} , que dan lugar al acoplamiento de piridinas para formar bipyridinas, y en el caso de Cu^{2+} también a la formación de especies hipervalentes de bismuto. Además, los ligandos de bismuto $\text{Bi}(2\text{-py}')_3$ pueden actuar como reactivos de transferencia de piridinas como se muestra en las reacciones con Au^+ y con Fe^{2+} .

Artículo IV: En este trabajo se describe la síntesis de los ligandos $\text{E}(3\text{-py})_3$ ($\text{E} = \text{Sb}$ y Bi) y se explora su química de coordinación para la formación de diversas estructuras extendidas. Estos ligandos forman estructuras de tipo MOF 3D mediante su coordinación a sales de Cu^+ y Ag^+ con aniones poco coordinantes (PF_6^- , SbF_6^- , y OTf^-). En estas estructuras el ligando actúa como ligando tetradentado a través de los tres nitrógenos y el átomo puente, dando lugar a la formación de enlaces Sb/Bi-M. Sin embargo, la mayor acidez de Lewis del bismuto en comparación con el antimonio posibilita que las interacciones anión-Bi puedan competir con la coordinación al centro metálico, lo que evita la formación de un MOF 3D y conduce a la formación de estructuras de menor dimensionalidad. Por lo tanto, este estudio demuestra cómo los sutiles efectos electrónicos del átomo puente en estos ligandos pueden dirigir el ensamblaje supramolecular.

Capítulo III. Cápsulas supramoleculares basadas en ligandos tris(3-piridilo).

Por último, en este tercer capítulo se estudia la formación de cápsulas supramoleculares basadas en la coordinación a metaloporfirinas de los ligandos tris(3-piridilo) de antimonio y bismuto estudiados en el **Artículo IV**.

Artículo V: En este estudio se aborda la formación de cápsulas supramoleculares discretas y de estructuras híbridas extendidas por combinación de los ligandos tris(3-piridilo) basados en los elementos más pesados del grupo 15 (Sb y Bi) con metaloporfirinas MTPP ($\text{M} = \text{Zn}^{2+}$, Mg^{2+} ; TPP = tetrafenilporfirina). El aumento de la longitud del enlace C-E en los ligandos $\text{E}(3\text{-py})_3$ a medida que descendemos en el grupo 15 así como la oxidación del átomo puente puede utilizarse para modular las dimensiones, la morfología y el comportamiento dinámico de las cápsulas. Este trabajo, por lo tanto, proporciona herramientas sencillas para modular las propiedades químicas y estéricas de este tipo de cápsulas supramoleculares.

Abstract

The work included in this dissertation involves the synthesis, characterization, coordination chemistry, and reactivity of a series of trispyridyl compounds of metallic main group elements of groups 13 and 15, concretely, aluminium, antimony and bismuth, and their use as building blocks in supramolecular chemistry. Throughout this PhD thesis, it will be seen that the choice of the bridgehead atom and the position of the nitrogen in the pyridine ring in the trispyridyl ligands play a crucial role in their properties, determining the coordination mode and the reactivity of the ligand. The report is divided into three chapters, whose contents are summarized below.

Chapter I. Tris(pyridyl)aluminate ligands

This chapter explores the synthesis and reactivity of tris(pyridyl)aluminate compounds. **Article I** investigates the postfunctionalization of tris(2-pyridyl)aluminates through controlled reaction with alcohols, while **Article II** studies the aluminate $[\text{EtAl}(\text{3-py})_3\text{Li}]$, which is the first anionic compound of the tris(3-pyridyl)aluminate family, and the influence of Al/Li cooperativity on its reactivity and properties.

Article I: In this work, we describe the postfunctionalization of the $[\text{EtAl}(\text{6-Me-2-py})_3]^-$ anion by its reaction with alcohols. This method allows the introduction of 2-, 3- and 4-pyridyl functionalities into the aluminate through selective replacement of the 6-Me-2-py groups with 2-, 3- or 4-py- $\text{CH}_2\text{-O-}$ alkoxy groups, allowing access to supramolecular chemistry. This methodology can be used to introduce chirality into these systems by reaction of the aluminate with chiral alcohols or by reaction with two different non-chiral alcohols. This latter strategy allows chiral-at-aluminium aluminates to be obtained by incorporating four different substituents on the aluminium; these species are very exotic given the lack of published examples.

Article II: In this article, we prepare and study the first anionic derivative of the tris(3-pyridyl) family, $[\text{EtAl}(\text{3-py})_3\text{Li}]$. This compound shows unusual stability towards water and alcohols, unlike the tris(2-pyridyl)aluminates, as shown by the postfunctionalization of the $[\text{EtAl}(\text{6-Me-2-py})_3]^-$ anion described in **Article I**. Studies indicate that this stability is related to the inability of the aluminate to coordinate Li^+ in a chelate coordination mode, which avoids a decomposition pathway involving cooperativity between the two metal centers (Li/Al).

Chapter II. Antimony- and bismuth-based trispyridyl ligands

This chapter reports a series of studies on trispyridyl derivatives of the heavier group 15 elements antimony and bismuth. In **Article III**, we describe the synthesis and reactivity of a family of tris(2-pyridyl)bismuthines. In **Article IV**, we obtain the tris(3-pyridyl) derivatives of antimony and bismuth and study the formation of supramolecular structures by their coordination to metal salts, as well as the influence of the bridgehead atom (Sb or Bi) on the formation of these supramolecular structures.

Article III: This work reports the synthesis of a family of tris(2-pyridyl)bismuthines, $\text{Bi}(2\text{-py}')_3$ (py' = substituted 2-pyridyl group), with different substituents on the pyridine rings. These ligands simultaneously coordinate metal centers through the pyridinic nitrogens and establish interaction with anions through the bismuth bridgehead atom. This behavior can be modulated by incorporating substituents on the pyridines. The low stability of the Bi–C bonds gives rise to non-innocent reactivity, as reflected in reactions with Cu^+ and Cu^{2+} , leading to the coupling of pyridines to form bipyridines, and in the case of Cu^{2+} , to the formation of hypervalent bismuth species as well. In addition, the bismuth ligands $\text{Bi}(2\text{-py}')_3$ can act as pyridine transfer reagents, as shown in reactions with Au^+ and with Fe^{2+} .

Article IV: In this work, we describe the synthesis of $\text{E}(3\text{-py})_3$ ligands ($\text{E} = \text{Sb}$ and Bi) and explore their coordination chemistry for the formation of various extended structures. These ligands form 3D MOF structures via their coordination to Cu^+ and Ag^+ salts with poorly coordinating anions (PF_6^- , SbF_6^- , and OTf^-). In these structures, the ligand acts as a tetradentate ligand through the three nitrogens and the bridgehead atom, leading to the formation of Sb/Bi–M bonds. However, the higher Lewis acidity of bismuth compared to antimony makes it possible for anion–Bi interactions to compete with coordination to the metal center, which prevents the formation of a 3D MOF and leads to the formation of lower-dimensionality structures. Therefore, this study demonstrates how the subtle electronic effects of the bridgehead atom in these ligands can modulate the supramolecular assembly.

Chapter III. Supramolecular capsules based on tris(3-pyridyl) ligands.

Finally, the third chapter deals with the formation of supramolecular capsules based on the coordination of the tris(3-pyridyl) ligands of antimony and bismuth studied in **Article IV** to metalloporphyrins.

Article V: This study addresses the formation of discrete supramolecular capsules and extended hybrid structures via the combination of tris(3-pyridyl) ligands based on the heavier group 15 elements (Sb and Bi) with MTPP metalloporphyrins ($\text{M} = \text{Zn}^{2+}$, Mg^{2+} ; TPP = tetraphenylporphyrin). The increase in C–E bond length in the $\text{E}(3\text{-py})_3$ ligands as group 15 is descended, as well as the oxidation of the bridgehead atom, can be used to modulate the dimensions, morphology and dynamic behavior of the capsules. Therefore, this work provides simple tools to modulate the chemical and steric properties of this family of supramolecular capsules.

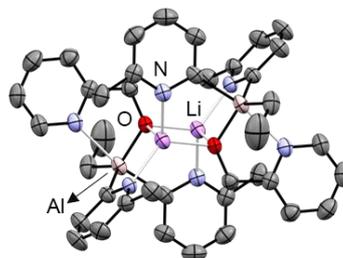
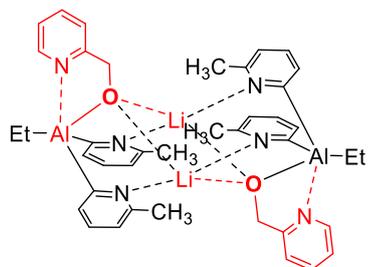
2. Índice de compuestos

Artículo I

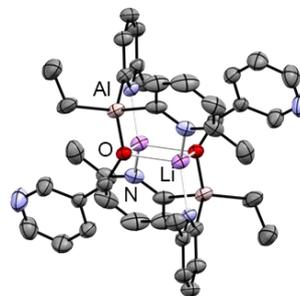
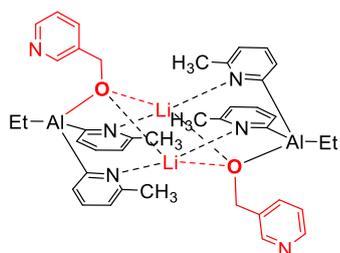
Compuesto

Estructura de rayos X

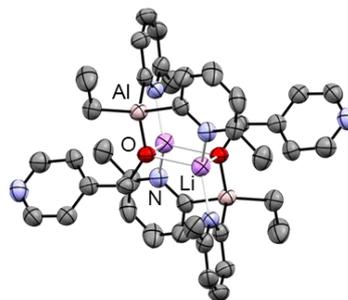
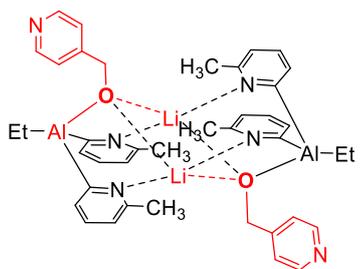
2/3Li



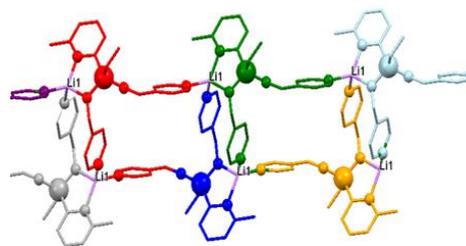
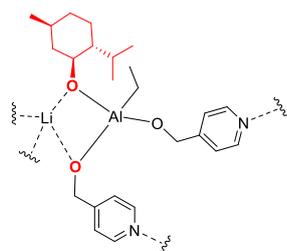
3/4Li



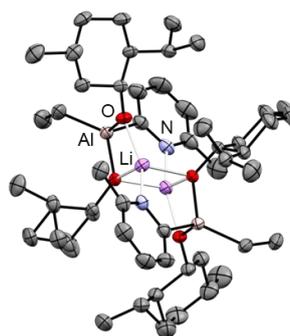
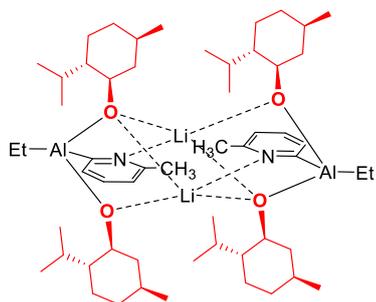
4/5Li



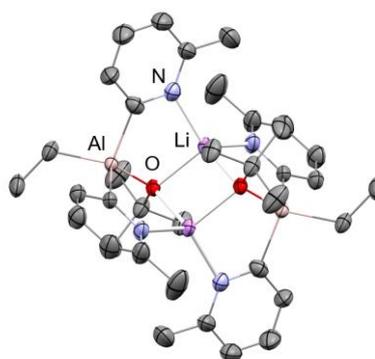
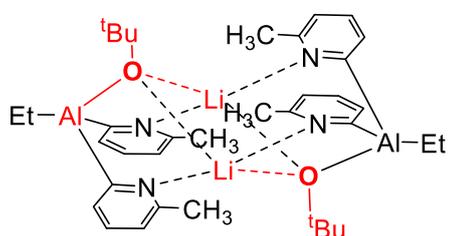
5/6Li



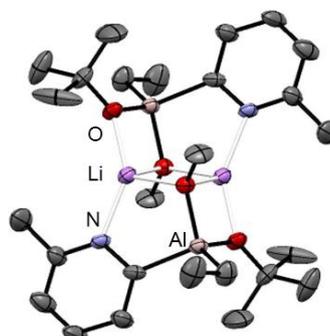
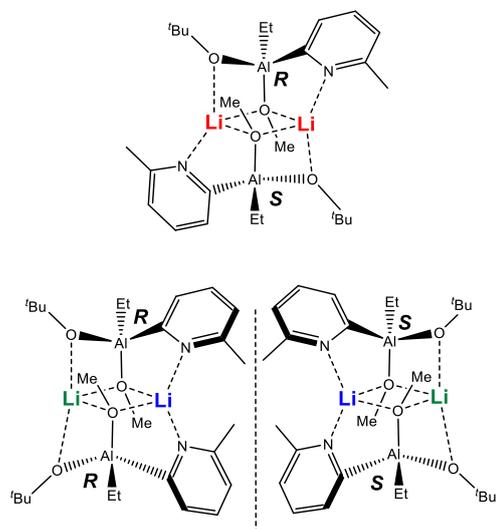
6/7Li



7/8Li



8/9Li

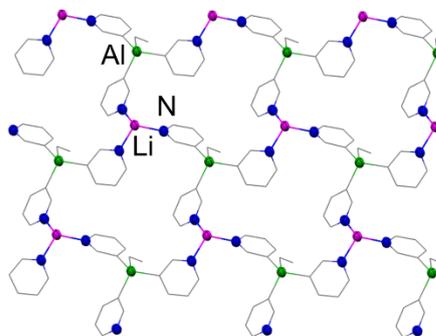
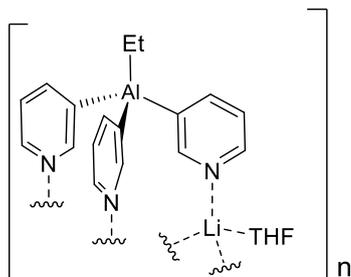


Artículo II

Compuesto

Estructura de rayos X

9/1Li

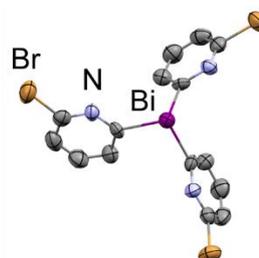
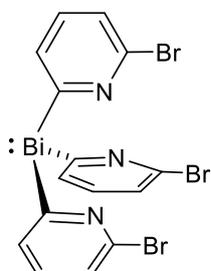


Artículo III

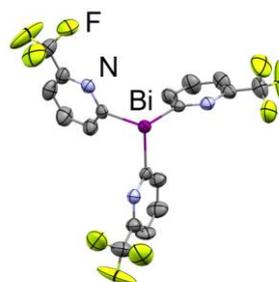
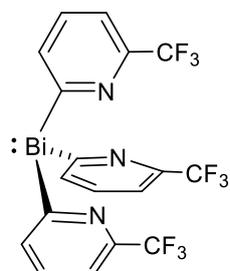
Compuesto

Estructura de rayos X

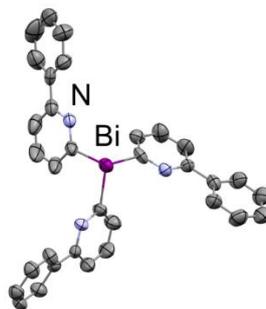
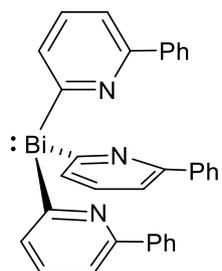
11/2



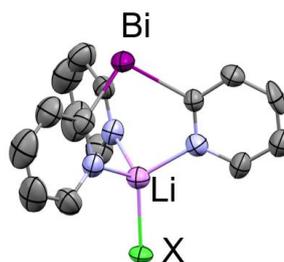
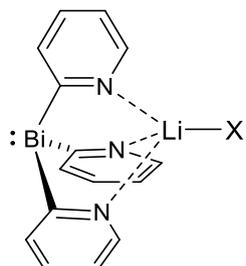
12/3



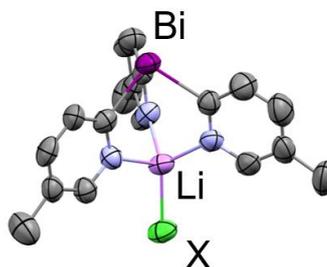
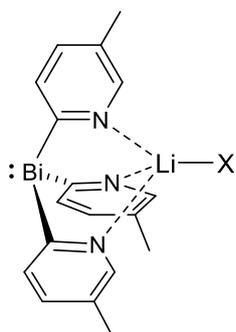
13/4



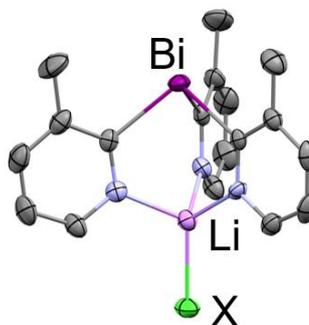
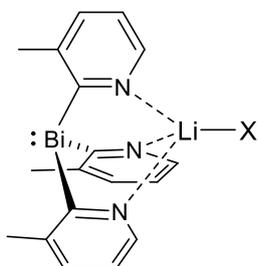
14/5·LiX

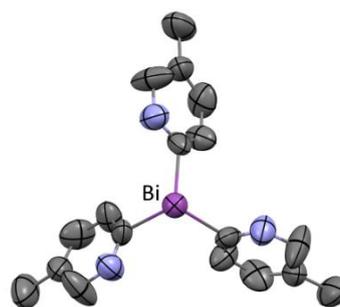
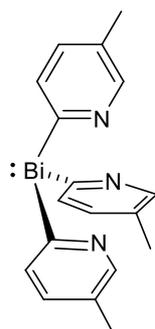
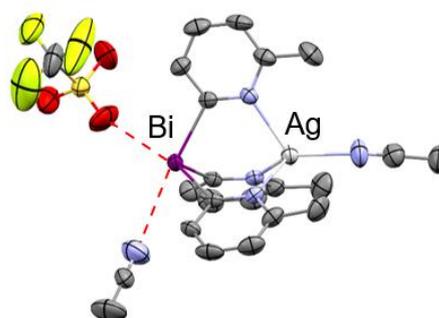
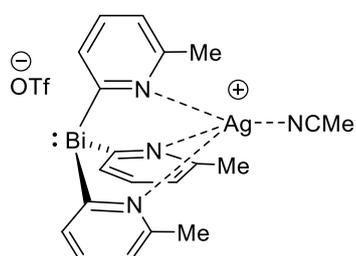
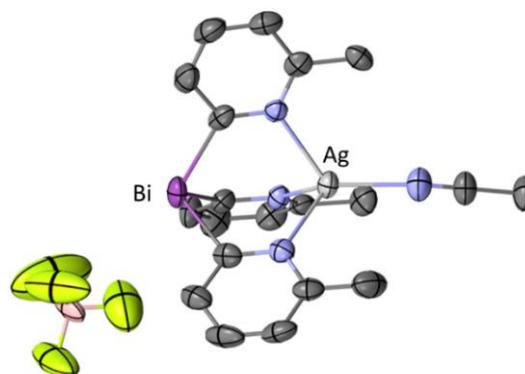
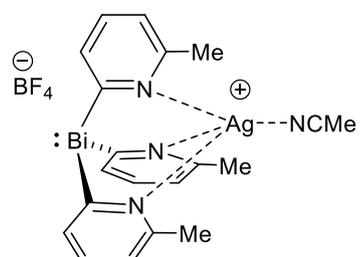
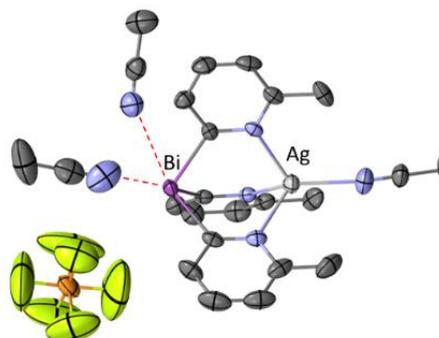
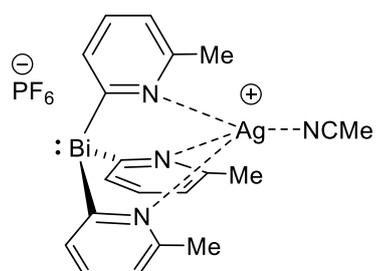


15/6·LiX

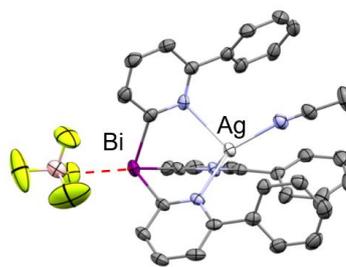
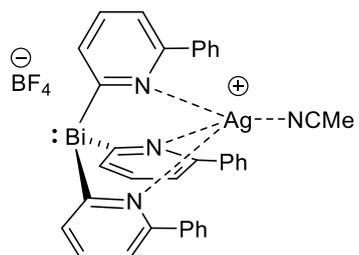


16/7·LiX

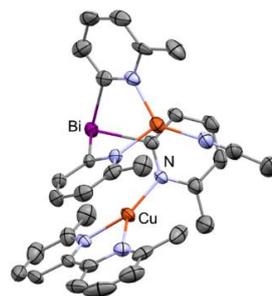
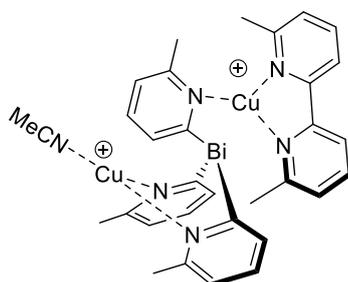


15/6 (Sin LiX)**18/8·OTf****19/8·BF₄****20/8·PF₆**

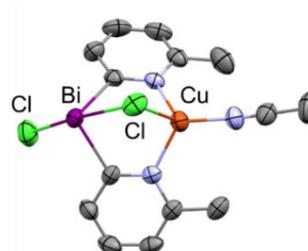
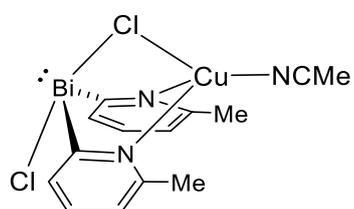
21/9·BF₄



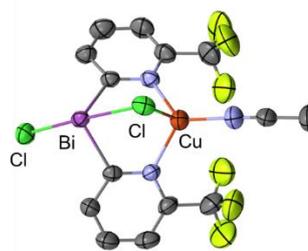
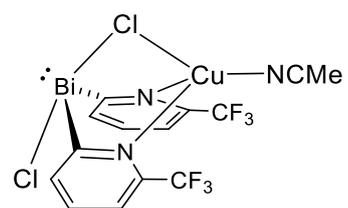
22/10



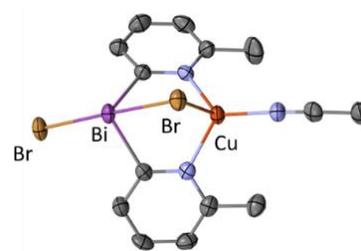
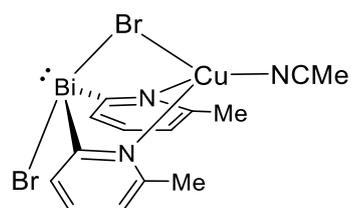
23/11a



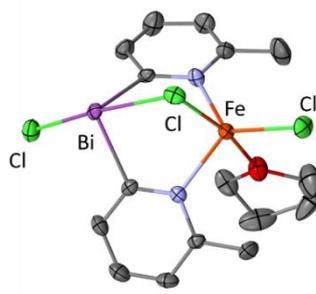
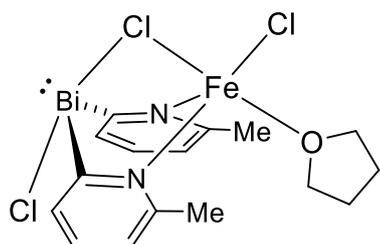
24/11b



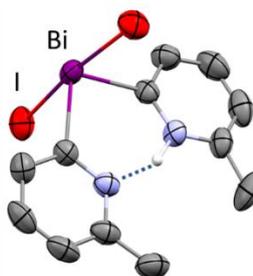
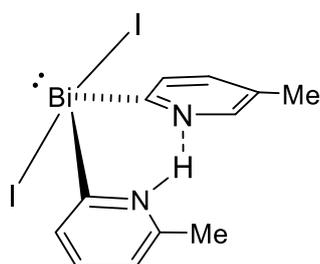
25/11c



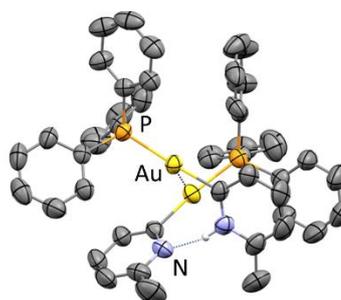
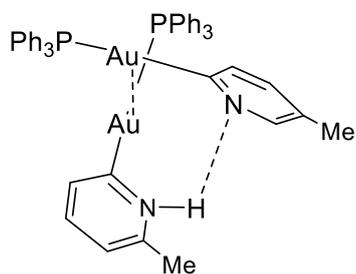
26/12



27/13



28/14

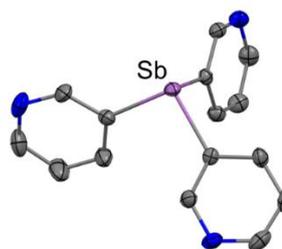
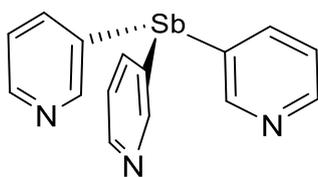


Artículo IV

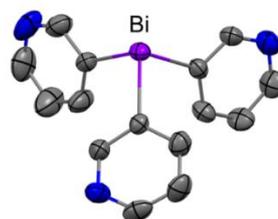
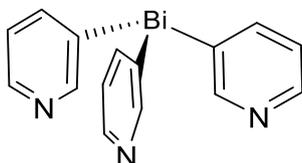
Compuesto

Estructura de rayos X

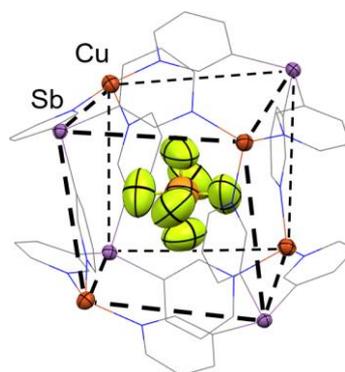
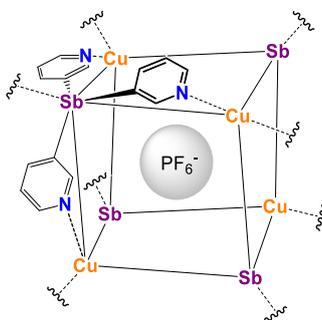
29/1



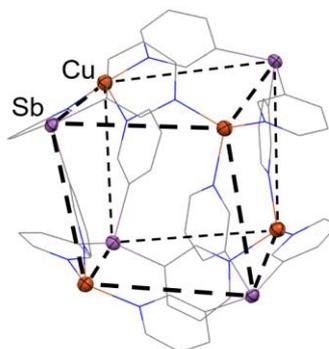
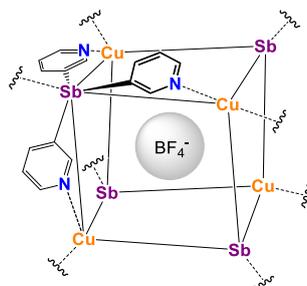
30/2



31/1·CuPF₆

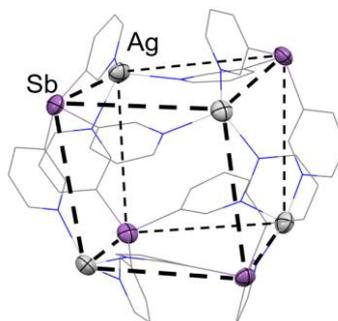
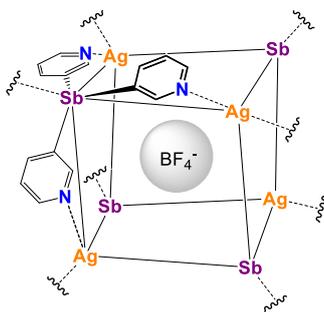


32/1·CuBF₄



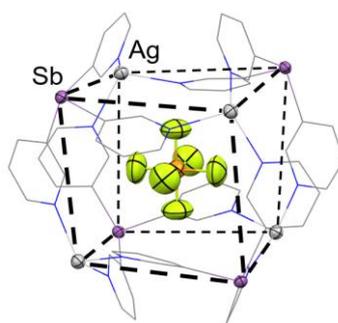
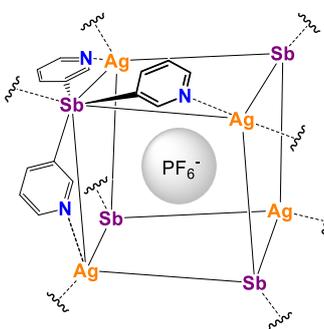
El anión BF₄⁻ desordenado está omitido

33/1·AgBF₄

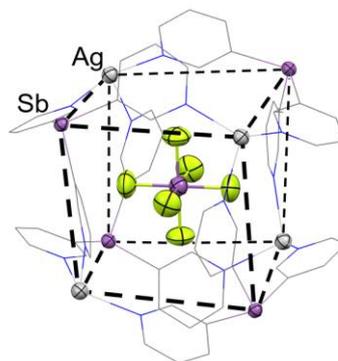
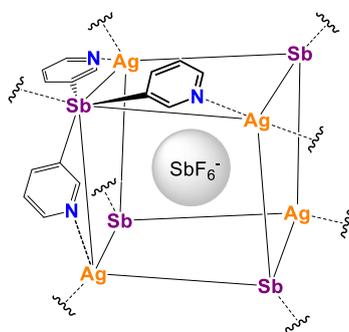


El anión desordenado BF₄⁻ está omitido

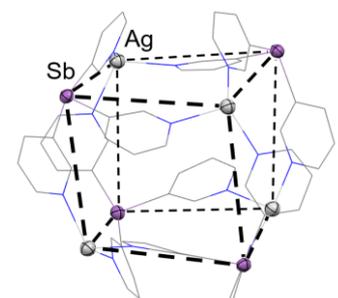
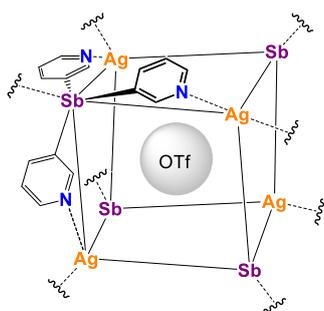
34/1·AgPF₆



35/1·AgSbF₆

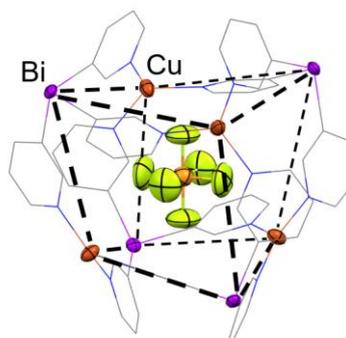
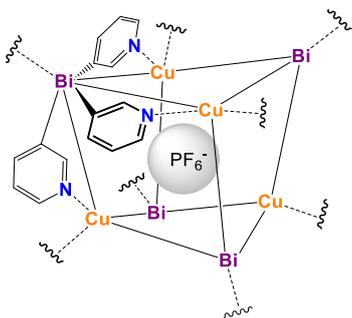


36/1·AgBF₄

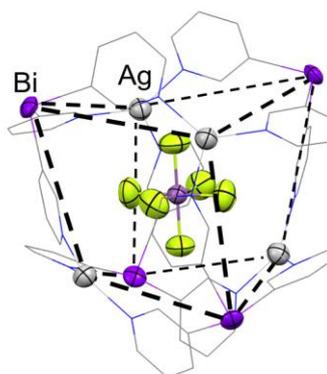
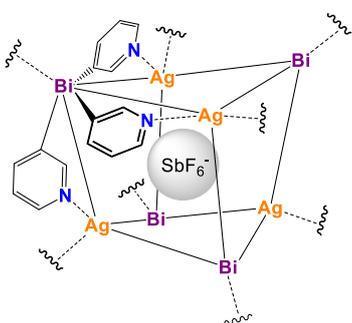


El anión desordenado OTf está omitido

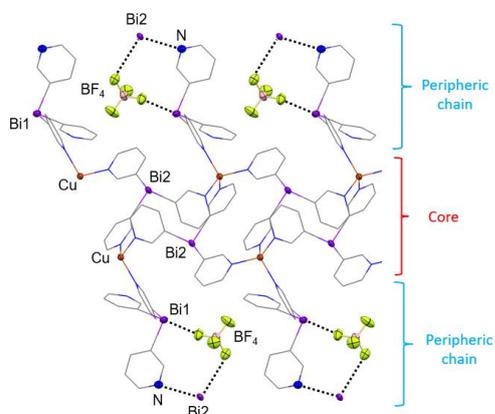
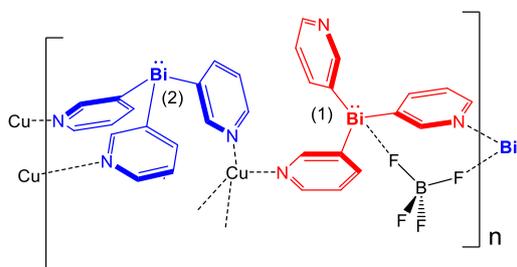
37/2·CuPF₆



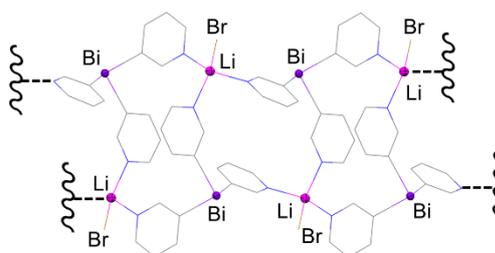
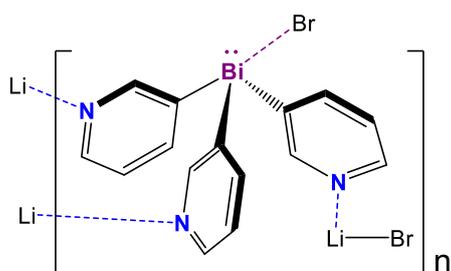
38/2·AgSbF₆



39/7·BF₄



40/8Li·Br

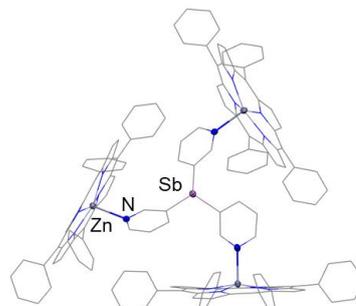
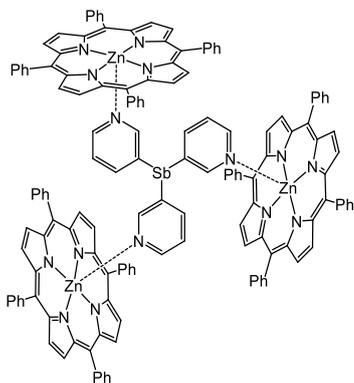


Artículo V

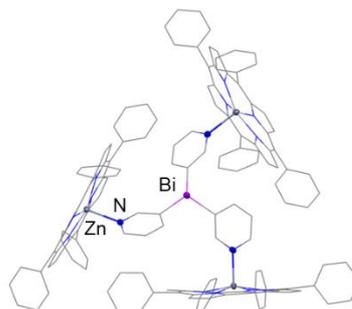
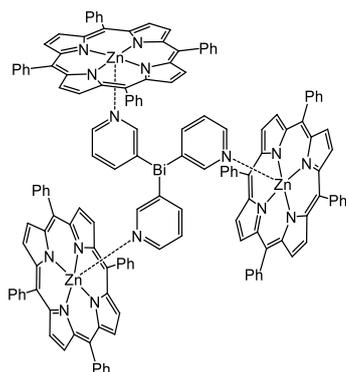
Compuesto

Estructura de rayos X

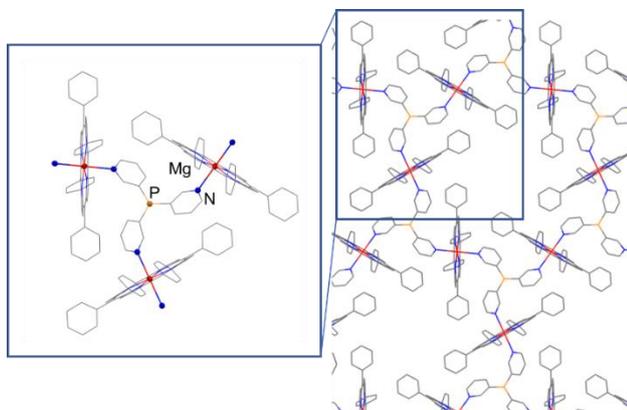
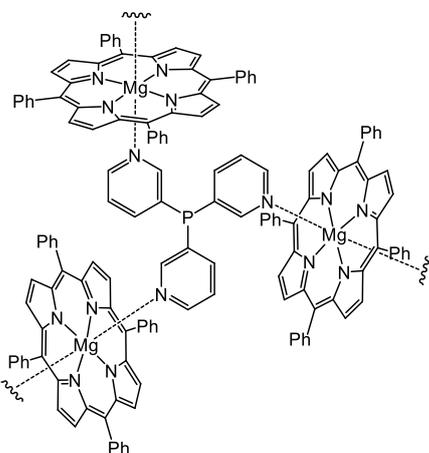
41/1·Zn



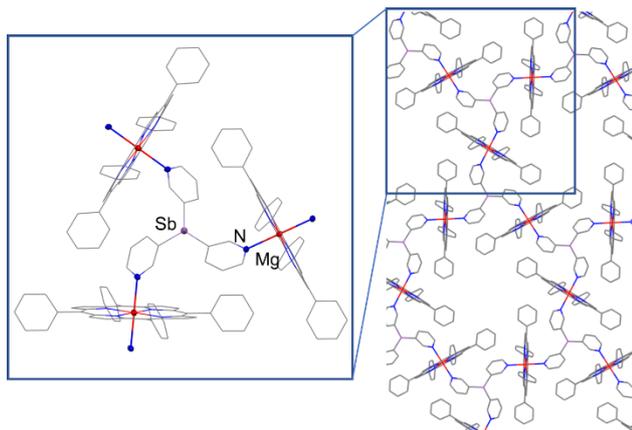
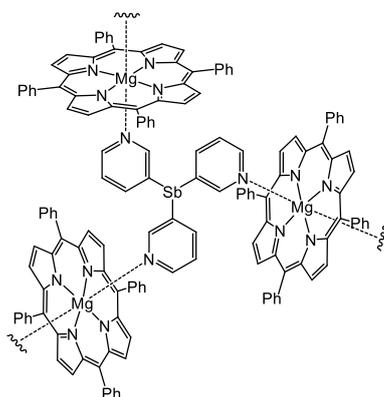
42/2·Zn



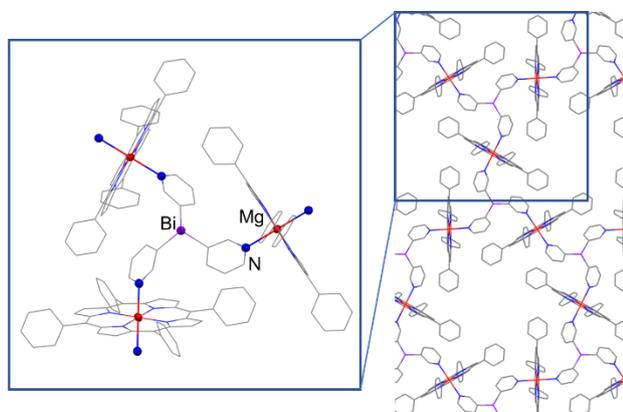
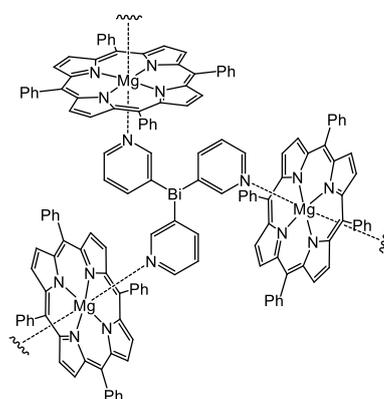
43/P·Mg



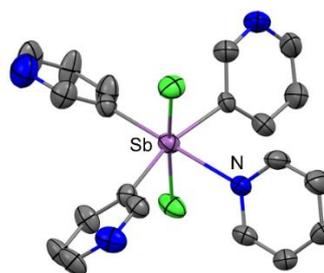
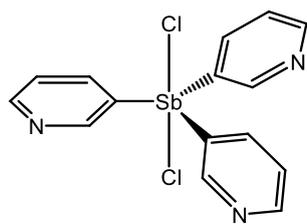
44/1·Mg



45/2·Mg

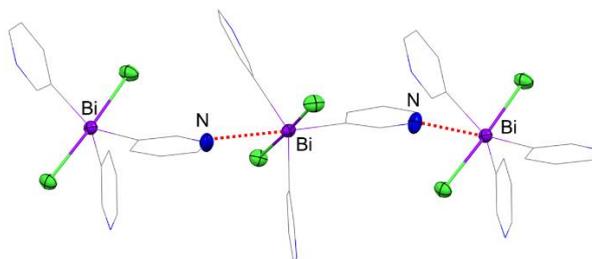
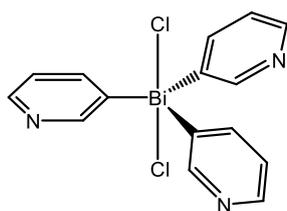


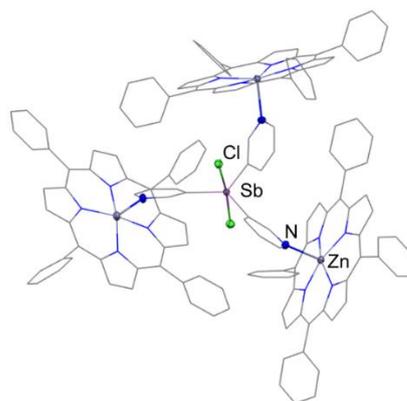
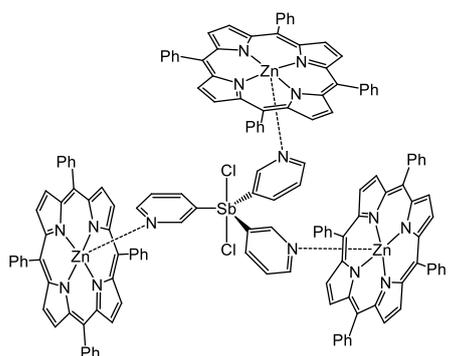
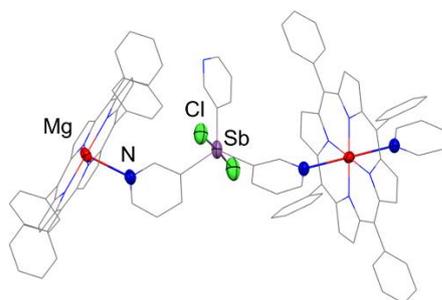
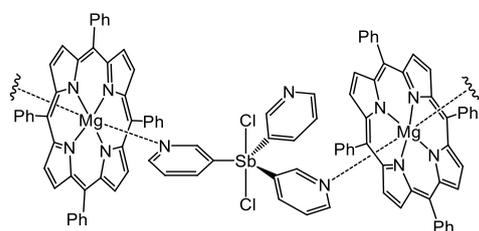
46/3



Cristalizado en piridina (**46/3·py**)

47/4



48/3·Zn**49/3·Mg**

3. Introducción

Introducción

Esta tesis está enmarcada en las áreas de la química organometálica y de la química de coordinación. De forma general, los compuestos organometálicos son aquellos en los que existe una interacción entre uno o más átomos de carbono de un grupo o una molécula orgánica y un átomo (o átomos) metálico de elementos representativos, de transición, lantánidos o actínidos. Por otro lado, podemos definir el enlace de coordinación, de manera sencilla, como la donación de un par de electrones de un átomo dador a un orbital vacante en un átomo central (normalmente un metal).

Los primeros compuestos organometálicos fueron sintetizados por Louis Claude Cadet de Gassicourt en 1757, obteniendo una mezcla de cacodilo ($\text{CH}_3\text{As}-\text{AsCH}_3$) y óxido de cacodilo ($\text{CH}_3\text{As}-\text{O}-\text{AsCH}_3$) por reacción de acetato potásico con trióxido de arsénico; a esta mezcla se le conoce como *Líquido fumante de Cadet*. Según las palabras del propio Cadet sobre el procedimiento: “Tomo dos onzas de óxido de arsénico, lo reduzco a un polvo muy fino en un mortero de mármol, añado dos placas finas de acetato de potasio y coloco la mezcla en una torta de vidrio que se introduce en un pequeño horno de reverbero. La retorta está conectada a un recipiente de vidrio. Caliento la mezcla lentamente. Primero se destila un líquido ligeramente coloreado con un olor a ajo extremadamente penetrante y después un líquido marrón-rojizo que llena el recipiente con vapores espesos”.² A pesar de que Cadet no tenía ni los medios ni el conocimiento para caracterizar estas sustancias que había sintetizado, con este olor a ajo, comenzó lentamente el camino de la humanidad en el desarrollo de la química organometálica.

Esta Tesis Doctoral se centra en la síntesis, estudio de propiedades, reactividad, química de coordinación y química supramolecular de una serie de moléculas organometálicas, concretamente en ligandos tripodales organometálicos basados en aluminio, antimonio y bismuto. Para contextualizar esta área, vamos a empezar describiendo los ligandos tripodales para después continuar con la importante familia de ligandos trispiridilo, donde se centra esta Tesis Doctoral.

3.1. Ligandos tripodales

El desarrollo de nuevas clases de ligandos es un reto fundamental al que se enfrenta la química moderna debido a sus numerosas aplicaciones en química de la coordinación, química organometálica, catálisis y química bioinorgánica.³ Dentro de la amplia variedad de

² D. Seyfert, *Organometallics* **2001**, *20*, 1488-1498.

³ (a) A. G. Walden, A. J. M. Miller, *Chem. Sci.* **2015**, *6*, 2405-2410; (b) H. Martínez-García, D. Morales, J. Pérez, M. Puerto, I. del Río, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 5821-5834; (c) T. Gneuß, M. J. Leitzl, L. H. Finger, N. Rau, H. Yersin, J. Sundermeyer, *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 8506-8520; (d) A. Maleckis, J. W. Kampf, M. S. Sanford, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 6618-6625, (e) N. M. Camasso, M. S. Sanford, *Science* **2015**, *347*, 1218-1220; (f) J. Güllow, G. Hörner, P. Strauch, A. Stritt, E. Irran, A. Grohmann, *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 7009-7023; (g) J. S. Derrick, M. Loipersberger, R. Chatterjee, D. A. Iovan, P. T. Smith, K. Chakarawet, J. Yano, J. R. Long, M. Head-Gordon, C. J. Chang, *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 20489-20501; (h) M. Kodera, K. Katayama, Y. Tachi, K. Kano, S. Hirota, S. Fujinami, M. Suzuki, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 11006-11007; (i) C. Y. Liu, X. R. Chen, H. X. Chen, Z. Niu, H. Hirao, P. Braunstein, J. P. Lang, *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 6690-6697; (j) M. K. Wojnar, D. W. Laorenza, R. D. Schaller, D. E. Freedman, *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 14826-14830; (k) S. Treiling, C. Wang, C. Förster, F. Reichenauer, J. Kalmbach, P.

ligandos dadores que existen en la actualidad, son especialmente interesantes los ligandos tripodales con simetría C_3 , los cuales han demostrado tener aplicaciones en catálisis homogénea, química de coordinación o reconocimiento quiral.⁴ Los ligandos tridentados que son capaces de ocupar tres posiciones de coordinación de manera facial, son conocidos como ligandos escorpionato. Estructuralmente, estos ligandos están compuestos por un átomo central, al que llamaremos átomo puente (**Figura 1**, “E”), el cuál une a tres sustituyentes con al menos un átomo dador cada uno de ellos (**Figura 1**, “D”). Estos ligandos tienen la capacidad de actuar como quelatos mediante la coordinación simultánea de sus tres grupos dadores. La capacidad de ocupar tres posiciones de coordinación de centros metálicos tanto tetraédricos como octaédricos proporciona gran control de la estereoquímica y de la estabilidad de los complejos (**Figura 1**).

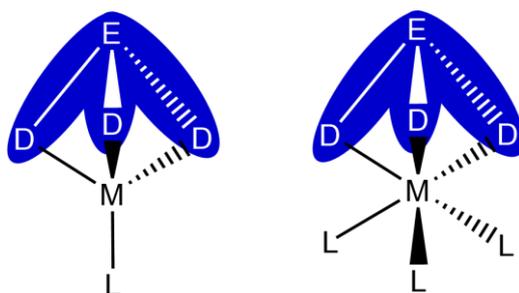


Figura 1. Representación de un ligando tripodal y de su coordinación facial ocupando tres posiciones de coordinación de un centro metálico tetraédrico y de uno octaédrico (E = átomo puente, D = átomo dador, L = ligando, M = metal).

Como consecuencia de sus múltiples aplicaciones, se ha invertido un considerable esfuerzo en desarrollar una amplia variedad de ligandos tripodales. En la **Figura 2** se muestran algunos ejemplos de ligandos tripodales tipo escorpionato con simetría C_3 con diferentes grupos dadores. Los ligandos tripodales formados por 3 heterociclos, con grupos nitrógeno dadores, unidos por un átomo puente tienen un papel muy importante debido a su fuerte afinidad por iones metálicos.⁵ Un buen ejemplo de ello son los ligandos aniónicos tris(pirazolil)borato, desarrollados por Trofimenko en los años 70 (**Figura 2**, arriba izquierda). Estos ligandos “escorpionato” son la familia más popular y estudiada de ligandos tripodales. Están constituidos por tres anillos de pirazol unidos por un átomo de boro y son extremadamente versátiles debido a que sus propiedades estéricas y electrónicas se pueden modificar fácilmente mediante la introducción de sustituyentes en los anillos de pirazol.⁶

Boden, J. P. Harris, L. M. Carrella, E. Rentschler, U. Resch-Genger, C. Reber, M. Seitz, M. Gerhards, K. Heinze, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 18075-18085.

⁴ M. Cernerud, H. Adolfsson, C. Moberg, *Tetrahedron: Asymmetry* **1997**, *8*, 2655-2662.

⁵ J. Reglinski, M. D. Spicer, *Coord. Chem. Rev.* **2015**, *297-298*, 181-207.

⁶ (a) S. Trofimenko, *Chem. Rev.* **1972**, *72*, 497-509; (b) S. Trofimenko, *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 943-980; (c) S. Trofimenko, in *Progress in Inorganic Chemistry*, eds. K. M. Kadish, S. J. Lippard, John Wiley & Sons, Ltd, **1986**, p. 435; (d) N. Kitajimaj, W. B. Tolman, in *Progress in Inorganic Chemistry*, ed. K. D. Karlin, John Wiley & Sons, Ltd, **1995**.

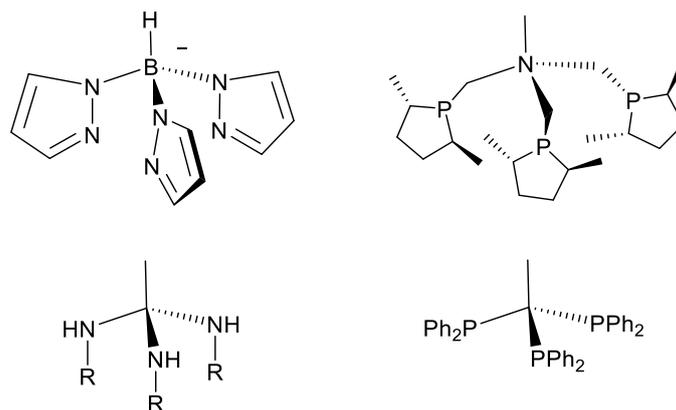


Figura 2. Ejemplos de ligandos tripodales con distintos átomos puentes y grupos dadores.

Los ligandos tris(pirazolil)borato presentan numerosas aplicaciones, como por ejemplo su papel como ligandos auxiliares en el área de la catálisis. Los complejos obtenidos por coordinación de estos ligandos a diversos metales de transición han sido ampliamente estudiados. Existen numerosos ejemplos de este tipo de complejos, algunos de ellos con aplicaciones en catálisis, como los derivados de metales del grupo 11 (Cu, Ag y Au) que se muestran a continuación.⁷ La **Figura 3** muestra algunos de estos ejemplos. El complejo de Cu(I) que se muestra en la **Figura 3a**, sustituido con grupos CH₃, tiene aplicaciones catalíticas en la formación de ciclopropanos, ciclopropenos y aziridinas.⁸ El complejo de Ag(I) mostrado en la **Figura 3b**, con sustituyentes CF₃, cataliza la reacción de Büchner (expansión de un anillo de 6 carbonos a un anillo de 7 carbonos). Por último, en la **Figura 3c** se puede observar un tris(pirazolil)borato sustituido con grupos CF₃ complejando un fragmento carbonilo de Au(I) aunque el potencial catalítico de los complejos tris(pirazolil)borato de oro aún no ha sido completamente desarrollado.⁹

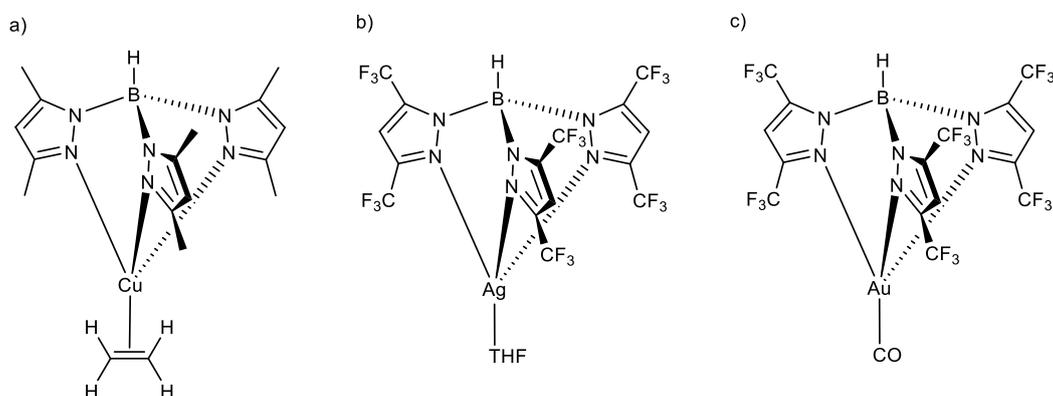


Figura 3. Ejemplos de coordinación de ligandos tris(pirazolil)borato.

Aunque menos estudiados que los ligandos tris(pirazolil)borato, los ligandos trispiridilo son una importante familia de ligandos tripodales con simetría C₃, como se describe en el siguiente apartado.

⁷ J. M. Muñoz-Molina, T. R. Belderrain, P. J. Pérez, *Coord. Chem. Rev.* **2019**, *390*, 171-189.

⁸ P. J. Pérez, M. Brookhart, J. L. Templeton, *Organometallics* **1993**, *12*, 261-262.

⁹ H. V. Rasika Dias, W. Jin, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 3687-3694.

3.2. Ligandos trispiridilo

En la piridina, el par solitario del nitrógeno se encuentra en un orbital sp^2 orientado hacia fuera del anillo y en el mismo plano que los enlaces σ , sin participar en la deslocalización electrónica y por lo tanto en la aromaticidad del anillo (**Figura 4a**). Por esta razón, la piridina actúa como σ -dador frente a centros metálicos. Además, los orbitales π^* antienlazantes pueden actuar como aceptores de la densidad electrónica del metal (**Figura 4b**). Estas propiedades hacen que la piridina sea un grupo ideal para la construcción de ligandos tripodales.

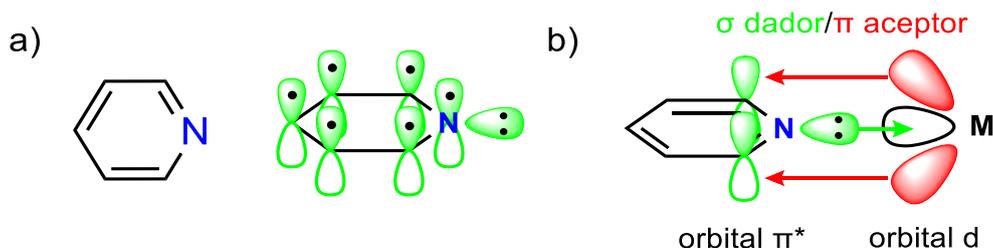


Figura 4. a) Densidad electrónica π y par solitario de la piridina. b) Potencial carácter σ -dador y π -aceptor de la piridina frente a metales de transición.

A diferencia de los ligandos análogos tris(pirazolil)borato (**Figura 2a**), los ligandos trispiridilo son generalmente neutros y están constituidos por tres anillos piridínicos unidos a un átomo puente. Uno de los mayores atractivos de los ligandos trispiridilo es que sus propiedades y reactividad pueden ser moduladas mediante estrategias sencillas que siguen siendo objeto de estudio y están en continuo desarrollo (**Figura 5**). Por ejemplo:

- El uso de distintos átomos puente de los grupos 13, 14 y 15 nos permite modular factores como la reactividad del ligando, el acceso a distintos estados de oxidación para el átomo puente o el perfil estérico del ligando (distancia E-C y ángulo C-E-C) (**Figura 5**, rojo). La incorporación de átomos pesados y metálicos (p. ej. Sn, Sb y Bi) no había sido explorada antes del inicio de esta Tesis Doctoral. La incorporación de antimonio y bismuto como átomo puente se explora en los **Artículos III** y **IV**.

- La presencia de distintos grupos R (o un par solitario) en el átomo puente brinda la posibilidad de modular las propiedades estéricas y electrónicas del ligando (por ejemplo, permitiendo variar la solubilidad o el modo de coordinación del ligando) (**Figura 5**, verde).

- La presencia de distintos sustituyentes en la piridina (R') podría utilizarse para modificar las propiedades y modo de coordinación del ligando, estrategia que no ha sido ampliamente utilizada en ligandos trispiridilo. Por ejemplo, la incorporación de grupos electroattractores (p. ej. CF_3) o electrodonadores (p. ej. Me) modifica el carácter dador de los átomos de nitrógeno de la piridina, como se explora en el **Artículo III** de esta Tesis Doctoral.

- La elección de la posición del átomo de nitrógeno en la piridina, afecta de forma crítica al vector de coordinación, así como a la flexibilidad conformacional de los ligandos. Así, los derivados tris(2-piridilo) favorecen la coordinación de forma facial y por lo tanto la formación de complejos quelato, mientras que los derivados tris(3-piridilo) y tris(4-piridilo), aún en incipiente desarrollo, favorecen la formación de estructuras

supramoleculares, como se explora en los **Artículos II, IV y V**. Los ligandos tris(4-piridilo) tienen una flexibilidad conformacional más reducida que los derivados tris(3-piridilo) ya que la rotación de las piridinas a través del enlace E-C no afecta a la posición del nitrógeno (**Figura 5**, azul). Los ligandos tris(2-piridilo), tris(3-piridilo) y tris(4-piridilo) serán descritos detalladamente en las siguientes secciones de la Introducción.

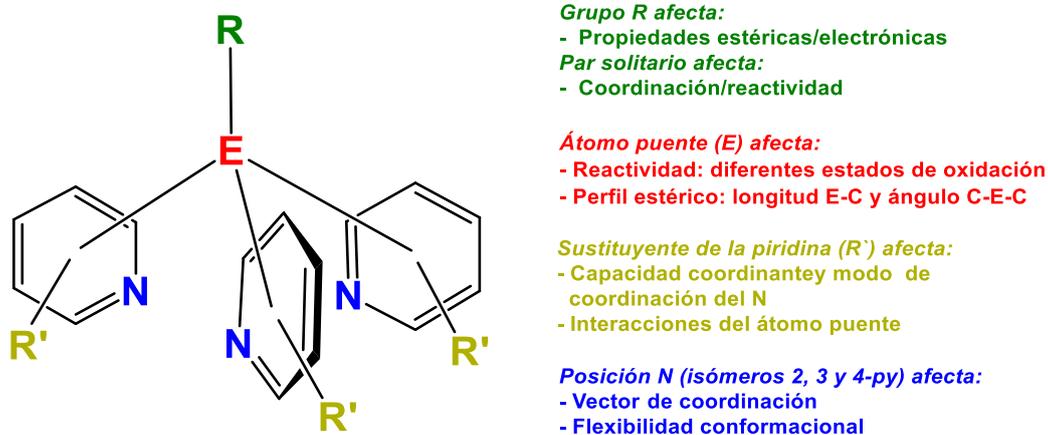


Figura 5. Estrategias para la modulación de las propiedades de los ligandos trispiridilo.

En esta introducción haremos un breve repaso sobre los trabajos más relevantes en el área, ejemplificando en particular cómo el cambio del átomo puente (E) o la posición del nitrógeno se han utilizado como herramientas esenciales en la modulación de la rica reactividad, química de coordinación y aplicaciones de esta familia de ligandos aún en desarrollo. Empezaremos por la familia más ampliamente estudiada, los ligandos tris(2-piridilo), que presentan similitudes con los ligandos tris(pirazolil)borato, como su capacidad de coordinación facial.

3.2.1. Ligandos tris(2-piridilo)

Los ligandos tris(2-piridilo) son aquellos en los que el átomo puente se encuentra en la posición 2 de la piridina siendo la familia de ligandos trispiridilo más ampliamente investigada. El estudio de los ligandos tris(2-piridilo) $[(E(2-py)_3, 2-py = 2\text{-piridil}]$ se ha centrado fundamentalmente en aquellos basados en átomos puente ligeros y no metálicos ($E = CR,^{10} COR, N,^{11} P, P=O,^{12}$ etc.) (Figura 6).

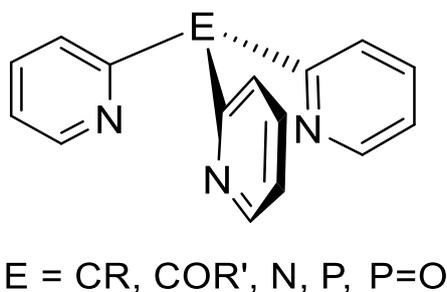


Figura 6. Ligandos tris(2-piridilo) con átomos puente clásicos.

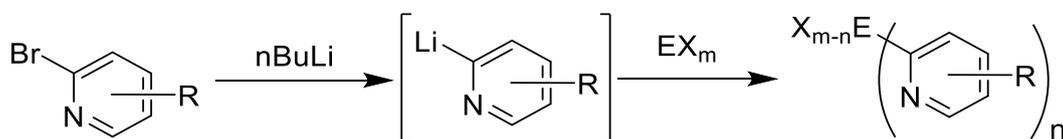
El cambio del átomo puente juega un papel fundamental en las propiedades y coordinación del ligando. Por ello, es de especial interés incorporar en los ligandos tris(2-piridilo) átomos puente (E) metálicos o semimetálicos de los grupos 13, 14 y 15. Esto permite acceder a ángulos de mordedura mayores, a ligandos aniónicos, variar el estado de oxidación del átomo puente, introducir química redox entre el átomo puente y el centro

¹⁰ (a) M. Kodera, K. Katayama, Y. Tachi, K. Kano, S. Hirota, S. Fujinami, M. Suzuki, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 11006-11007; (b) A. J. Canty, N. J. Minchin, P. C. Healy, A. H. White, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1982**, 1795-1802; (c) A. J. Canty, N. J. Minchin, L. M. Engelhardt, B. W. Skelton and A. H. White, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1986**, 645-650; (d) F. Richard Keene, P. J. Stephenson, M. R. Snow, E. R. T. Tiekink, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 2040-2045; (e) F. R. Keene, E. R. T. Tiekink, *Acta Crystallogr.* **1990**, *C46*, 1562-1563; (f) A. J. Canty, N. J. Minchin, B. W. Skelton, A. H. White, *Aust. J. Chem.* **1992**, *45*, 423-427; (g) F. W. Lee, M. C. W. Chan, K. K. Cheung, C. M. Che, *J. Organomet. Chem.* **1998**, *563*, 191-200; (h) P. A. Anderson, T. Astley, M. A. Hitchman, F. R. Keene, B. Moubaraki, K. S. Murray, B. W. Skelton, E. R. T. Tiekink, H. Toftlund, A. H. White, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 3505-3512; (i) A. J. Canty, B. W. Skelton, P. R. Traill, A. H. White, *Acta Cryst.* **2004**, *c60*, m305-m307.

¹¹(a) R. McWhinnie, G. C. Kulasingam, J. C. Draper, *J. Chem. Soc. A.* **1966**, 1199-1203; (b) E. S. Kucharski, W. R. McWhinnie and A. H. White, *Aust. J. Chem.* **1978**, *31*, 53-56; (c) P. A. Anderson, F. R. Keene, *Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials* **1993**, *206*, 275-278; (d) K. K. Mosny, S. R. De Gala, R. H. Crabtree, *Transition Met. Chem.* **1995**, *20*, 595-599; (e) W. Yang, H. Schmider, Q. Wu, Y. S. Zhang, S. Wang, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 2397-2404; (f) Y. Xie, X. Liu, J. Ni, H. Jiang, Q. Liu, *Appl. Organometal. Chem.* **2003**, *17*, 800; (g) Y. Xie, J. Ni, H. Jiang, Q. Liu, *J. Mol. Struct.* **2004**, *687*, 73-78.

¹² (a) T. Astley, H. Headlam, M. A. Hitchman, F. R. Keene, J. Pilbrow, H. Stratemeier, E. R. T. Tiekink, Y. C. Zhong, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1995**, 3809-3818; (b) K. W. Yang, Y. Q. Yin, Z. X. Huang, Y. H. Wang, *Polyhedron* **1996**, *15*, 79-81; (c) T. Astley, M. A. Hitchman, F. Richard Keene, E. R. T. Tiekink, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1996**, 1845-1851; (d) F. Pruchnik, M. Zuber, *Journal of Organometallic Chemistry* **1996**, *508*, 75-81; (e) K. R. Adam, P. A. Anderson, T. Astley, I. M. Atkinson, J. M. Charnock, C. D. Garner, J. M. Gulbis, T. W. Hambley, M. A. Hitchman, F. R. Keene, E. R. T. Tiekink, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1997**, 519-530; (f) R. Gregorzik, J. Wirbser, H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 1575-1581; (g) Y. U. N. Xie, Y. Yang, S. J. Rettig, B. R. James, *Can. J. Chem.* **1992**, *70*, 751-762; (h) P. Espinet, R. Hernando, G. Iturbe, F. Villafañe, A. G. Orpen, I. Pascual, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 1031-1038. (i) J. A. Casares, P. Espinet, J. M. Martín-Alvarez, G. Espino, M. Pérez-Manrique, F. Vattier, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 289-296.

metálico coordinado o el acceso a complejos heterobimetálicos de forma sencilla.¹³ La ruta sintética general para la obtención de estos compuestos consiste en la reacción de la correspondiente 2-bromo-piridina con $n\text{BuLi}$ y la posterior reacción con el correspondiente haluro de los grupos 13, 14 o 15 (p. ej. MeAlCl_2 , $n\text{BuSiCl}_3$, PCl_3) (**Esquema 1**). Como veremos a lo largo de la introducción, la ruta sintética a través de un organomagnesiano es también habitual.



Esquema 1. Ruta sintética general para la obtención de los ligandos tris(2-piridilo).

A lo largo de los siguientes apartados haremos un breve repaso de la incorporación de distintos elementos de los grupos 13, 14 y 15 como átomo puente en los compuestos tris(2-piridilo). Dicho recorrido se realizará en orden descendente para cada uno de los grupos (**Figura 7**).

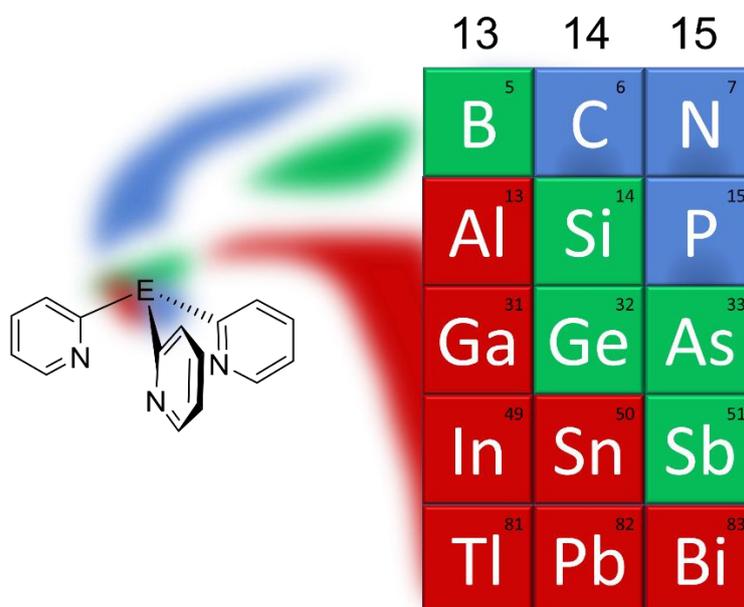


Figura 7. Representación “artística” de la incorporación de los elementos de los grupos 13, 14 y 15 como átomo puente en los compuestos trispíridilo.

¹³ A. J. Peel, J. E. Waters, A. J. Plajer, R. García-Rodríguez, D. S. Wright, in *Adv. Organomet. Chem.*, Academic Press Inc., **2021**, Vol. 75, pp. 193-244.

3.2.1.1. Grupo 13

5 B	6 C	7 N
13 Al	14 Si	15 P
31 Ga	32 Ge	33 As
49 In	50 Sn	51 Sb
81 Tl	82 Pb	83 Bi

La incorporación de elementos del grupo 13 permite la obtención de ligandos aniónicos tris(2-piridilo) del tipo $[RE(2-py)_3]^-$ en los que el átomo puente, en estado de oxidación III, consta de tres sustituyentes 2-piridilo y un cuarto sustituyente (R, p. ej. metilo, etilo, fenilo, etc.) (**Figura 8a**). Estos ligandos son inusuales en esta área por tener una carga negativa (en vez de ser neutros, como veremos más adelante para los ligandos basados en elementos de los grupos 14 y 15), lo que los hace conceptualmente más similares a los ligandos tris(pirazolil)borato (**Figura 8b**).

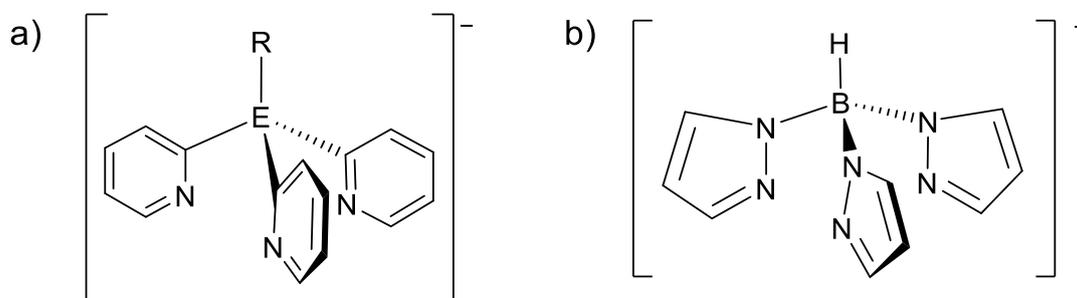


Figura 8. Ligandos tripodales aniónicos tris(2-piridilo) basados en elementos del grupo 13 (a) y ligando tris(pirazolil)borato (b).

El primer derivado basado en boro fue descrito en 2012 por Jäkle por reacción de $(^t\text{BuPh})\text{BBr}_2$ con el magnesiano de la piridina previamente aislado $[\text{Mg}_2(2\text{-py})_2\text{Cl}_2(\text{THF})_2]$. La obtención de este ligando no es trivial debido a la dificultad de su purificación, además, este ligando se aisló en su forma protonada (**Figura 9a**). A pesar de esto, el tratamiento con FeCl_2 en presencia de NEt_3 permitió la obtención del complejo tipo sándwich que se puede

observar en la **Figura 9b**.¹⁴ Posteriormente se ha demostrado la versatilidad de este tipo de ligandos para coordinarse facialmente a distintos centros metálicos (Mg^{2+} , Zn^{2+} , Ca^{2+}).¹⁵

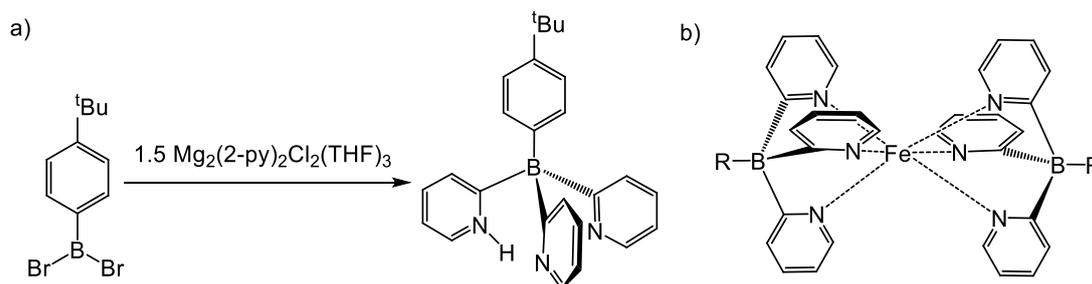


Figura 9. a) Síntesis del ligando tris(2-piridil)borato [$(^tBuPh)B(2-py)_2(H-2-py)$] b) Ejemplo de coordinación del ligando [$(R)B(2-py)_3$] frente a Fe^{2+} ($R = ^tBuPh$).

La diferente elección del correspondiente borano de partida ($RBBR_2$) permite la introducción de distintos sustituyentes en la posición para del arilo, abriendo la posibilidad de una posterior postfuncionalización. Por ejemplo, los complejos tipo sándwich $\{[(4-I-Ph)B(2-py)_3M]_2\}$ ($M = Fe$ o Ru) con un yodo en la posición para del fenilo pueden ser fácilmente postfuncionalizados mediante una reacción de acoplamiento carbono-carbono tipo Sonogashira, lo que permite la introducción de sustituyentes alquino (**Figura 10**).¹⁶

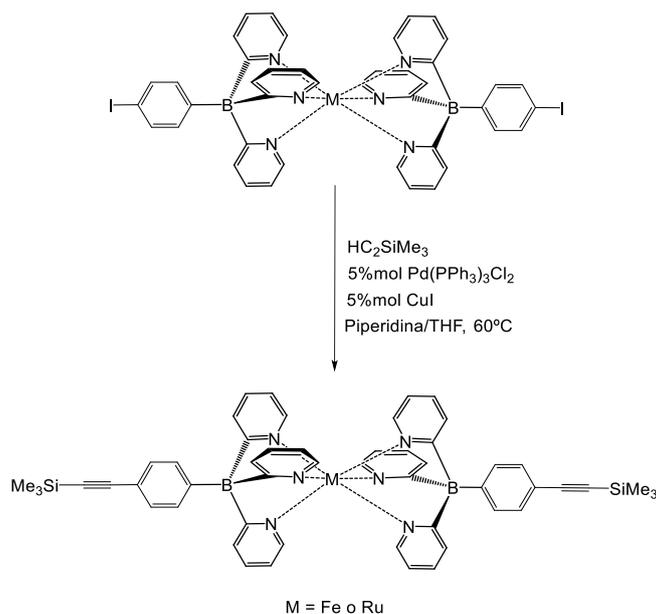


Figura 10. Postfuncionalización del complejo $\{M[(4-I-Ph)B(2-py)_3]_2\}$ mediante una reacción de acoplamiento C-C.

En posteriores trabajos se ha demostrado la utilidad de los ligandos $RB(2-py)_3$ trispiridilo como ligandos auxiliares en complejos con aplicaciones catalíticas. En la **Figura 11** podemos observar algunas de estas aplicaciones catalíticas. El complejo de magnesio que

¹⁴ C. Cui, R. A. Lalancette, F. Jäkle, *Chem. Commun.* **2012**, 48, 6930-6932.

¹⁵ J. Qian, R. J. Comito, *Inorg. Chem.* **2022**, 61, 10852-10862.

¹⁶ S. Y. Jeong, R. A. Lalancette, H. Lin, P. Lupinska, P. O. Shipman, A. John, J. B. Sheridan, F. Jäkle, *Inorg. Chem.* **2016**, 55, 3605-3615.

se muestra en la **Figura 11a** cataliza la reacción de apertura y polimerización de anillos como la del carbonato de trimetileno¹⁵ mientras que el complejo de vanadio en la **Figura 11b**, cataliza la polimerización de etileno.¹⁷

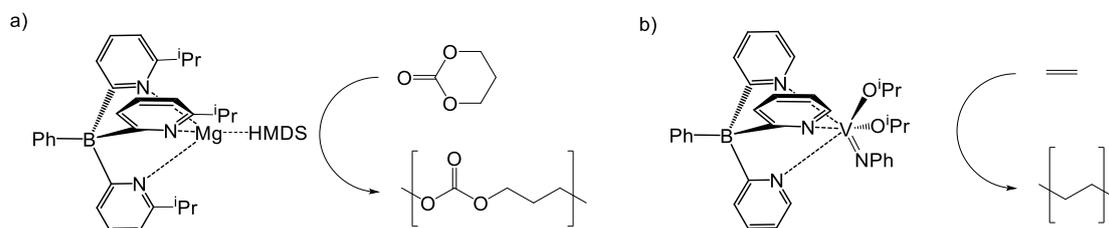


Figura 11. Ejemplos de reacciones con complejos de ligandos tris(2-piridil) borato como catalizadores.

El primer derivado tris(2-piridil)aluminato [MeAl(2-py)₃Li(THF)] fue desarrollado en 2004 por Wright por reacción de MeAlCl₂ con 2-Li-py.¹⁸ Desde entonces se ha sintetizado una amplia variedad de aluminatos con distintos sustituyentes (**Figura 12**). Estos ligandos exhiben una gran afinidad por cationes metálicos de metales de transición, representativos y lantánidos.¹⁹

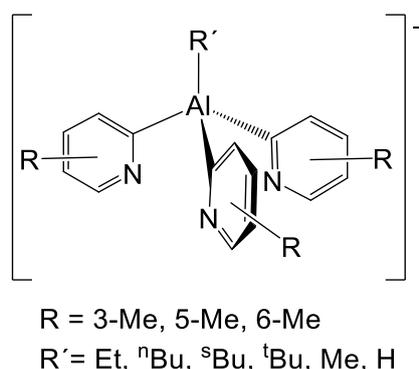


Figura 12. Ejemplos de ligandos aluminato tris(2-piridilo) con distintos sustituyentes.

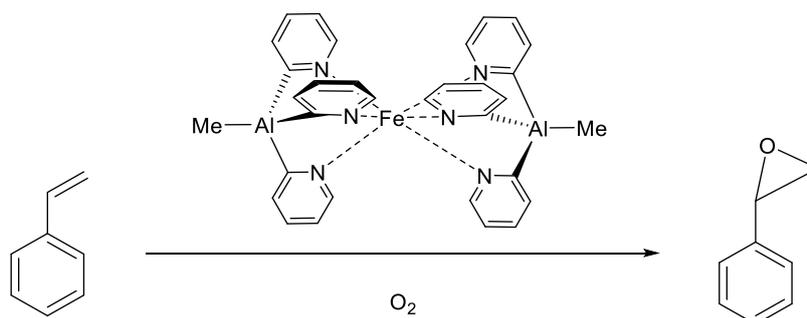
El anión [MeAl(2-py)₃]⁻ puede ser transferido desde la sal de partida de Li hacia otros centros metálicos. Por ejemplo, la reacción de este anión con las sales metálicas FeCl₂ o con MnCp₂ permite la obtención directa de los complejos tipo sándwich de {[MeAl(2-py)₃]₂M} (M = Fe²⁺, Mn²⁺). De particular interés es el complejo de hierro, que presenta actividad

¹⁷ J. Qian, R. J. Comito, *Organometallics* **2021**, *40*, 1817-1821.

¹⁸ F. García, A. D. Hopkins, R. A. Kowenicki, M. Mcpartlin, M. C. Rogers, D. S. Wright, *Organometallics* **2004**, *23*, 3884-3890.

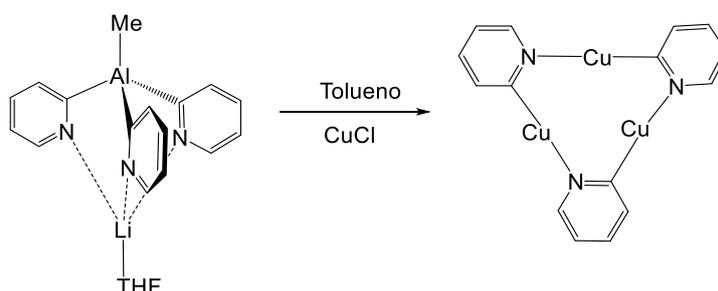
¹⁹ (a) T. H. Bullock, W. T. K. Chan, D. J. Eisler, M. Streib, D. S. Wright, *Dalton Trans.* **2009**, 1046-1054; (b) H. R. Simmonds, D. S. Wright, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 8617-8624; (c) R. García-Rodríguez, D. S. Wright, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 14949-14957; (d) R. García-Rodríguez, T. H. Bullock, M. McPartlin, D. S. Wright, *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 14045-14053; (e) R. García-Rodríguez, S. Kopf, D. S. Wright, *Dalton Trans.* **2018**, *47*, 2232-2239; (f) C. S. Alvarez, F. García, S. M. Humphrey, A. D. Hopkins, R. A. Kowenicki, M. McPartlin, R. A. Layfield, R. Raja, M. C. Rogers, A. D. Woods, D. S. Wright, *Chem. Commun.* **2005**, 198-200; (g) R. García-Rodríguez, S. Hanf, A. D. Bond, D. S. Wright, *Chem. Commun.* **2017**, *53*, 1225-1228; (h) R. García-Rodríguez, H. R. Simmonds, D. S. Wright, *Organometallics* **2014**, *33*, 7113-7117.

catalítica en la epoxidación selectiva de estireno en condiciones suaves y utilizando como oxidante tan sólo el oxígeno del aire, sin la necesidad de oxidantes externos (**Esquema 2**).^{19f}



Esquema 2. Epoxidación de estireno utilizando el complejo $\{[MeAl(2-py)_3]_2Fe\}$ como catalizador.

Los ligandos tris(2-piridil)aluminato son de especial interés no solo por sus aplicaciones catalíticas, además, la elevada polarización del enlace Al-C_{py} genera destacables propiedades y reactividad. Por ejemplo, el complejo $[MeAl(2-py)_3Li(THF)]$, además de ser estable a temperatura ambiente, actúa como agente de transferencia de grupos 2-py. Como se observa en su reacción con CuCl, el sustituyente 2-py es transferido del aluminio al cobre, dando lugar al trímero $[Cu(2-py)]_3$ (**Esquema 3**). Hay que destacar que la ruta más obvia para acceder a este compuesto, la reacción de 2-Li-py con CuCl, no fue exitosa, generando Cu⁰ como producto de descomposición.¹⁸



Esquema 3. Reacción de transferencia de piridina del complejo $[MeAl(2-py)_3Li(THF)]$ con CuCl.

De manera similar se encontró que la reacción de $[EtAl(6-Me-2-py)_3Li(THF)]$ con SnCl₂ da lugar al compuesto tipo “Janus-head” $(6-Me-2-py)_3Sn-Sn(6-Me-2-py)_3$ en el que las piridinas han sido transferidas del aluminio al estaño para dar lugar a una especie con un enlace Sn-Sn con 6 grupos 2-py.²⁰ Esta síntesis, que combina la transferencia de grupos 2-py y la oxidación del compuesto de Sn(II) de partida, ofrece, en una única etapa, una ruta alternativa evitando el uso de los compuestos tipo Sn₂X₆ que son inestables y difíciles de preparar, ilustrando nuevamente la utilidad de estos aluminatos como agentes de transferencia de grupos 2-py (**Figura 13**).

²⁰ R. García-Rodríguez, D. S. Wright, *Dalton Trans.* **2014**, 43, 14529-14532.

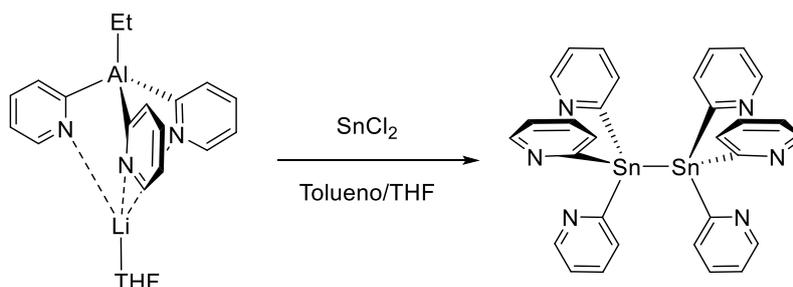
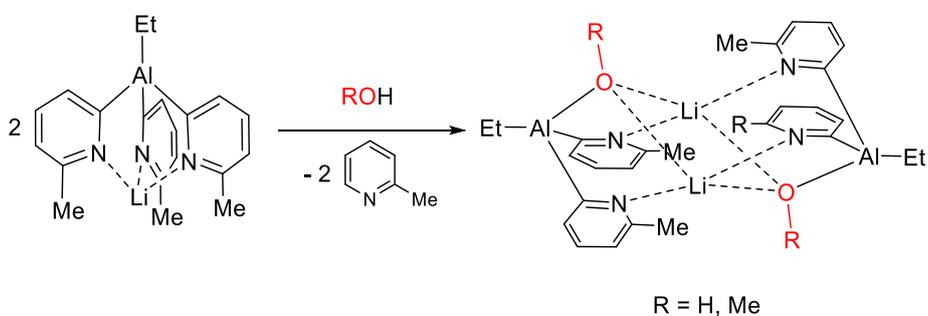
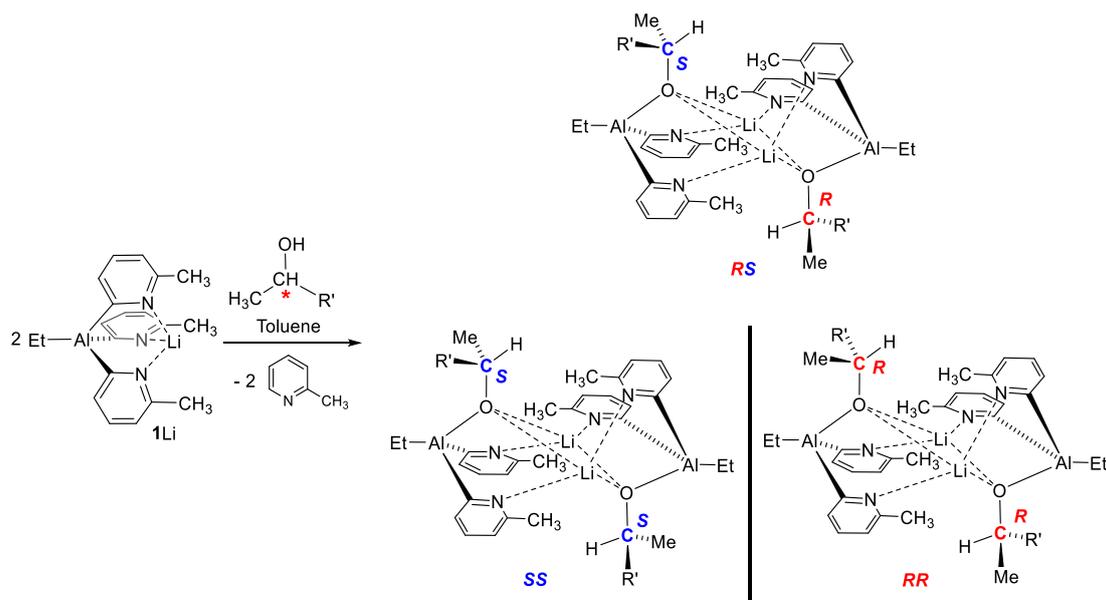


Figura 13. Síntesis del compuesto $(6\text{-Me-}2\text{-py})_3\text{Sn-Sn}(6\text{-Me-}2\text{-py})_3$.

Una de las características más interesantes de los ligandos tris(2-piridil)aluminato es que, a diferencia de los ligandos de boro, la mayor polaridad del enlace Al-C les permite actuar como bases fuertes. Esto se puede observar en la reacción del aluminato $[\text{EtAl}(6\text{-Me-py})_3]^-$ con agua o metanol, que permite el intercambio de forma selectiva y controlada de un grupo 2-py por grupos -OH y -OMe (**Esquema 4**).^{19c} Estas hidrólisis selectivas han permitido la utilización del aluminato $[\text{EtAl}(6\text{-Me-py})_3\text{Li}]$ como sensor de quiralidad. La reacción de $[\text{EtAl}(6\text{-Me-py})_3]^-$ con mezclas racémicas de los alcoholes $\text{R}'(\text{Me})\text{CH}(\text{OH})$ ($\text{R}'=\text{C}_2\text{H}_5$, C_6H_{13} y C_6H_5) da lugar a la formación de dos dímeros: homoquirales SS/RR y heteroquirales SR (**Esquema 5**), que presentan distintas señales de RMN de ^1H y ^7Li . Para mezclas racémicas hay una distribución 50:50 de los dos tipos de dímeros, sin embargo, si existe un exceso enantiomérico, éste puede ser determinado con precisión mediante RMN de ^1H y de ^7Li cuantificando la proporción de los dos tipos de dímeros y evitando el uso de agentes no quirales.^{19g}



Esquema 4. Reacción esquemática entre un derivado tris(2-piridil)aluminato y ROH ($\text{R} = \text{H}$ o Me).



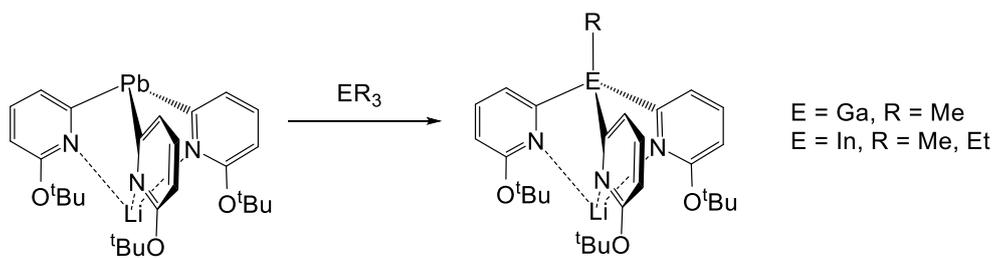
Esquema 5. Reacción del compuesto $[EtAl(6-Me-2-py)_3Li(THF)]$ con alcoholes quirales.

Pese al enorme potencial de la reacción de protonólisis arriba mencionada, esta no se ha explotado para la postfuncionalización de tris(2-piridil)aluminatos, estando limitada a la introducción de los grupos alcoxi anteriormente mencionados, derivados de alcoholes sencillos. En el **Capítulo I** de esta Tesis Doctoral, dedicado al estudio de compuestos tris(piridil)aluminato, veremos cómo esta estrategia puede ser utilizada para la incorporación de grupos alcoxi con funcionalidades 4-piridilo y 3-piridilo (**Artículo I**). Además, exploraremos cómo la incorporación de dos grupos alcoxi diferentes en el aluminato permite la introducción de quiralidad en el átomo de aluminio. En el **Artículo II**, exploraremos las propiedades y reactividad del ligando tris(3-piridil)aluminato $[EtAl(3-py)_3]$, los ligandos tris(3-piridilo) será introducidos en el apartado 3.2.2.

La síntesis del primer derivado tris(2-piridilo) de indio se llevó a cabo a través de la reacción de nBuInCl_2 con 2-Li-py para dar lugar al complejo de litio $[{}^nBuIn(2-py)_3Li(THF)]$, aunque con un bajo rendimiento (13%). La inestabilidad de este compuesto quedó reflejada en los intentos de coordinación frente a $FeBr_2$ o $MnCp_2$, que dieron como resultado la aparición de indio metálico. Sin embargo, se pudo aislar el complejo de coordinación frente a $[(C_7H_8)Mo(CO)_3]$. Los intentos realizados para obtener el derivado de Ga^{III} por una ruta sintética similar no fueron fructíferos.²¹ Pese a estas dificultades en la síntesis de los derivados más pesados del grupo 13, en 2019, Zeckert sintetizó los derivados $[RE(2-py-6-O^tBu)_3Li]$ ($E = Ga, In$) a través de la transferencia de los grupos 2-piridilo desde el derivado del grupo 14 $[Pb(2-py-6-O^tBu)_3Li]$ a Ga y a In , poniendo de manifiesto la importancia del átomo puente en el comportamiento de estos ligandos (**Esquema 6**).²² El derivado de talio es el único elemento que no ha sido utilizado como átomo puente de los grupos 13, 14 y 15 hasta la fecha, por lo que su química permanece inexplorada.

²¹ F. García, A. D. Hopkins, R. A. Kowenicki, M. McPartlin, M. C. Rogers, J. S. Silvia, D. S. Wright, *Organometallics* **2006**, *25*, 2561-2568.

²² K. Zeckert, D. Fuhrmann, *Inorg. Chem.* **2019**, *58*, 16736-16742.



Esquema 6. Síntesis de compuestos tris(2-piridilo) basados en galio e indio a partir del derivado de plomo.

3.2.1.2. Grupo 14

B ⁵	C ⁶	N ⁷
Al ¹³	Si ¹⁴	P ¹⁵
Ga ³¹	Ge ³²	As ³³
In ⁴⁹	Sn ⁵⁰	Sb ⁵¹
Tl ⁸¹	Pb ⁸²	Bi ⁸³

La incorporación de elementos del grupo 14, generalmente en estado de oxidación IV, en los ligandos tris(2-piridilo) nos permite la obtención de ligandos neutros del tipo RE(2-py)₃, en los que el átomo puente consta de tres sustituyentes 2-piridilo y un cuarto sustituyente R (p. ej. OH, Me, Ph, etc.) (**Figura 14a**). Sin embargo, como veremos a lo largo de este apartado, los elementos más pesados de este grupo ofrecen la posibilidad de tener acceso al estado de oxidación II para el átomo puente y por lo tanto a la formación de ligandos aniónicos del tipo [E(2-py)₃]⁻ (E = Sn, Pb) (**Figura 14b**).

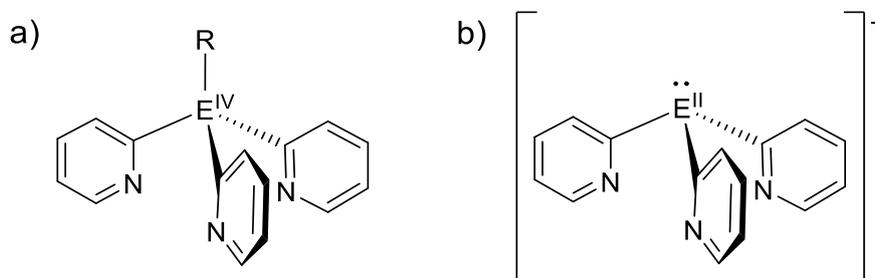


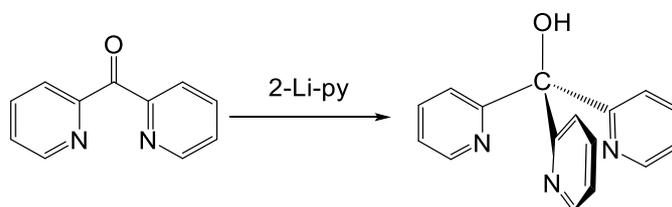
Figura 14. Ligandos tri(2-piridilo) basados en elementos del grupo 14 en estado de oxidación IV (a) y II (b).

El derivado tris(2-piridil)metanol fue desarrollado en 1951 por J. P. Wibaut mediante la reacción de bis(2-piridil)cetona con la 2-litio-py (**Esquema 7**).²³ Desde entonces se han preparado un gran número de derivados del tipo RC(2-py)₃ (R = H, Cl, OEt, OCOCH₃...), donde la introducción de distintos sustituyentes (R) en el átomo puente permite variar las propiedades del ligando: solubilidad, modo de coordinación o propiedades electrónicas.²⁴ La coordinación de este ligando ha sido desde entonces ampliamente

²³ J. P. Wibaut, A. P. de Jonge, H. G. P. van der Voort, P. P. H. L. Otto, *Recl. Des Trav. Chim. des Pays-Bas*, **1951**, *70*, 1054-1066.

²⁴ (a) A. J. Canty, N. Chaichit, B. M. Gatehouse, E. E. George, *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 4293-4300; (b) D.

estudiada, encontrándose ejemplos de coordinación frente a distintos centros metálicos como Fe^{2+} , Cu^+ o Hg^+ (**Figura 15a**)^{24a,25} y coordinación tipo sándwich (**Figura 15b**).²⁶



Esquema 7. Síntesis del derivado $\text{HOC}(2\text{-py})_3$.

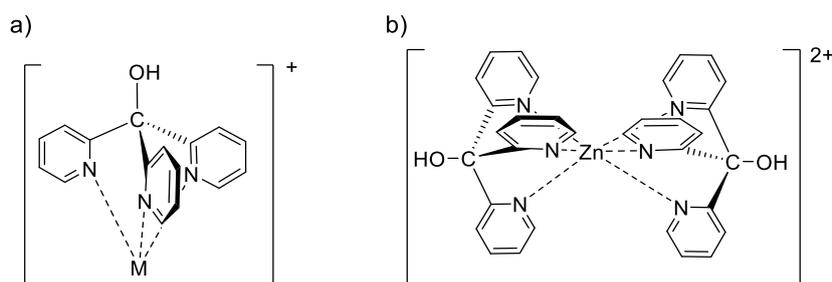


Figura 15. a) Coordinación del ligando $\text{HOC}(2\text{-py})_3$ frente a distintos metales ($M = \text{Cu}, \text{Hg}, \text{Fe}$)
b) Coordinación tipo sándwich frente a Zn^{II} .

A diferencia de los numerosos estudios realizados con ligandos del tipo $\text{RC}(2\text{-py})_3$, los análogos con elementos más pesados han sido mucho menos estudiados. A este respecto, la incorporación de átomos puente metálicos o semimetálicos posibilita la obtención de complejos heterobimetálicos mediante la coordinación a centros metálicos. El primer derivado de silicio caracterizado estructuralmente fue sintetizado por reacción de la 2-Li-py con el silano de partida MeSiCl_3 . El ligando de silicio se aisló como su haluro de litio [$\text{MeSi}(2\text{-py})_3(\text{LiX})$] ($X = \text{Cl}, \text{Br}$) limitando su uso en reacciones de coordinación.²⁷ Los rendimientos de estas reacciones se incrementan considerablemente cuando se introduce un metilo en la posición 6 del anillo de la piridina, como resultado, para el ligando $\text{PhSi}(6\text{-Me-}2\text{-py})_3$ se ha podido estudiar ampliamente su química de coordinación.²⁸

El uso de los elementos más pesados del grupo 14 ofrece la posibilidad de tener acceso a diferentes estados de oxidación (II y IV). El compuesto de estaño (II) [$\text{Sn}(5\text{-Me-}2\text{-py})_3\text{Li}(\text{THF})$] fue descrito por Zeckert en 2009, se obtuvo por reacción de $\text{Sn}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ con 2-Li-5-Me-py. La coordinación de este ligando ha sido estudiada frente a lantánidos

L. White, J. W. Faller, *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 3119-3122.

²⁵ (a) Y. Zhao, X. Wang, R. Kaneyama, K. Kodama, T. Hirose, *ChemistrySelect* **2020**, *5*, 4152-4159; (b) K. Anandababu, R. Ramasubramanian, H. Wadepohl, P. Comba, N. Johnee Britto, M. Jaccob, R. Mayilmurugan, *Chem. Eur. J.* **2019**, *25*, 9540-9547.

²⁶ E. S. Zvargulis, I. E. Buys, T. W. Hambley, *Polyhedron* **1995**, *14*, 2267-2273.

²⁷ F. García, A. D. Hopkins, S. M. Humphrey, M. McPartlin, M. C. Rogers, D. S. Wright, *Dalton Trans.* **2004**, 361-362.

²⁸ A. J. Plajer, A. L. Colebatch, M. Enders, Á. García-Romero, A. D. Bond, R. García-Rodríguez, D. S. Wright, *Dalton Trans.* **2018**, *47*, 7036-7043.

mostrando una inusual coordinación. Así la reacción con YbCp^*_2 da lugar al complejo tipo sándwich $\{[\text{Sn}(5\text{-Me-2-py})_3]_2\text{Yb}\}$ en el que se ha producido la sustitución de los fragmentos Cp^* tras la coordinación quelato de las piridinas al centro metálico (**Figura 16**, izquierda).²⁹ Sin embargo, la coordinación al complejo de Yb(III) YbCp^*_3 se produce a través del par solitario del Sn(II) dando lugar al complejo $[\text{Cp}^*_3\text{YbSn}(5\text{-Me-2-py})_3\text{Li}(\text{THF})]$ en el que los fragmentos Cp^* permanecen inalterados (**Figura 16**, derecha).³⁰

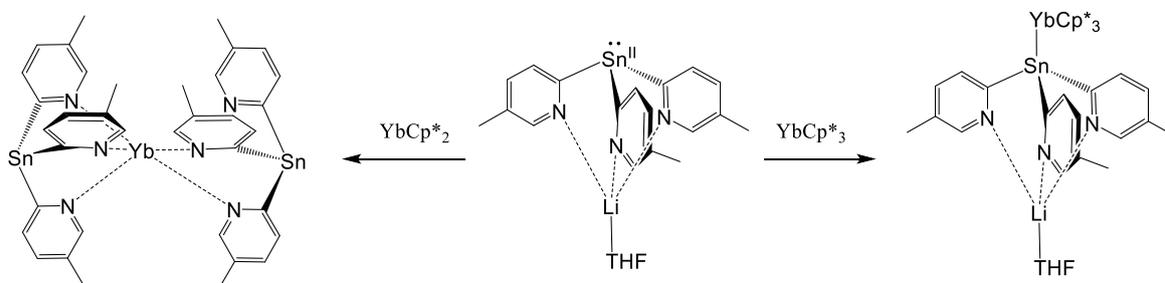


Figura 16. Complejos de coordinación del ligando $[\text{Sn}^{\text{II}}(5\text{-Me-2-py})_3\text{Li}(\text{THF})]$ frente a YbCp^*_2 y YbCp^*_3 .

La reacción de $\text{Sn}^{\text{II}}\text{Cp}_2$ con 2-Li-py conduce, inesperadamente, a la formación del derivado de Sn(IV) ${}^n\text{BuSn}^{\text{IV}}(2\text{-py})_3$. La reacción parece involucrar el desplazamiento de los Cp y la posterior adición oxidante de ${}^n\text{Bu-Br}$ generado durante la litiación (**Figura 17a**).³¹ Por el contrario, en el caso del análogo de plomo, debido al efecto del par inerte el estado de oxidación II es más accesible. Así, la reacción en las mismas condiciones que para el derivado de Sn utilizando PbCp_2 permite obtener el ligando de Pb^{II} $[\text{Pb}(2\text{-py})_3]^-$ (**Figura 17b**).³² La interesante reactividad del derivado de plomo $[\text{Pb}(6\text{-O}^t\text{Bu-2-py})_3\text{Li}]$ ha sido mencionada anteriormente, siendo capaz de actuar como agente transferente de 2-py frente a galio e indio, aportando una ruta alternativa para la síntesis de los correspondientes ligandos tris-piridilo (**Esquema 6**).

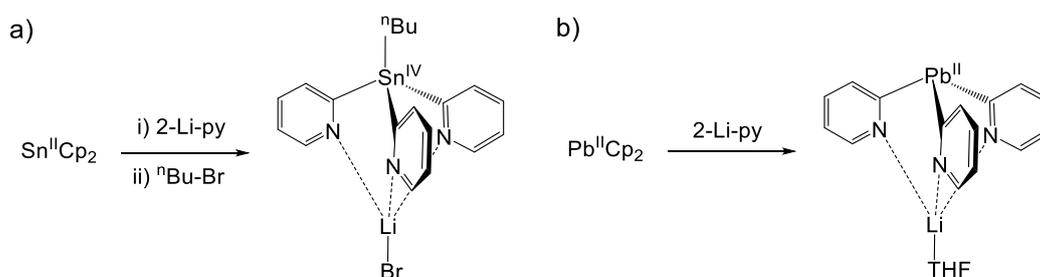


Figura 17. Síntesis de los ligandos tris(2-piridilo) de Sn^{IV} y de Pb^{II} .

²⁹ F. Reichart, M. Kischel, K. Zeckert, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 10018-10020.

³⁰ K. Zeckert, S. Zahn, B. Kirchner, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 2638-2640.

³¹ M. A. Beswick, C. J. Belle, M. K. Davies, M. A. Halcrow, P. R. Raithby, A. Steiner, D. S. Wright, *Chem. Commun.* **1996**, 2619-2620.

³² M. A. Beswick, M. K. Davies, P. R. Raithby, A. Steiner, D. S. Wright, *Organometallics* **1997**, *16*, 1109-1110.

3.2.1.3. Grupo 15

B ⁵	C ⁶	N ⁷
Al ¹³	Si ¹⁴	P ¹⁵
Ga ³¹	Ge ³²	As ³³
In ⁴⁹	Sn ⁵⁰	Sb ⁵¹
Tl ⁸¹	Pb ⁸²	Bi ⁸³

Por último, la incorporación de elementos del grupo 15 permite la obtención de ligandos neutros tris(2-piridilo) del tipo $E(2-py)_3$ en los que el átomo puente consta de tres sustituyentes 2-piridilo y un par solitario, pudiendo este último estar involucrado en química de coordinación. Recientemente se ha observado que el aumento de la acidez de Lewis del átomo puente al descender en el grupo 15 puede aprovecharse para posibilitar la interacción del ligando con aniones (véase la **Figura 18** y posterior discusión). Por ejemplo, mientras que los ligandos tris(2-piridil)fosfina, ampliamente utilizados, son capaces de coordinar centros metálicos a través del átomo puente de fósforo (comportándose como base de Lewis, **Figura 18**, izquierda), los ligandos tris(2-piridil)bismutina pueden interactuar con aniones a través del bismuto (al poder comportarse como ácidos de Lewis, **Figura 18**, derecha), como se discutirá en esta sección y en el **Artículo III**.

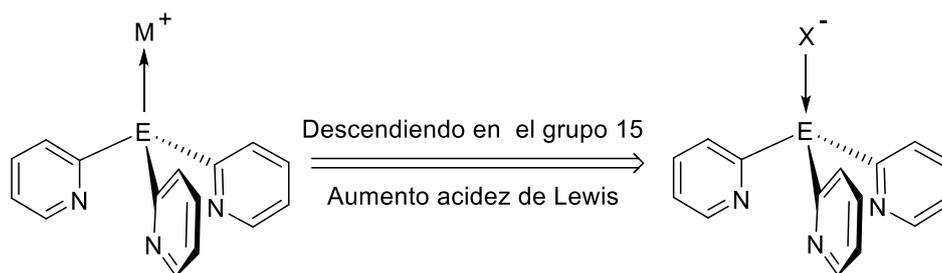
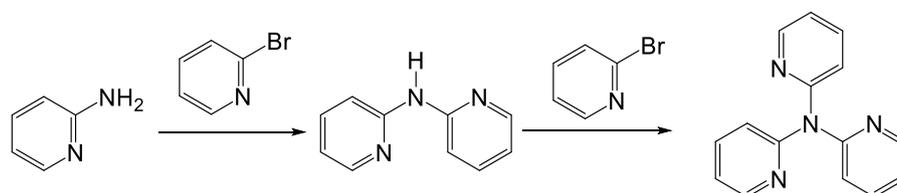


Figura 18. Aumento del carácter de ácido de Lewis del átomo puente (E) al bajar en el grupo 15.

El ligando tris(2-piridil)amina, $N(2-py)_3$, fue preparado por J. P. Wibaut y J. L. C. La Bastide en 1933.³³ La síntesis en dos etapas consiste en la condensación de 2-aminopiridina con una 2-halopiridina seguido de otra condensación con una segunda halopiridina (**Esquema 8**). Su química de coordinación también ha sido ampliamente estudiada, en la

³³ J. P. Wibaut, J. L. C. La Bastide, *Recl. Des Trav. Chim. des Pays-Bas* **1933**, 664, 493-498.

Figura 19a podemos observar varios ejemplos de complejos de coordinación tipo sándwich $\{[N(2\text{-py})_3]_2M\}^{2+}$ ($M = \text{Fe}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}$).³⁴ El ligando $N(2\text{-py})_3$ también ha demostrado su utilidad como ligando auxiliar, el complejo formado por la coordinación del ligando al carbonilo de Mn mostrado en la **Figura 19b** se ha utilizado como molécula fotoactiva liberadora de monóxido de carbono (photoCORMs).³⁵



Esquema 8. Síntesis en dos etapas del ligando $N(2\text{-py})_3$.

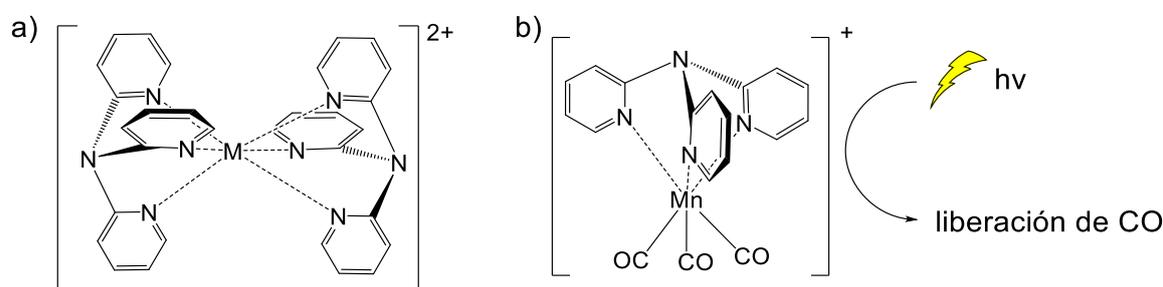


Figura 19. a) Complejos tipo sándwich $\{[N(2\text{-py})_3]_2M\}^{2+}$ ($M = \text{Fe}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}$). b) Complejo $\{[N(2\text{-py})_3]Mn(\text{CO})_3\}^+$.

Uno de los ligandos tris(2-piridilo) más estudiados es el derivado de fósforo $P(2\text{-py})_3$, junto con su óxido $O=P(2\text{-py})_3$.³⁶ Este ligando fue sintetizado por primera vez por W. C. Davies y F.G. Mann en 1944.³⁷ Los derivados de fósforo se caracterizan por su robustez y su mayor estabilidad frente al aire que los derivados basados en átomos puente más metálicos. Tanto los derivados de fósforo como de arsénico $E(2\text{-py})_3$ ($E = \text{P}, \text{As}$) se pueden obtener de forma análoga por reacción de la 2-Li-py con PCl_3 o AsCl_3 , respectivamente.^{3c}

Uno de los atractivos de los ligandos tris(2-piridil)fosfina es su capacidad de coordinar centros metálicos tanto por los nitrógenos piridínicos como por el átomo puente

³⁴ (a) E. S. Kucharski, W. R. McWhinnie and A. H. White, *Aust. J. Chem.* **1978**, *31*, 53-56; (b) E. S. Kucharski, W. R. McWhinnie, A. H. White, *Aust. J. Chem.* **1978**, *31*, 2647-2650; (c) S. Wang, W. He, W. Huang, *Acta Crystallogr. Sect. E Struct. Reports Online* **2011**, *67*, m78.

³⁵ M. A. Gonzalez, M. A. Yim, S. Cheng, A. Moyes, A. J. Hobbs, P. K. Mascharak, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 601-608.

³⁶ (a) A. V. Artem'ev, N. K. Gusarova, S. F. Malysheva, N. A. Belogorlova, O. N. Kazheva, G. G. Alexandrov, O. A. Dyachenko, B. A. Trofimov, *Mendeleev Commun.* **2015**, *25*, 196-198; (b) B. A. Trofimov, A. V. Artem'ev, S. F. Malysheva, N. K. Gusarova, N. A. Belogorlova, A. O. Korocheva, Y. V. Gatilov, V. I. Mamatyuk, *Tetrahedron Lett.* **2012**, *53*, 2424-2427; (c) A. V. Artem'ev, E. P. Doronina, M. I. Rakhmanova, A. O. Sutyrina, I. Y. Bagryanskaya, P. M. Tolstoy, A. L. Gushchin, A. S. Mazur, N. K. Gusarova, B. A. Trofimov, *New J. Chem.* **2016**, *40*, 10028-10040; (d) A. V. Artem'ev, N. K. Gusarova, S. F. Malysheva, O. N. Kazheva, G. G. Alexandrov, O. A. Dyachenko, B. A. Trofimov, *Mendeleev Commun.* **2012**, *22*, 294-296.

³⁷ W.C. Davies, F.G. Mann, *J. Chem. Soc.* **1944**, 276-283.

de fósforo, pudiendo coordinar centros metálicos combinando sus cuatro átomos dadores. En la **Figura 10a** se observa el complejo dinuclear $[(\text{MeCN})_3\text{Cu}\{\text{P}(6\text{-Me-2-py})_3\}\text{Cu}(\text{MeCN})]^{2+}$ en el que un átomo de cobre está coordinado a través de las tris piridinas y otro a través del átomo puente de fósforo. La sustitución en la posición 6 del anillo de la piridina permite variar las propiedades de coordinación de estos ligandos. El estudio de coordinación del ligando sin sustituir $\text{P}(2\text{-py})_3$ y del ligando sustituido con metilo en la posición 6 $\text{P}(6\text{-Me-2-py})_3$ frente a sales de Fe^{2+} reveló que mientras el ligando sin sustituir forma el complejo tipo sándwich $[\text{P}(2\text{-py})_3\text{Fe}]^{2+}$ (**Figura 20b**) el ligando sustituido forma complejos del tipo $[\text{P}(6\text{-Me-2-py})_3\text{FeX}_2]$ debido al impedimento estérico generado por los grupos metilo (**Figura 20c**).³⁸

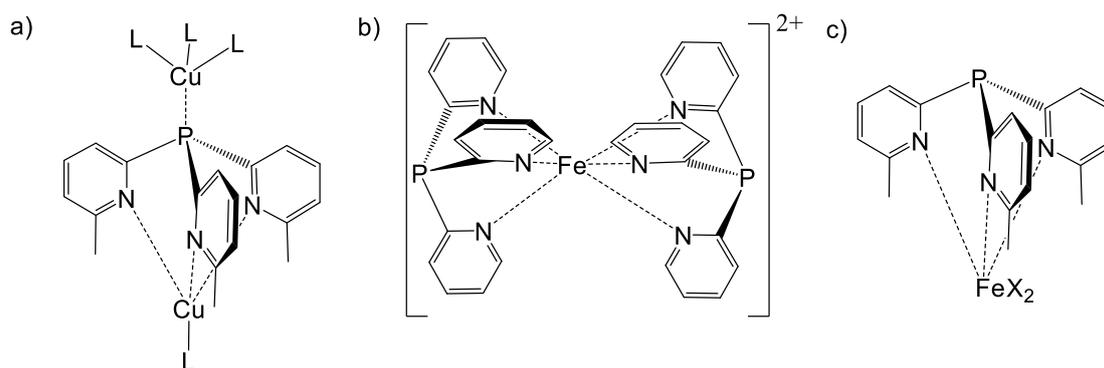
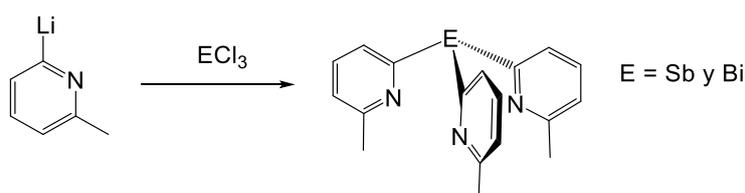


Figura 20. Ejemplos de coordinación de ligandos tris(2-piridil)fosfina. $L = \text{MeCN}$.

Mientras que la química de los ligandos tris(2-piridilo) más ligeros del grupo 15 ha sido ampliamente estudiada, desarrollando diversas aplicaciones, recientemente ha surgido un interés en los ligandos tris(2-piridilo) basados en los elementos más pesados, concretamente en Sb y Bi. La falta de un método sintético robusto impidió el estudio de sus propiedades y química de coordinación hasta 2018 cuando la reacción de la 2-Li-6-Me-py con BiCl_3 o SbCl_3 permitió la preparación de los ligandos $\text{E}(6\text{-Me-py})_3$ ($\text{E} = \text{Sb}$ y Bi) con buenos rendimientos (64-69%) (**Esquema 9**).³⁹



Esquema 9. Síntesis de los ligandos $\text{E}(6\text{-Me-2-py})_3$ ($\text{E} = \text{Sb}$ y Bi) a través de la reacción de 6-Me-2-Li-py con el correspondiente haluro metálico.

En este estudio reciente, posterior al inicio de esta Tesis Doctoral, la influencia electrónica del átomo puente se utilizó para variar la capacidad dadora de las piridinas y este efecto se pudo utilizar para modular la actividad catalítica del correspondiente

³⁸ S. Hanf, R. García-Rodríguez, A. D. Bond, E. Hey-Hawkins, D. S. Wright, *Dalton Trans.* **2016**, 45, 276-283.

³⁹ A. J. Plajer, A. L. Colebatch, F. J. Rizzuto, P. Pröhm, A. D. Bond, R. García-Rodríguez, D. S. Wright, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, 57, 6648-6652.

complejo de cobre en la aziridinación de alquenos, como se demostró a través de estudios catalíticos competitivos (**Figura 21**)

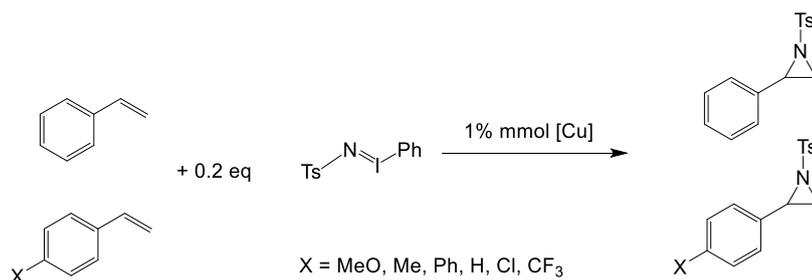


Figura 21. Estudio catalítico competitivo de aziridinación de una serie de alquenos en presencia de los catalizadores $[E(6\text{-Me-2-py})_3\text{Cu}(\text{MeCN})]\text{PF}_6$ ($E = \text{As, Sb y Bi}$).

Resulta sorprendente, teniendo en cuenta el amplio abanico de posibilidades que presentan los ligandos trispiridilo, que solo se haya llevado a cabo el estudio sistemático en profundidad de los ligandos tris(2-piridilo). En cambio, los derivados 3 y 4-piridilo apenas han sido investigados, como se discutirá en los siguientes epígrafes.

3.2.2. Ligandos tris(3-piridilo)

La incorporación de funcionalidad 3-piridilo en los compuestos trispiridilo permite un cambio en el modo de coordinación de estos ligandos respecto a los ligandos tris(2-piridilo). Mientras que para los ligandos tris(2-piridilo) está favorecida la coordinación facial a un centro metálico, dando lugar a ligandos quelato (**Figura 22**, izquierda), para los derivados tris(3-piridilo) se desfavorece la coordinación quelato a un único centro metálico, y se favorece la coordinación a varios centros metálicos, permitiendo el acceso a estructuras supramoleculares (**Figura 22**, derecha).

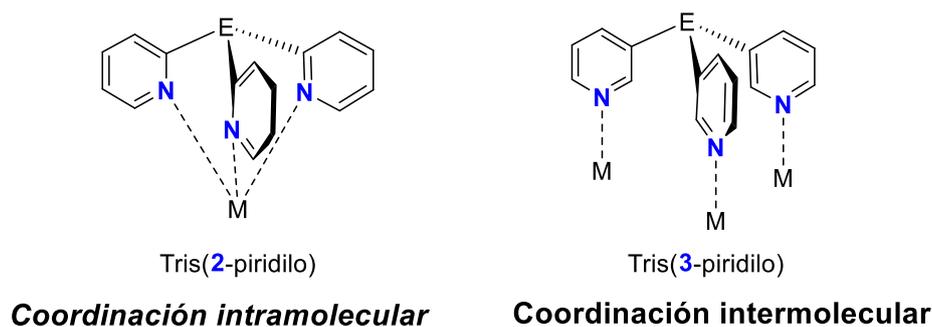
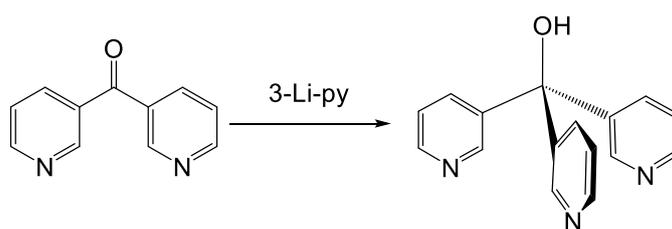


Figura 22. Modo de coordinación intramolecular de los derivados tris(2-piridilo) frente a la coordinación intermolecular para los derivados tris(3-piridilo).

Debido al reducido número de compuestos tris(3-piridilo) la distribución de este apartado no se hará en función del grupo de la tabla periódica al que pertenece el átomo puente, de hecho, solo se han descrito los derivados de carbono, silicio, estaño y fósforo: $\text{OHC}(3\text{-py})_3$, $\text{MeSi}(3\text{-py})_3$, $\text{PhSn}(3\text{-py})_3$ y $\text{P}(3\text{-py})_3$. El primer ejemplo de ligando tris(3-piridilo) fue publicado en 1958 por J. P. Wibaut, este ligando $\text{HOC}(3\text{-py})_3$ fue sintetizado de una manera análoga al 2-py, mediante la reacción de la di-3-piridilcetona con la 3-Li-py (**Esquema 10**).⁴⁰ A pesar de estar sintetizado desde hace más de 60 años, ni la estructura de rayos X del ligando ni su química de coordinación han sido descritos hasta la fecha.

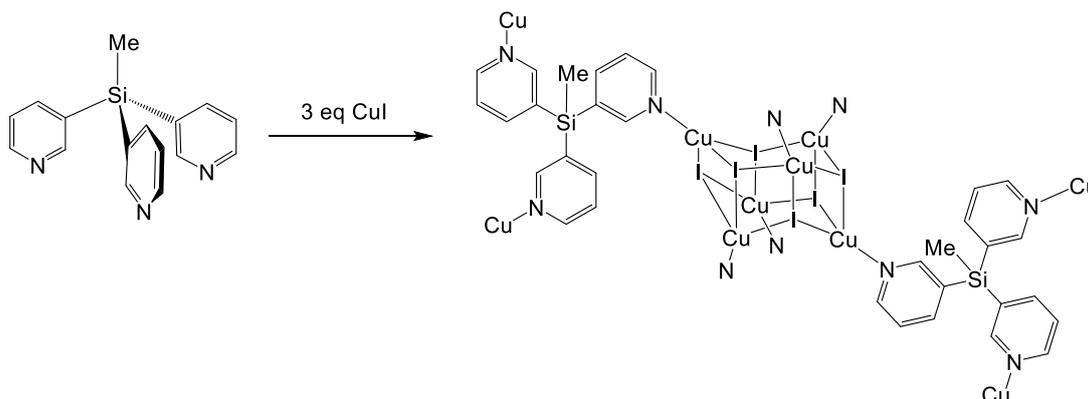


Esquema 10. Síntesis del derivado $\text{HOC}(3\text{-py})_3$.

Los ligandos tris(3-piridilo) derivados del silicio han tenido un creciente interés en los últimos años debido a sus aplicaciones en la preparación de materiales luminiscentes y en la formación de estructuras supramoleculares. En el año 2015, Boomishankar describió el primer ejemplo de tris(3-piridil)silano $\text{MeSi}(3\text{-py})_3$ y su posterior coordinación a CuI para

⁴⁰ J. P. Wibaut, P. P. H. L. Otto, *Recl. des Trav. Chim. des Pays-Bas* **1958**, 1048–1063.

formar estructuras poliméricas 2D tipo MOF, a través de fragmentos Cu_6I_6 , con interesante propiedades mecanocrómicas (**Esquema 11**).⁴¹



Esquema 11. Coordinación del ligando $\text{MeSi}(3\text{-py})_3$ frente a 3 equivalentes de CuI .

Posteriormente, en 2017 Boomishankar publicó la coordinación del ligando $\text{MeSi}(3\text{-py})_3$ a $\text{CoCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ para formar la jaula supramolecular $[\{\text{MeSi}(3\text{-py})_3\}_8\text{Co}_6\text{Cl}_6(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_6$ con aplicaciones en generación de H_2 a partir de H_2O . Esta jaula involucra seis moléculas de ligando y seis átomos de Co que presentan una coordinación octaédrica, siendo coordinados por cuatro piridinas, un cloro y una molécula de agua (**Figura 23**).⁴² Estos trabajos demuestran el enorme potencial de los compuestos tris(3-piridilo) en la formación de estructuras supramoleculares.

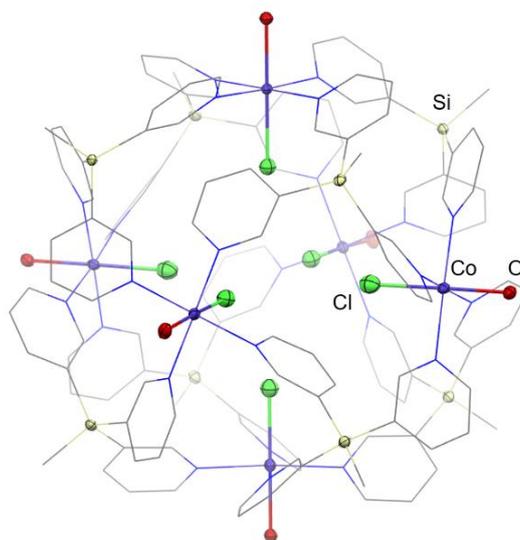
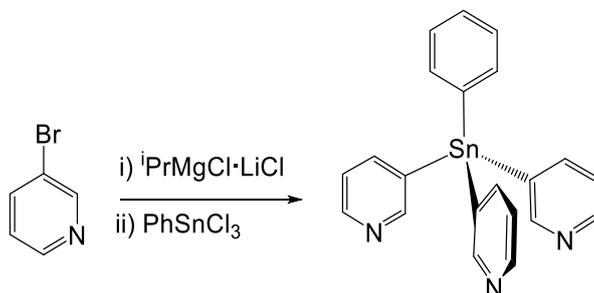


Figura 23. Estructura de rayos-X de la jaula supramolecular $[\{\text{MeSi}(3\text{-py})_3\}_8\text{Co}_6\text{Cl}_6(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_6$.

⁴¹ M. S. Deshmukh, A. Yadav, R. Pant, R. Boomishankar, *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 1337-1345.

⁴² M. S. Deshmukh, V. S. Mane, A. S. Kumbhar, R. Boomishankar, *Inorg. Chem.* **2017**, *56*, 13286-13292.

En un estudio reciente de Wright en colaboración con el grupo en el que se enmarca este trabajo, se preparó el ligando tris(3-piridilo) basado en Sn(IV) $\text{PhSn}(3\text{-py})_3$. Este ligando se sintetizó a través de un magnesiano y es estable (**Esquema 12**).⁴³



Esquema 12. Síntesis del ligando $\text{PhSn}(3\text{-py})_3$.

En dicho trabajo se exploró la química de coordinación de este ligando metálico frente a diversas sales metálicas de elementos de transición. El tipo de estructura obtenida por coordinación del ligando $\text{PhSn}(3\text{-py})_3$, no solo depende del centro metálico, sino también del contraión. Mientras que la coordinación a CoCl_2 y CuI da lugar a la formación de estructuras poliméricas 1D, la coordinación a AgPF_6 permite la obtención de una estructura bidimensional. Sin embargo, cabe destacar la formación de jaulas moleculares debido a la coordinación del ligando de Sn frente a $[\text{Cu}(\text{MeCN})_4]\text{PF}_6$ o $\text{Co}(\text{BF}_4)_2$. Especialmente relevante para el **Capítulo II** de la presente Tesis Doctoral es el compuesto obtenido por coordinación del ligando $\text{PhSn}(3\text{-py})_3$ a Cu^+ $[\text{PhSn}(3\text{-py})_3\text{Cu}(\text{L})_4][\text{PF}_6]_4$ ($\text{L} = \text{MeCN}$). Los estudios de rayos X muestran la formación de una jaula molecular a través de la coordinación de cuatro moléculas de ligando a cuatro centros metálicos, utilizando cada uno de ellos las tres piridinas (**Figura 24**). Uno de los aniones PF_6^- está encapsulado en el centro de la jaula, mientras que los otros tres restantes se sitúan fuera de la jaula. Estudios en disolución por RMN de ^1H - ^{19}F DOSY a baja temperatura demostraron que la estructura de cápsula también se mantiene en disolución.

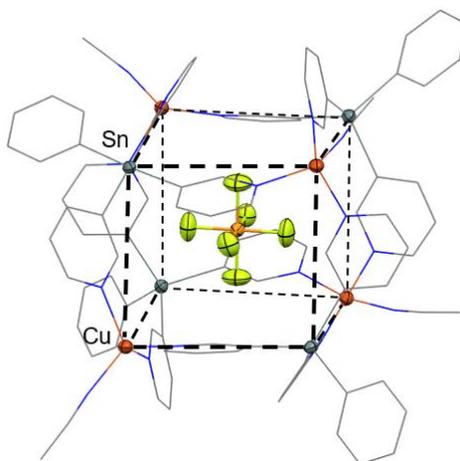
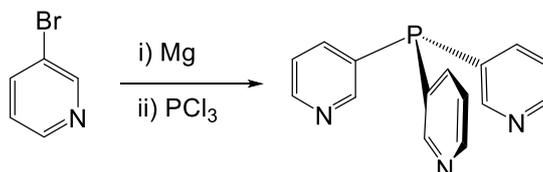


Figura 24. Estructura de rayos X del complejo $[\text{PhSn}(3\text{-py})_3\text{Cu}(\text{L})_4][\text{PF}_6]_4$ ($\text{L} = \text{MeCN}$).

⁴³ E. S. Yang, A. J. Plajer, Á. García-Romero, A. D. Bond, T. K. Ronson, C. M. Álvarez, R. García-Rodríguez, A. L. Colebatch, D. S. Wright, *Chem. Eur. J.* **2019**, *25*, 14003-14009.

Probablemente, el ligando tris(3-piridil)fosfina $P(3\text{-py})_3$ haya sido el más estudiado debido a sus aplicaciones en catálisis y en química supramolecular, algunas de las cuales se describen en el apartado siguiente. Hay varias rutas sintéticas para obtener este importante ligando, sin embargo, la ruta sintética con mejor rendimiento fue descrita en 2007 por Reek a través de un magnesiano (**Esquema 13**).⁴⁴



Esquema 13. Síntesis del ligando $P(3\text{-py})_3$.

En comparación con los elementos más ligeros del grupo 15 (N y P), apenas hay estudios que involucren la utilización de antimonio y bismuto en la formación de arquitecturas supramoleculares. En el **Artículo IV** de esta Tesis Doctoral, se estudia la utilidad de los ligandos $E(3\text{-py})_3$ ($E = \text{Sb}$ y Bi) como bloques de construcción en la formación de MOFs 3D y otras estructuras extendidas.

En el siguiente subapartado trataremos la formación de cápsulas supramoleculares con aplicaciones en catálisis mediante la coordinación del ligando $P(3\text{-py})_3$ frente a metaloporfirinas, esta área es de gran relevancia en el contexto del **Capítulo III (Artículo V)** de la presente Tesis Doctoral.

⁴⁴ A. M. Kluwer, I. Ahmad, J. N. H. Reek, *Tetrahedron Lett.* **2007**, *48*, 2999-3001.

3.2.2.1. Cápsulas supramoleculares basadas en el ligando P(3-py)₃

Pese a que las propiedades de coordinación del ligando P(3-py) apenas han sido estudiadas, la formación de cápsulas basadas en la coordinación del ligando P(3-py)₃ frente a metaloporfirinas (principalmente basadas en zinc) ha emergido recientemente como una manera de obtener metales de transición encapsulados para aplicaciones en catálisis. Esto es de gran importancia ya que el confinamiento dentro de la cavidad de una cápsula molecular puede conducir a una mayor reactividad del huésped o a una selectividad única de la reacción, o, por el contrario, a la estabilización de una molécula reactiva huésped.⁴⁵ En particular, desde la década de 1990, ha habido un creciente interés en la aplicación de cápsulas moleculares como nanoreactores para una variedad de reacciones químicas.⁴⁶ El microambiente dentro de las cápsulas, es decir, la forma, el tamaño y las propiedades químicas de la cavidad son fundamentales y, por lo tanto, se requiere un control estructural muy fino sobre la arquitectura de la cápsula para adaptar la cavidad a las interacciones específicas entre el huésped y el anfitrión. En este contexto, las cápsulas basadas en tris(3-piridil)fosfina han surgido como una forma novedosa de obtener catalizadores de metales de transición encapsulados.^{46e,46f,46g} La primera cápsula basada en la coordinación del ligando P(3-py)₃ frente ZnTPP (TPP = tetrafenilporfirina) fue descrita por Reek en 2001,⁴⁷ sin embargo, su estructura de rayos X no se publicó hasta el año 2013.⁴⁸ La estructura consiste en un ligando P(3-py)₃ que se coordina a tres unidades ZnTPP a través de las piridinas, de esta manera que el fósforo queda libre para la posterior coordinación del centro metálico activo en catálisis (**Figura 25**).

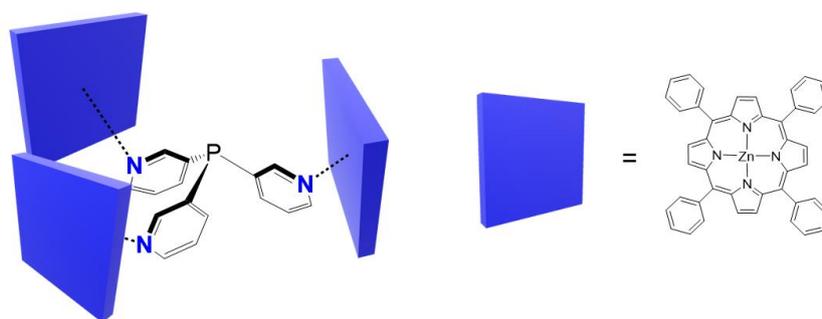


Figura 25. Primer ejemplo de cápsula del tipo $\{[P(3-py)_3] \cdot (ZnTPP)_3\}$.

⁴⁵ (a) H. Takezawa, M. Fujita, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2021**, *94*, 2351-2369; (b) H. Amouri, C. Desmaretz, J. Moussa, *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 2015-2041. (c) G. Lloyd, R. S. Forgan, *Reactivity in Confined Spaces*, Royal Society of Chemistry, U.K., **2021**.

⁴⁶ (a) E. P. W. N. M. Van Leeuwen, *Supramolecular Catalysis*, Wiley-VCH, Weinheim, **2008**; (b) D. Fiedler, D. H. Leung, R. G. Bergman, K. N. Raymond, *Acc. Chem. Res.* **2005**, *38*, 349-358; (c) T. S. Koblenz, J. Wassenaar, J. N. H. Reek, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 247-262; (d) Udo H. Brinker, J. L. Miesusset, Eds., *Molecular Encapsulation: Organic Reactions in Constrained Systems*, John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, **2010**; (e) L. J. Jongkind, X. Caumes, A. P. T. Hartendorp, J. N. H. Reek, *Acc. Chem. Res.* **2018**, *51*, 2115-2128; (f) S. H. A. M. Leenders, R. Gramage-Doria, B. De Bruin, J. N. H. Reek, *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 433-448; (g) J. N. H. Reek, S. Pullen, in *Supramolecular Catalysis: New Directions and Developments*, (Eds.: P. W. N. M van Leeuwen, M. Raynal), Wiley-VCH, Weinheim, Germany, **2002**, pp. 255-270.

⁴⁷ V. F. Slagt, J. N. H. Reek, P. C. J. Kamer, P. W. N. M. Van Leeuwen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 4271-4274.

⁴⁸ V. Bocokic, A. Kalkan, M. Lutz, A. L. Spek, D. T. Gryko and J. N. Reek, *Nat. Commun.* **2013**, *4*, 2670.

Estas cápsulas son de interés no sólo por los aspectos estéticos de sus estructuras supramoleculares, sino también por su capacidad de confinar catalizadores basados en Pd y Rh. El confinamiento de catalizadores de rodio, en particular, resulta en un aumento de la velocidad de reacción y en una selectividad sin precedentes en hidroformilaciones de alquenos terminales e internos (**Figura 26**).^{47,49} La unión de sustratos a los centros metálicos en estas cápsulas limita sus posibles vías de reacción, lo que conduce a una mayor regioselectividad que la de los catalizadores no encapsulados. Los estudios de cápsulas basadas en $P(3\text{-py})_3$ con diversas porfirinas de Zn(II) sustituidas han demostrado que las pequeñas distorsiones en la forma de la cápsula tienen un impacto crítico en la selectividad.^{48,49a,50}

A pesar del gran número de cápsulas que se han descrito a lo largo de los años y de los esfuerzos realizados para el diseño y el control de estos atractivos sistemas, el uso de elementos pesados del bloque p como medio para lograr un control estructural fino es sorprendentemente muy limitado. La formación de cápsulas moleculares utilizando los derivados tris(3-piridilo) más pesados del grupo 15 (antimonio y bismuto), así como el impacto del átomo puente en la estructura supramolecular es el objeto de estudio del **Capítulo III (Artículo V)** de esta Tesis Doctoral.

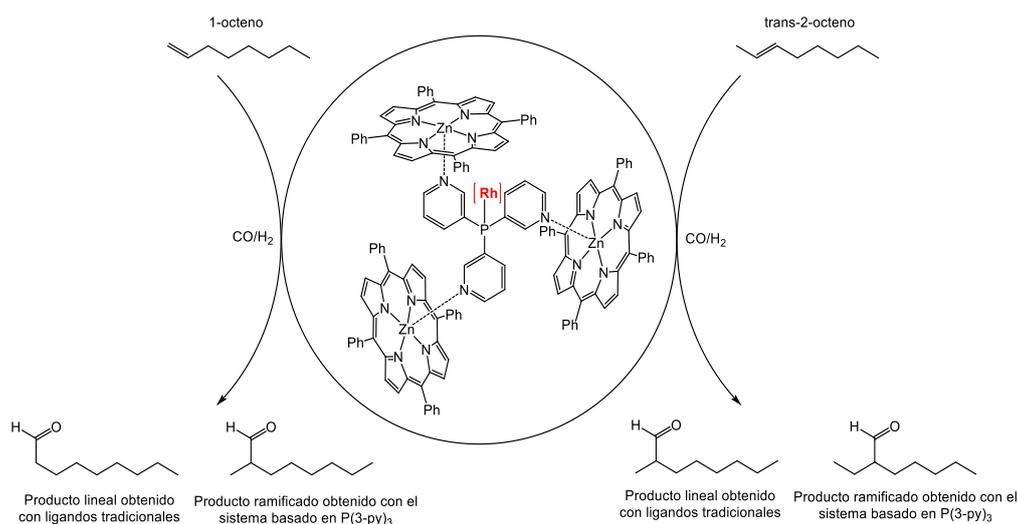


Figura 26. Selectividad inusual obtenida en reacciones de hidroformilación catalizadas por el complejo de Rh de la cápsula $\{[P(3\text{-py})_3]_3\cdot[ZnTPP]_3\}$.

⁴⁹ (a) M. Kuil, T. Soltner, P. W. N. M. Van Leeuwen, J. N. H. Reek, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 11344-11345; (b) V. F. Slagt, P. C. J. Kamer, P. W. N. M. Van Leeuwen, J. N. H. Reek, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 1526-1536; (c) I. Jacobs, A. C. T. Van Duin, A. W. Kleij, M. Kuil, D. M. Tooke, A. L. Spek, J. N. H. Reek, *Catal. Sci. Technol.* **2013**, *3*, 1955-1963; (d) T. Besset, D. W. Norman, J. N. H. Reek, *Adv. Synth. Catal.* **2013**, *355*, 348-352.

⁵⁰ (a) L. J. Jongkind, J. N. H. Reek, *Chem. Asian J.* **2020**, *15*, 867-875 (b) L. J. Jongkind, J. Elemans, J. N. H. Reek, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 2696-2699.

3.2.3. Ligandos tris(4-piridilo)

A pesar de lo que los ligandos tris(4-piridilo) quedan al margen del estudio de esta Tesis Doctoral, es importante destacar los trabajos más relevantes en el área. Al igual que sus análogos tris(3-piridilo), estos ligandos permiten el acceso a química supramolecular, aunque presentan diferencias fundamentales. Mientras que la rotación de las piridinas a través del enlace E-C afecta a la posición del nitrógeno en los derivados 3-py (**Figura 27**, izquierda), en los derivados 4-py la posición del nitrógeno permanece inalterada frente a la rotación del enlace E-C (**Figura 27**, derecha). Como consecuencia, los ligandos tris(3-piridilo) poseen una mayor flexibilidad conformacional, lo que entrópicamente favorece la formación de “pequeños” agregados mediante la formación de complejos de coordinación, en contraste con los ligandos tris(4-piridilo) que poseen una mayor rigidez conformacional.⁴³

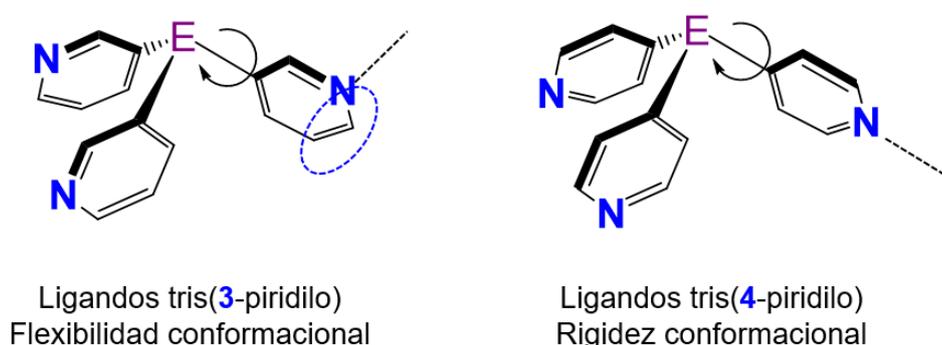


Figura 27. Cambio en la posición del nitrógeno frente a la rotación del enlace E-C para los derivados tris(3-piridilo) y tris(4-piridilo), respectivamente.

Al igual que los ligandos tris(3-piridilo), los estudios de los ligandos tris(4-piridilo) han estado principalmente limitados a los derivados de átomos puente ligeros $\text{HOC}(4\text{-py})_3$,⁵¹ $\text{N}(4\text{-py})_3$,⁵² y $\text{P}(4\text{-py})_3$,⁵³ representados en la **Figura 28**.

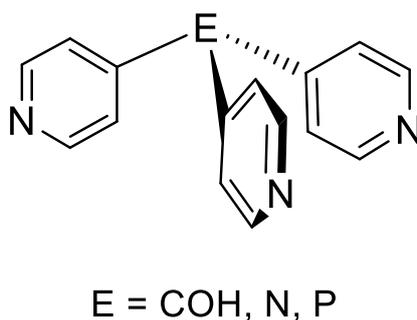


Figura 28. Ligandos del tipo $E(4\text{-py})_3$.

⁵¹ (a) B. Olenyuk, M. D. Levin, J. A. Whiteford, J. E. Shield, P. J. Stang, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 10434-10435; (b) C. J. Kuehl, Y. K. Kryshchenko, U. Radhakrishnan, S. Russell Seidel, S. D. Huang, P. J. Stang, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2002**, *99*, 4932-4936.

⁵² C. Miao, T-E. Su, *Inorg. Chem. Commun.* **2020**, *112*, 107733-107738.

⁵³ L. Dubován, A. Pöllnitz, C. Silvestru, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2016**, *2016*, 1521-1527.

Un ejemplo de arquitectura supramolecular basada en los ligandos tris(4-piridilo) es la cápsula formada por el autoensamblaje del derivado $\text{OHC}(4\text{-py})_3$ frente al fragmento 1,8-bis(trans-Pt(PEt_3) $_2$ (NO_3))antraceno descrito por Stang. El análisis por difracción de rayos X reveló la presencia de un anión NO_3^- encapsulado en el interior de la estructura, demostrando la capacidad de los ligandos tris(4-piridilo) de actuar como “linkers” en la formación de cápsulas supramoleculares (**Figura 29**).^{51b}

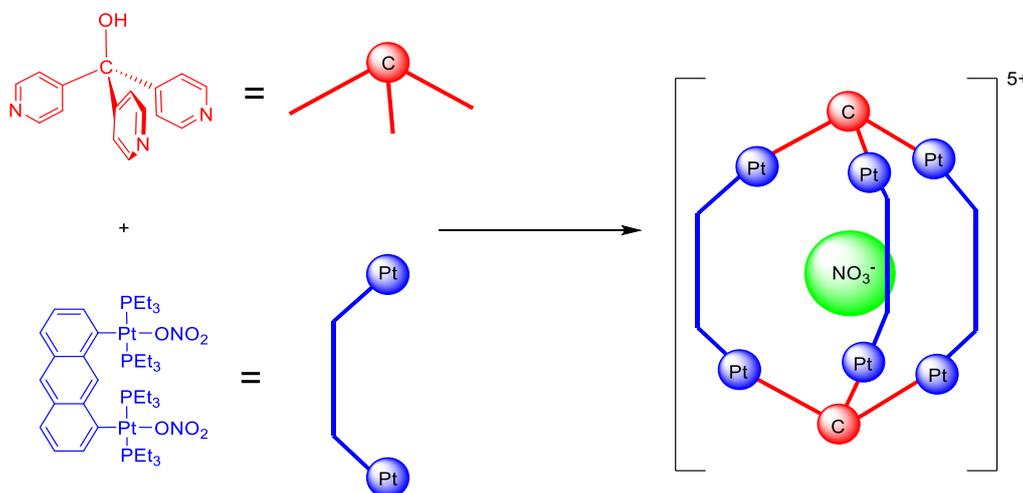


Figura 29. Reacción de autoensamblaje del ligando $\text{OHC}(4\text{-py})_3$.

En 2021, se describieron los derivados de Sb y Bi y su coordinación frente a sales de Ag(I).⁵⁴ Una de las principales conclusiones de este trabajo es la posibilidad de controlar el modo de coordinación a medida que bajamos en el grupo 15. Se observa una geometría plana y coordinación N,N,N- para el ligando $\text{N}(4\text{-py})_3$ (**Figura 30a**), en contraste con la geometría tetraédrica para los elementos más pesados, siendo el modo de coordinación N,N,N/E para el ligando $\text{Sb}(4\text{-py})_3$ y N,N,N para el ligando $\text{Bi}(4\text{-py})_3$ (**Figura 30b y c**). Estos resultados reflejan el efecto de la disminución de la mezcla de orbitales s-p y la basicidad de Lewis del átomo puente a medida que bajamos en el grupo 15.

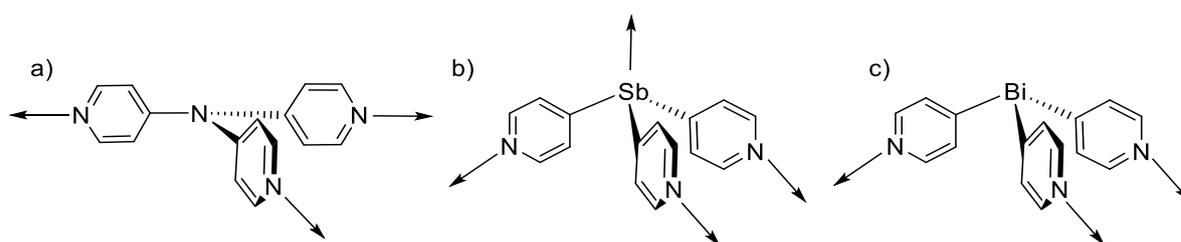


Figura 30. Geometría y modos de coordinación para los ligandos (a) $\text{N}(4\text{-py})_3$, (b) $\text{Sb}(4\text{-py})_3$ y (c) $\text{Bi}(4\text{-py})_3$.

El potencial de estos sistemas para la formación de cápsulas supramoleculares se puede observar en el trabajo de Reek de 2005 en el que la coordinación del ligando $\text{P}(4\text{-py})_3$

⁵⁴ J. E. Waters, G. Berger, A. J. Peel, R. García-Rodríguez, A. D. Bond, D. S. Wright, *Chem. Eur. J.* **2021**, *27*, 12036-12040.

frente a ZnTPP da lugar a la inusual estructura que se muestra en la **Figura 31**, en la que una ZnTPP hexacoordinada y dos ZnTPP pentacoordinadas coexisten en estado sólido.⁵⁵

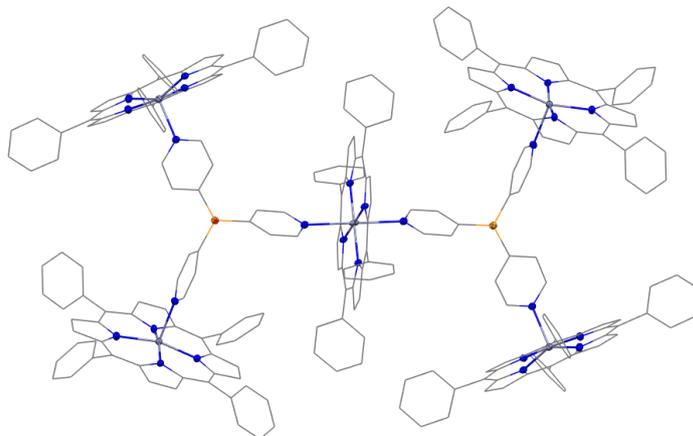


Figura 31. Estructura supramolecular $\{[P(4-py)_3]_2 \cdot (ZnTPP)_3\}$.

⁵⁵ A. W. Kleij, M. Kuil, D. M. Tooke, A. L. Spek, J. N. H. Reek, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 7696-7698.

4. Objetivos/Objectives

Objetivos

A pesar de los grandes avances en la química de los ligandos trispiridilo todavía queda mucho por explorar en esta área. Los ligandos tris(2-piridilo) con átomos puente metálicos o semimetálicos son una innovación relativamente reciente y su rica química y reactividad ofrece un sinnúmero de posibilidades como hemos visto a lo largo de la Introducción. Por ejemplo, la postfuncionalización de los ligandos trispiridilo basados en aluminio mediante la reacción con alcoholes podría posibilitar la introducción de una amplia gama de grupos funcionales en forma de alcóxido en el átomo de aluminio para dotar al ligando de nuevas propiedades, lo que permitiría la obtención de estructuras más complejas, dando lugar al desarrollo de una nueva generación de piridil aluminatos.

La incorporación de los átomos más pesados del bloque p como átomo puente, permite introducir el potencial para un cambio del modo de coordinación, así como reactividad adicional. Por ejemplo, la incorporación de bismuto como átomo puente podría permitir la interacción del ligando con aniones debido a su acidez de Lewis. Pese a ello, como se ha visto en la Introducción, la química de los ligandos tris(2-piridil)bismutina permanece prácticamente inexplorada.

Más inexplorada permanece aún la familia de ligandos tris(3-piridilo), pese a su potencial en química supramolecular. La introducción de átomos metálicos como átomo puente en la familia de ligandos tris(3-piridilo) ofrecería la posibilidad de variar el perfil geométrico del ligando y su ángulo de mordedura, así como el modo de coordinación y la reactividad a través del átomo puente.

En este contexto se establecieron unos objetivos generales al inicio de esta Tesis Doctoral, cuyo desarrollo dio lugar a objetivos con carácter más específico.

4.1. Objetivos generales

Desarrollar una metodología sintética para la preparación de nuevos sistemas trispiridilo metálicos o semimetálicos, concretamente derivados de Al, Sb y Bi, y estudiar sus propiedades y reactividad, así como sus posibles aplicaciones como bloques de construcción en química supramolecular.

4.2. Objetivos específicos

- Estudiar la postfuncionalización de tris(2-piridil) aluminatos con grupos alcoxi para la obtención de estructuras supramoleculares o quirales.
- Sintetizar un ligando tris(3-piridil)aluminato y estudiar la influencia de la cooperatividad Li/Al en la reactividad.
- Estudiar la coordinación y la reactividad no inocente de los ligandos tris(2-piridilo) derivados de bismuto, así como evaluar la posibilidad del ligando para coordinar aniones y cationes simultáneamente.

Objetivos

- Estudiar las posibilidades de los ligandos tris(3-piridilo) de antimonio y bismuto como bloques de construcción en química supramolecular y evaluar el efecto del átomo puente en la estructura final.
- Desarrollar una metodología para la formación y el diseño de cápsulas supramoleculares basadas en la coordinación de los ligandos tris(3-piridilo) de antimonio y bismuto a metaloporfirinas así como el estudio de sus propiedades.

Objectives

Despite major advances in the chemistry of tris-pyridyl ligands, there is still much to explore in this area. Tris(2-pyridyl) ligands with metallic or semi-metallic bridgehead atoms are a relatively recent innovation, and their rich chemistry and reactivity offers endless possibilities, as discussed in the Introduction. For example, the post-functionalization of tris(pyridyl)aluminates by reaction with alcohols may offer the possibility of incorporating a wide range of functional groups in the form of alkoxides on the aluminium atom to endow the ligand with new properties, which would allow more complex structures to be obtained, leading to the development of a new generation of pyridyl aluminates.

The incorporation of the heavier p-block atoms as bridgehead atoms introduces the potential for a change in the coordination mode, as well as additional reactivity. For instance, the incorporation of bismuth as a bridgehead atom could allow interaction of the ligand with anions due to its Lewis acidity. Despite this, as discussed in the Introduction, the chemistry of tris(2-pyridyl)bismuthine ligands remains unexplored.

The tris(3-pyridyl) ligand family remains even more unexplored despite its potential in supramolecular chemistry. The introduction of metals as bridgehead atoms in tris(3-pyridyl) ligands would offer the possibility of varying the geometric profile of the ligands and their bite angle, as well as their coordination mode and reactivity through the bridgehead atom.

In this context, some general objectives were established at the beginning of this doctoral thesis, whose development gave rise to more specific objectives.

4.1 General objectives

To develop a synthetic methodology for the preparation of new metallic or semi-metallic trispyridyl systems, specifically, Al-, Sb- and Bi-derivatives, and to study their properties and reactivity, as well as their possible applications as building blocks in supramolecular chemistry.

4.2 Specific objectives

- To study the postfunctionalization of tris(2-pyridyl)aluminates with alkoxy groups to obtain supramolecular or chiral structures.
- To synthesize a tris(3-pyridyl)aluminate and study the influence of Li/Al cooperativity on the ligand reactivity.
- To study the coordination and non-innocent reactivity of bismuth-based tris(2-pyridyl) ligands, as well as their capability for simultaneous cation and anion coordination.

Objectives

- To study the possibilities of antimony and bismuth tris(3-pyridyl)ligands as building blocks in supramolecular chemistry and evaluate the effect of the bridgehead atom on the final structure.
- To develop a methodology for the formation and structural design of supramolecular capsules based on the coordination of antimony and bismuth tris(3-pyridyl) ligands to metalloporphyrins and study the properties of the resulting capsules.

5. Metodología

Metodología

En esta sección se recogen los procedimientos llevados a cabo durante la realización del trabajo experimental en el laboratorio de forma general. Los detalles adicionales se pueden encontrar en los artículos y en el material complementario.

5.1. Metodología sintética

La mayor parte de la síntesis recogida en esta memoria ha sido llevada a cabo en línea Schlenk bajo atmósfera de N_2 . Los disolventes en los que se han llevado a cabo las reacciones, así como los disolventes deuterados, han sido previamente secados con zeolitas haciendo 3 ciclos de vacío-nitrógeno antes de cada uso. Los disolventes se adquirieron de fuentes comerciales y algunos de ellos (DCM, $CHCl_3$, hexano) se destilaron antes de su uso. Los reactivos de partida fueron obtenidos de casas comerciales y usados sin previa purificación.

5.2. Caracterización

5.2.1. Espectroscopia de resonancia magnética nuclear

Los espectros de resonancia magnética nuclear (RMN) de líquidos de alta resolución se adquirieron a 298 K en espectrómetros Agilent 400 MR (400 MHz), Agilent 500 DD2 (500 MHz) con una sonda OneNMR y Agilent 500 DD2 (500 MHz) con sonda fría. Todos los equipos se encuentran ubicados en las instalaciones del Laboratorio de Técnicas Instrumentales de la Universidad de Valladolid (LTI). Los disolventes deuterados fueron obtenidos de fuentes comerciales, el $CDCl_3$ se filtró sobre alúmina básica para eliminar trazas de acidez. Para realizar los experimentos de RMN se utilizaron tubos de vidrio de calidad para RMN de 18 cm de longitud y 5 mm de diámetro. Los desplazamientos químicos (δ) se muestran en partes por millón (ppm). Los espectros de 1H y ^{13}C están referenciados a TMS. 7Li , ^{19}F , y ^{27}Al están referenciados a una disolución de $LiCl/D_2O$, a una disolución de $AlCl_3 \cdot 6H_2O/D_2O$ y a CCl_3F , respectivamente. Todos los espectros 2D 1H y 7Li DOSY se adquirieron en un espectrómetro Agilent de 500 MHz utilizando la secuencia de pulsos DgcsteSL-cc con compensación de convección. Se usaron 16 niveles de gradiente desde 7 hasta 53 G cm^{-1} (12% a 88% de la fuerza máxima del gradiente máximo). El *difusión delay* (Δ) fue de 50 ms y el *difusión gradient length* (δ) fue de 2 ms (4 a 6 ms para el 7Li) para los compuestos del Artículo II y de 1.7 ms para los compuestos del Artículo V. Para cada experimento de RMN DOSY, se recogió una serie de 16 o 32 espectros. Los espectros se registraron en $DMSO-d_6$ y en $CDCl_3$ y la temperatura se fijó y controló a 298 K. Las constantes de acoplamiento (J) se muestran en Hz. Las abreviaturas para indicar la multiplicidad de las señales s = singlete, d = doblete, t = triplete y m = multiplete. La asignación de las señales de 1H y de ^{13}C se ha llevado a cabo con ayuda de experimentos bidimensionales (1H - 1H COSY, 1H - 1H NOESY, 1H - ^{13}C HSQC y 1H - ^{13}C HMBC).

5.2.2. Análisis elemental

El análisis elemental se obtuvo utilizando un analizador elemental Thermo Scientific FLASH 2000 en las instalaciones del Parque Científico Tecnológico (PTC) de la Universidad

de Burgos o de un Analizador Elemental CHNS-932 del Centro de Apoyo a la Investigación (CAI) de la Universidad de Alcalá.

5.2.3. Espectrometría de masas

Los espectros de masas de alta resolución han sido realizados en los servicios de Técnicas Instrumentales (LTI) de la Universidad de Valladolid y en el centro de Apoyo a la Investigación (CAI) de la Universidad de Alcalá. Utilizando un MALDI-TOF (Bruker Autoflex Speed) (laser de N₂, longitud de onda de 337 nm, pulsos de 100 μJ de energía, y 1 ns de duración, voltaje de 19 kV, reflector en modo positivo); un equipo UPLC-MS (UPLC: Waters ACQUITY H-class UPLC; MS: Bruker Maxis Impact) con ionización por electrospray (ESI, modo positivo); y un espectrómetro Agilent TOF-LC/MS 6210 (ESI-TOF, modo negativo).

5.2.4. Estudios de luminiscencia

Los espectros de luminiscencia se registraron en la Universidad de Valladolid y en las instalaciones del Parque Científico Tecnológico (PCT) de la Universidad de Burgos. Se utilizó un espectrómetro de luminiscencia PerkinElmer LS-55 y un espectrómetro de fluorescencia Edinburgh FLS980 equipado con un módulo de esfera integradora y un detector de fotones individuales de tubo fotomultiplicador. El tiempo de emisión de las muestras sólidas se registró con el recuento de fotones individuales relacionado con el tiempo del espectrómetro FLS980. Todos los datos se midieron a 298 K.

5.2.5. Difracción de rayos X en polvo

Las medidas de PXRD se realizaron en el LTI de la Universidad de Valladolid utilizando un difractómetro Bruker Discover D8. Los espectros de PXRD de todos los compuestos aislados coincidieron con los predichos por el paquete de software MERCURY⁵⁶ a partir del análisis de rayos X de monocristal.

5.2.6. Difracción de rayos X de monocristal

Los datos de difracción de rayos X se recogieron utilizando un difractómetro Oxford Diffraction Supernova equipado con un detector de área Atlas CCD y un goniómetro kappa de cuatro círculos, excepto cuando se indica lo contrario en la correspondiente publicación. Para la recogida de datos se utilizaron fuentes microfocalizadas de Mo o Cu con óptica multicapa. Cuando fue necesario, los cristales se obtuvieron directamente desde la disolución utilizando un aceite perfluorado para evitar la oxidación atmosférica, la hidrólisis y/o la pérdida de disolvente. La integración de los datos, el escalado y la corrección empírica de la absorción se realizaron con el paquete de software CrysAlisPro.⁵⁷ La estructura se resolvió por métodos directos y se refinó por mínimos cuadrados de matriz completa contra

⁵⁶ C. F. MacRae, I. Sovago, S. J. Cottrell, P. T. A. Galek, P. McCabe, E. Pidcock, M. Platings, G. P. Shields, J. S. Stevens, M. Towler, P. A. Wood, *J. Appl. Crystallogr.* **2020**, *53*, 226-235.

⁵⁷ CrysAlisPro-Data Collection and Integration Software; Agilent Technologies U.K. Ltd.: Oxford, U.K., **2011**.

F2 con SHELX⁵⁸ en OLEX2.⁵⁹ Los átomos, a excepción del hidrógeno, se refinaron anisotrópicamente, y los átomos de hidrógeno se colocaron en posiciones idealizadas y se refinaron utilizando un modelo riding. Las imágenes se hicieron con MERCURY.⁵⁶

5.3. Estudios computacionales

Los cálculos computacionales fueron llevados en el clúster del Instituto CINQUIMA de la Universidad de Valladolid usando Gaussian16⁶⁰ y la visualización de los resultados se ha llevado a cabo con GaussView 6.1⁶¹ y MERCURY.⁵⁶

⁵⁸ Sheldrick, G. M, *Acta Crystallogr. Sect. C: Struct. Chem.* **2015**, *71*, 3-8.

⁵⁹ O. V Dolomanov, L. J. Bourhis, R. J. Gildea, J. A. K. Howard, H. Puschmann, *J. Appl. Crystallogr.* **2009**, *42*, 339-341.

⁶⁰ M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, X. Li, M. Caricato, A. V. Marenich, J. Bloino, B. G. Janesko, R. Gomperts, B. Mennucci, H. P. Hratchian, J. V. Ortiz, A. F. Izmaylov, J. L. Sonnenberg, D. Williams-Young, F. Ding, F. Lipparini, F. Egidi, J. Goings, B. Peng, A. Petrone, T. Henderson, D. Ranasinghe, V. G. Zakrzewski, J. Gao, N. Rega, G. Zheng, W. Liang, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, K. Throssell, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. J. Bearpark, J. J. Heyd, E. N. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. A. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. P. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, J. M. Millam, M. Klene, C. Adamo, R. Cammi, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, O. Farkas, J. B. Foresman, D. J. Fox, *Gaussian 16*, revision C.01; Gaussian, Inc.: Wallingford, CT, **2019**.

⁶¹ R. Dennington, T. A. Keith, J. M. Millam, *GaussView*, version 6.1; Semichem Inc.: Shawnee Mission, KS, **2016**.

6. Capítulo I

Ligandos tris(piridil)aluminato

6.1. Artículo I: Post-functionalisation of Tris-pyridyl Aluminate Ligands; Chirality, Coordination and Supramolecular Chemistry. *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 17019-17026.

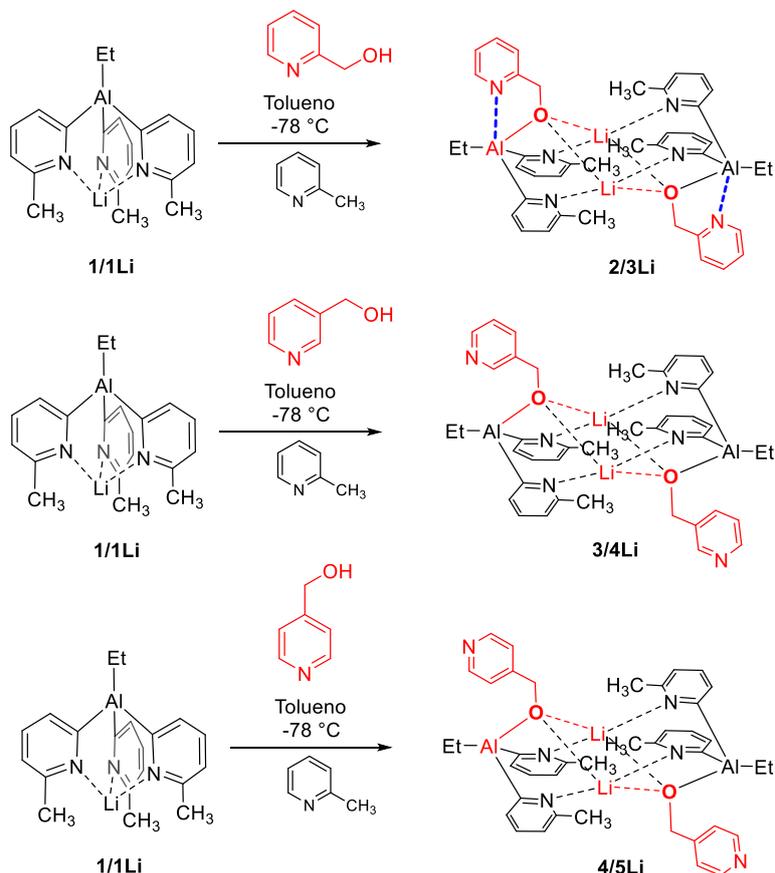
Una idea interesante en el ámbito general de los ligandos trispiridilo es la incorporación de grupos 3 y 4-piridilo (3-py y 4-py), que deberían dar lugar a un cambio fundamental en el carácter del ligando, pasando de una coordinación intramolecular y tripodal para los ligandos basados en grupos 2-piridilo (2-py) a intermolecular para los ligandos basados en grupos 3 y 4-py (**Figura 22**, Introducción). A pesar de sus evidentes posibilidades como “bloques de construcción” en química supramolecular, la química de coordinación de los ligandos 3 y 4-py permanece en gran medida inexplorada. Como se indicó en la Introducción, antes del inicio de esta tesis doctoral sólo se habían caracterizado estructuralmente unos pocos complejos, todos basados en ligandos tris(3-piridilo) neutros y no metálicos. El problema fundamental en el desarrollo de cualquiera de los sistemas trispiridilo basados en grupos 3 o 4-py es la falta de esquemas sintéticos generales. En particular, para las reacciones de intercambio metal-halógeno que generan los intermedios litio-piridina a partir de las correspondientes bromo-piridinas. De hecho, nuestros primeros intentos basados en este tipo de reacciones para obtener derivados tris(3-piridil) y tris(4-piridil)aluminato no fueron exitosos. Por lo tanto, decidimos explorar la incorporación de grupos 3 y 4-py- en el ligando en la forma de alcóxidos, utilizando una estrategia de postfuncionalización del compuesto [EtAl(6-Me-2-py)₃Li] (**1/1Li**) por reacción selectiva con alcoholes. Además, esta estrategia de postfuncionalización permite la introducción de quiralidad en el aluminato por dos vías i) la incorporación de alcóxidos quirales por reacción con alcoholes quirales o ii) la incorporación de quiralidad directamente en el átomo de aluminio mediante la reacción con dos alcoholes aquirales distintos.

6.1.1. Síntesis y caracterización de los aluminatos 2/3Li, 3/4Li, 4/5Li monosustituídos con grupos alcóxido por reacción con alcoholes.

Resulta especialmente interesante la incorporación de grupos funcionales 2-, 3-, y 4-py-CH₂-O- en los sistemas tris(2-piridil)aluminato debido al cambio de posición del nitrógeno en el anillo de la piridina y a la presencia del grupo -CH₂-, que confiere al fragmento py una mayor flexibilidad respecto a los sistemas en los que el átomo puente está enlazado directamente al anillo piridínico. Para ello se hizo reaccionar el compuesto [EtAl(6-Me-2-py)₃Li] (**1/1Li**) con 1 equivalente de los alcoholes 2-, 3-, y 4-py-CH₂-OH a -78°C en tolueno. La reacción condujo, de forma selectiva, a la formación de los complejos de litio [{EtAl(OCH₂-2-py)(6-Me-2-py)₂}Li]₂ (**2/3Li**), [{EtAl(OCH₂-3-py)(6-Me-2-py)₂}Li]₂ (**3/4Li**), y [{EtAl(OCH₂-4-py)(6-Me-2-py)₂}Li]₂ (**4/5Li**), que contienen los aniones monosustituídos [EtAl(OCH₂-2-py)(6-Me-2-py)₂]⁻, [EtAl(OCH₂-3-py)(6-Me-2-py)₂]⁻ y [EtAl(OCH₂-4-py)(6-Me-2-py)₂]⁻, respectivamente (**Esquema 14**). Estos resultados demuestran que la sustitución del grupo 6-Me-2-py por los distintos grupos OR es selectiva y permite una fácil postfuncionalización del aluminato, posibilitando la introducción de funcionalidades 2-py, 3-py y 4-py en la forma de un alcóxido.

En las estructuras en estado sólido de estos compuestos podemos ver que forman estructuras dimericas en las que cada ligando se coordina a dos átomos de litio mediante el oxígeno del grupo alcóxido y mediante los nitrógenos de los dos grupos 6-Me-2-py, dando

lugar a la formación de un núcleo central Li_2O_2 (**Figura 32**). Estas estructuras son similares a los dímeros descritos previamente en la Introducción (**Esquema 4**). Sin embargo, aunque los nitrógenos de los grupos piridilo de **3/4Li** y **4/5Li** no participan en ninguna interacción secundaria intra o intermolecular, en el caso del compuesto **2/3Li** el fragmento 2-py- $\text{CH}_2\text{-O}$ se coordina a través del nitrógeno piridínico al aluminio, dando lugar a una geometría de bipirámide trigonal distorsionada (véase el **Esquema 14** con las interacciones N-Al resaltadas en azul).



Esquema 14. Síntesis de **2/3Li**, **3/4Li** y **4/5Li** que incorporan grupos 2, 3 y 4-py- $\text{CH}_2\text{-O}$ respectivamente en el aluminato.

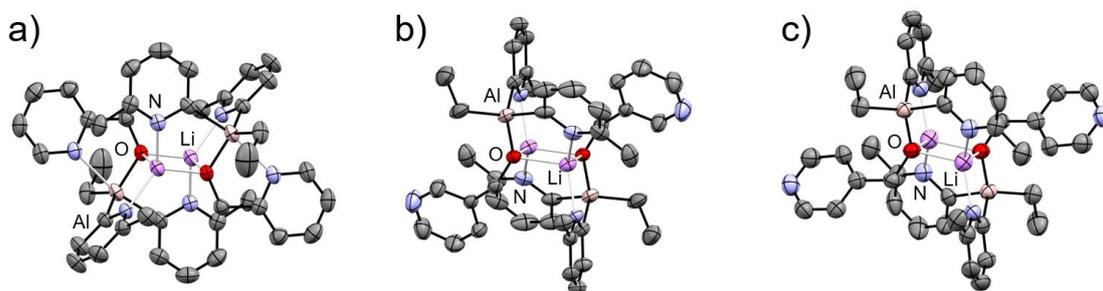


Figura 32. Estructuras de los dímeros a) **2/3Li**, b) **3/4Li**, y c) **4/5Li**. Leyenda de color: O (rojo), Li (magenta), N (azul), Al (rosa), C (gris).

Para estudiar la naturaleza dinámica de las interacciones $\text{Al}^{\text{III}}\text{-N}$ en el compuesto **2/3Li** se realizaron estudios en disolución por RMN de ^1H y ^7Li en tolueno- d_8 . Mientras que los espectros de ^1H a 360K de **3/4Li** y **4/5Li** muestran señales agudas, las señales de los

grupos O-CH₂ y 2-py de **2/3Li** son anchas. La disminución de la temperatura de 360 a 235 K da como resultado la aparición de al menos tres señales para los protones CH₂ del grupo 2-py-CH₂-O- (**Figura 33**, izquierda). El espectro de RMN de ⁷Li consiste en una única señal a temperaturas superiores a 298K. Sin embargo, al disminuir la temperatura se observa el ensanchamiento de la señal y la posterior aparición de señales adicionales (**Figura 33**, derecha).

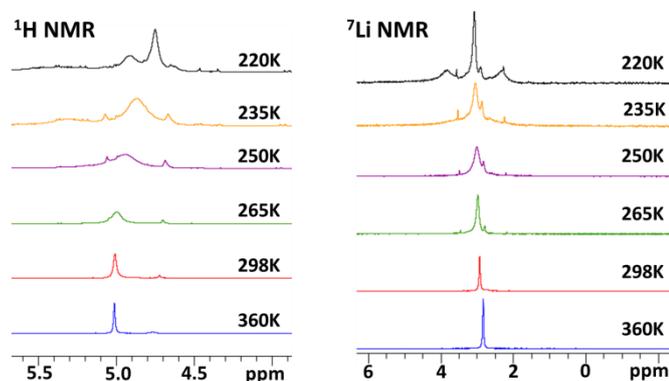
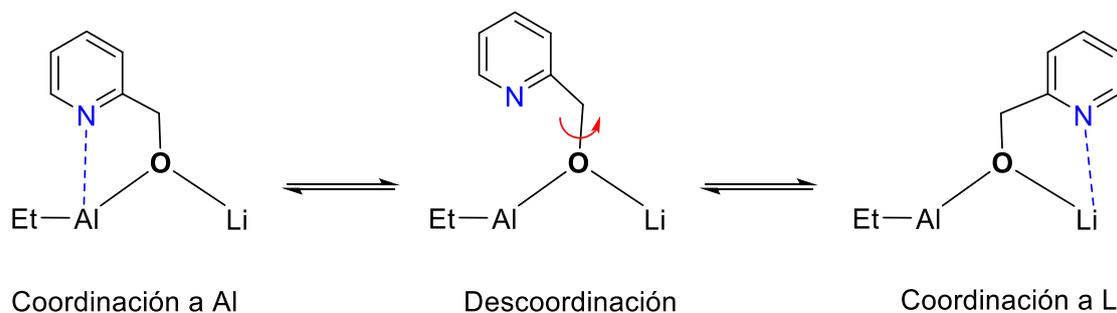


Figura 33. Espectros de RMN de ¹H (mostrando la región correspondiente a los CH₂O) y de ⁷Li del compuesto **2/3Li** a diferentes temperaturas en tolueno.

El hecho de que los espectros de RMN de ¹H y ⁷Li no cambien significativamente al variar la concentración sugiere que el proceso dinámico observado es intramolecular, presumiblemente con la participación de las especies diméricas intactas. Sobre estas observaciones sugerimos, tentativamente, que el proceso de equilibrio observado se debe a la coordinación del nitrógeno piridínico del grupo 2-py-CH₂-O- a los centros de aluminio y litio, tal y como se muestra de forma idealizada en el **Esquema 15**.



Esquema 15. Equilibrio en disolución propuesto para **2/3Li** involucrando la posible coordinación del nitrógeno al aluminio o al litio.

6.1.2. Síntesis y caracterización de los aluminatos disustituídos con grupos alcóxido **5/6Li** y **6/7Li** por reacción con dos equivalentes de alcohol

En el apartado anterior hemos visto cómo es posible la sustitución de forma selectiva de uno de los sustituyentes 6-Me-2-py en el aluminato **1/1Li** por distintos grupos alcoxi por reacción con el alcohol adecuado. Debido al éxito de estas reacciones, nos

planteamos si también sería posible la reacción selectiva con dos equivalentes de alcohol para obtener el correspondiente producto disustituido.

La reacción de **1/1Li** con el alcohol 4-py-CH₂-OH se monitorizó mediante RMN de ¹H en THF-d₈ a temperatura ambiente. Aunque la adición del primer equivalente de 4-py-CH₂-OH dio lugar de forma selectiva a **2/3Li**, la reacción con un segundo equivalente condujo a la formación de varios productos. Sin embargo, cuando la reacción de **1/1Li** se lleva a cabo con dos equivalentes de 4-py-CH₂-OH en tolueno, el complejo [{EtAl(OCH₂-4-py)₂(6-Me-2-py)}Li] (**5/6Li**) precipita en el medio de reacción, facilitando su purificación y aislamiento (rendimiento del 30%). La estructura en estado sólido de las unidades monoméricas de **5/6Li** se muestra en la **Figura 34a**. Aparte de la confirmación de la sustitución de dos grupos 6-Me-2-py por dos grupos alcoxi 4-py-CH₂-O-, la estructura de rayos X muestra que los átomos de nitrógeno de los grupos 4-py están orientados aproximadamente perpendicularmente entre ellos. Esto permite que los monómeros de **5/6Li** formen una estructura polimérica en forma de cinta en la que los nitrógenos de los grupos 4-py-CH₂-O- se unen a los cationes Li⁺ adyacentes, lo que da lugar a una geometría tetraédrica distorsionada para el catión Li⁺ (**Figura 34b**). La estructura de **5/6Li** demuestra que la introducción de dos grupos 4-piridilo por reacción del compuesto **1/1Li** con 4-py-CH₂-OH permite variar el carácter del ligando, posibilitando la formación de estructuras extendidas por coordinación intermolecular a través de los grupos 4-py.

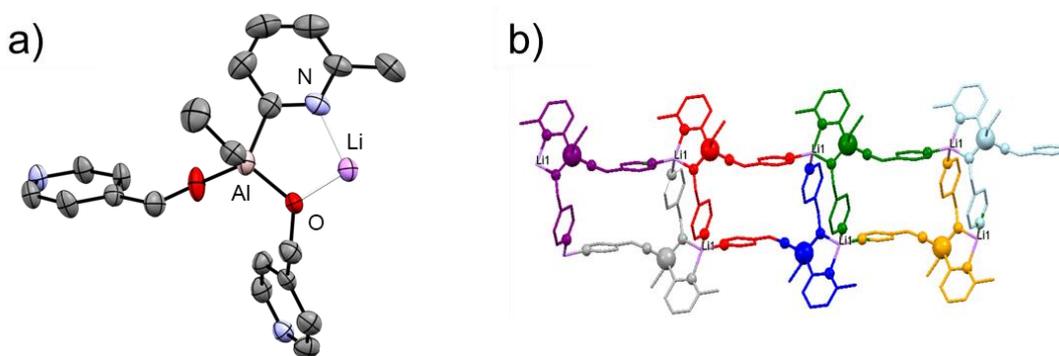
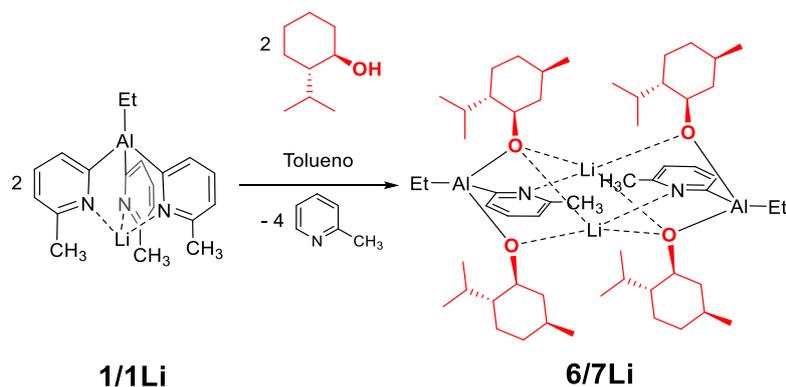


Figura 34. a) La unidad monomérica de **5/6Li** y b) la asociación de las unidades monoméricas en una disposición polimérica. Leyenda de color: O (rojo), Li (magenta), N (azul), Al (rosa), C (gris).

El compuesto **5/6Li** demuestra que es posible la incorporación de dos grupos alcóxido en el aluminato, por lo que nos resultó interesante explorar la posibilidad de sustituir dos grupos 6-Me-2-py por dos grupos alcoxi quirales. Para ello se hizo reaccionar **1/1Li** con 2 equivalentes del alcohol quiral (-)-mentol((1R,2S,5R)-5-metil-2-(propan-2-il)ciclohexan-1-ol) en tolueno a temperatura ambiente (**Esquema 16**). La reacción condujo a la precipitación del producto disustituido [{EtAl(OC₁₀H₁₉)₂(6-Me-2-py)}Li]₂ (**6/7Li**) en el medio de reacción, facilitando su aislamiento (62%).



Esquema 16. Reacción de **1/1Li** con mentol, dando lugar al dímero **6/7Li**.

A diferencia de la estructura polimérica observada para el compuesto **5/6Li**, la estructura en estado sólido de **6/7Li** es dimérica, similar a la de las estructuras de los complejos monosustituídos **2-4/3Li-5Li** (Figura 32), con la asociación de las dos unidades monoméricas a través de un anillo central de Li_2O_2 . Sin embargo, en el caso de **6/7Li** la geometría tetraédrica de los cationes Li^+ resulta de la coordinación de tres átomos de oxígeno y un nitrógeno piridínico (Figura 35).

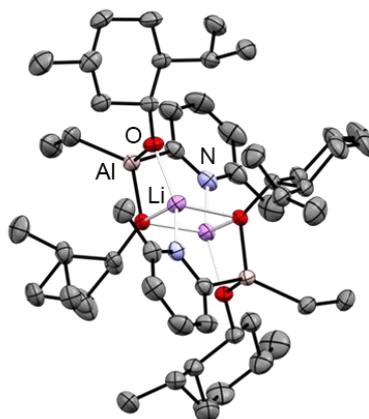


Figura 35. Estructura en estado sólido de **6/7Li**. Leyenda de color: O (rojo), Li (magenta), N (azul), Al (rosa), C (gris).

6.1.3. Síntesis del aluminato quiral **8/9Li** por reacción de **1/1Li** con **MeOH** y **^tBuOH**

Finalmente decidimos investigar la posibilidad de introducir quiralidad en el aluminato mediante la obtención de un átomo de aluminio quiral. Es bien conocido que los complejos de aluminio octaédricos con ligandos quelatos pueden producir quiralidad helicoidal.⁶² Sin embargo, aluminatos tetraédricos quirales donde la quiralidad reside en el átomo de aluminio, análogos al icónico carbono asimétrico, son extremadamente raros. De

⁶² (a) M. S. Seo, H. Kim, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 14190-14195; (b) L. Martin, H. Akutsu, P. N. Horton, M. B. Hursthouse, R. W. Harrington, W. Clegg, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2015**, 1865-1870; (c) S. Benz, A. I. Poblador-Bahamonde, N. Low-Ders, S. Matile, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 5408-5412.

hecho, el único ejemplo que conocemos es el anión $[R_1R_2Al(\mu\text{-CH}_2)(\mu\text{-CHSiMe}_3)SiMe_2]^-$ ($R_1 = CH(SiMe_3)_2$, $R_2 = Me_2Si$).⁶³ Decidimos usar la estrategia de postfuncionalización desarrollada en los epígrafes anteriores para incorporar cuatro sustituyentes distintos en el átomo de aluminio, convirtiéndolo así en un centro estereogénico. Para ello se exploró la posibilidad de sustituir dos de los grupos 6-Me-2-py por dos grupos alcoxi quirales distintos (dejando un grupo 6-Me-2-py y el grupo etilo inalterados). La reacción de **1/1Li** con $t\text{BuOH}$ dio lugar al compuesto $[EtAl(O^tBu)(6\text{-Me-2-py})_2Li]_2$, (**7/8Li**) en el que un grupo 6-Me-2-py ha sido sustituido con un grupo $t\text{BuO-}$, sin embargo, su posterior reacción con MeOH dio lugar a complejas mezclas de productos (véase **Artículo I** y material suplementario). Sin embargo, la reacción de **1/1Li**, primero con MeOH y posteriormente con $t\text{BuOH}$, permitió la obtención del complejo $[EtAl(OMe)(O^tBu)(6\text{-Me-2-py})Li]_2$ (**8/9Li**) que pudo ser aislado por cristalización. De manera análoga a los compuestos previamente descritos en este trabajo, la estructura en estado sólido del compuesto **8/9Li** es la de un dímero que contiene un núcleo de Li_2O_2 central (**Figura 36**). Los centros de aluminio de los dos aniones $[EtAl(OMe)(OtBu)(6\text{-Me-2-py})]^-$ en el dímero tienen configuraciones absolutas R y S, de modo que el complejo dímérico no es quiral en el estado sólido.

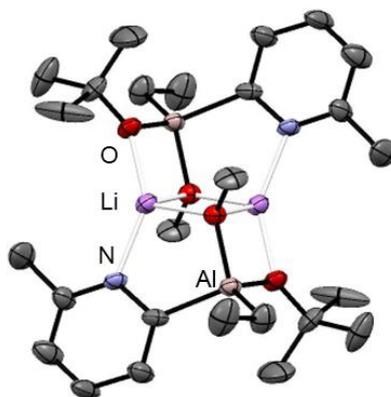


Figura 36. Estructura en estado sólido de **8/9Li**. Leyenda de color: O (rojo), Li (magenta), N (azul), Al (rosa), C (gris).

Aunque en el cristal estudiado por difracción de rayos X sólo está presente el dímico heteroquiral RS, el espectro de RMN de 7Li de una muestra cristalina de **8/9Li** en tolueno revela la presencia de tres singletes a $\delta = 2.22$, 1.20 y 0.24 ppm con integrales relativas 1:2:1 (**Figura 37**, arriba). Este espectro es consistente con la distribución estadística esperada para los tres posibles isómeros RS y SS/RR de **8/9Li** (**Figura 37**, abajo). La señal central a 1.20 ppm (en rojo en la **Figura 37**) es debida al dímico heteroquiral RS, donde cada átomo de litio está coordinado por tres oxígenos y un nitrógeno. Como era de esperar, este dímico centrosimétrico da lugar a una única señal en el espectro de RMN de 7Li . El dímico homoquiral (que está constituido por un par de enantiómeros: RR y SS) da lugar a dos señales en el espectro de RMN de 7Li , ya que los dos litios son ahora inequivalentes: uno de ellos está coordinado por dos nitrógenos y dos oxígenos ($\delta = 2.22$ ppm, azul en la **Figura 37**), mientras que el otro litio está coordinado por cuatro oxígenos ($\delta = 0.24$ ppm, en verde en la **Figura 37**). Esta asignación fue confirmada con un experimento 1H - 7Li HOESY, que

⁶³ J. Lewiński, J. Zachara, I. Justyniak, *Chem. Commun.* **1997**, 20, 1519-1520.

permite evaluar la proximidad espacial de los protones al litio y llevar a cabo la correcta asignación del espectro de RMN de Li^7 (véase **Artículo I**).

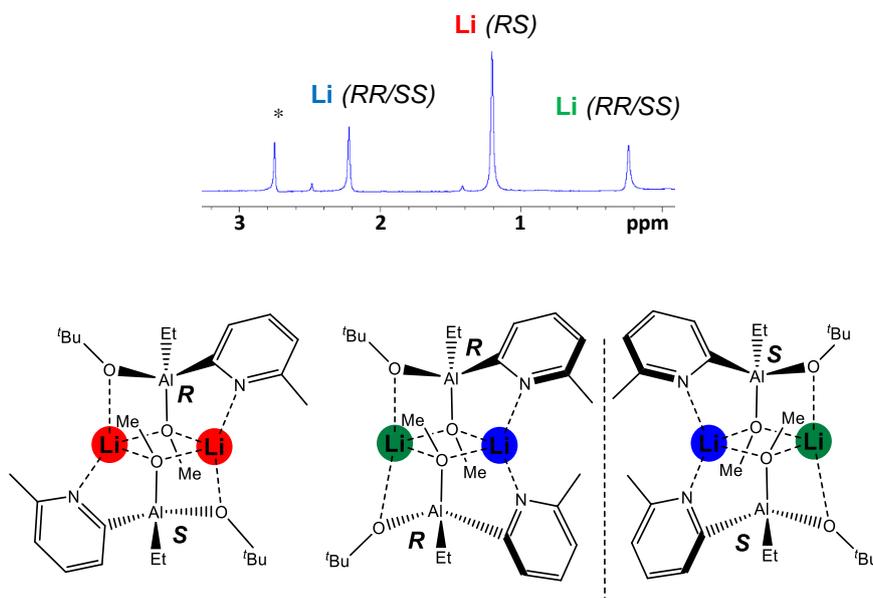


Figura 37. Arriba: Espectro de RMN de 7Li a temperatura ambiente de **8/9Li**. Los tres entornos diferentes observados a 2.22, 1.20 y 0.24 ppm corresponden a litios coordinados por 2, 3 o 4 oxígenos. El asterisco negro corresponde con la señal del complejo $[EtAl(OMe)(6-Me-2-py)_2]Li_2$ sin reaccionar, que siempre está presente en las muestras. Abajo: Los isómeros de **8/9Li**: un dímero centrosimétrico **9-RS** y un par de enantiómeros **9-RR/SS**.

6.1.4. Conclusiones

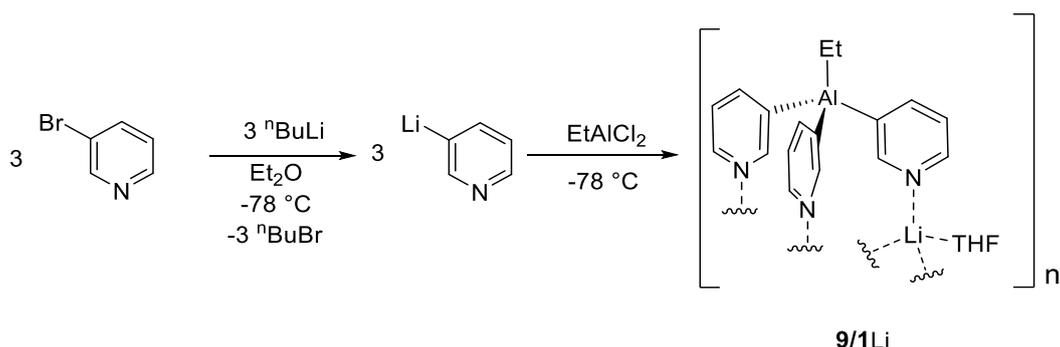
En este trabajo hemos mostrado las posibilidades de postfuncionalización del aluminato **1/1Li** por reacción con alcoholes, demostrando que el intercambio de los sustituyentes 6-Me-2-py por sustituyentes alcóxido puede llevarse a cabo de forma selectiva por reacción con el alcohol apropiado, pudiéndose sustituir uno o dos grupos 6-Me-2-py según la estequiometría utilizada. Esta reactividad puede utilizarse para introducir funcionalidades 3- y 4-piridilo en el aluminato, lo que permite la construcción de estructuras extendidas, como se observa en el compuesto **5/6Li**, donde la incorporación de dos grupos 4-py-CH₂-O- da lugar a la formación de una estructura polimérica. Además, esta estrategia posibilita tanto la introducción de quiralidad en el aluminato por reacción con alcoholes quirales (permitiendo la introducción de grupos alcóxido quirales), como la obtención de un aluminato quiral en el átomo de aluminio por reacción secuencial con dos alcoholes aquirales distintos. Esto conduce a la formación de un aluminato con cuatro sustituyentes diferentes, convirtiendo así al aluminio en un centro estereogénico.

6.2. Artículo II: Synthesis of tris(3-pyridyl)aluminum ligand and its unexpected stability against hydrolysis: revealing cooperativity effects in heterobimetallic pyridyl aluminates. *Dalton Trans.* **2021**, *50*, 13059-13065.

Los ligandos tris(3-piridilo), a diferencia de los ligandos tris(2-piridilo), nos permiten el acceso a química supramolecular a través de su coordinación intermolecular a fragmentos metálicos. En el estudio anterior (**Artículo I**) se utilizó una estrategia de postfuncionalización mediante la reacción de $[\text{EtAl}(\text{6-Me-2py})_3\text{Li}]$ con el alcohol 3-py- $\text{CH}_2\text{-OH}$ para introducir la funcionalidad 3-piridilo, dando lugar al $[\{\text{EtAl}(\text{OCH}_2\text{-3-py})(\text{6-Me-2py})_2\}\text{Li}]_2$. En este estudio, se lleva a cabo la síntesis del anión $[\text{EtAl}(\text{3-py})_3]^-$, el primer derivado tris(3-piridilo) aniónico. Además del acceso a química supramolecular que permite la funcionalidad 3-piridilo, el interés de este compuesto reside en su inesperada estabilidad frente al agua y a disolventes próticos, a diferencia de sus análogos tris(2-piridil)aluminato, como ya hemos discutido en el **Artículo I** y en la Introducción. Este estudio sugiere que la estabilidad de $[\text{EtAl}(\text{3-py})_3\text{Li}]$ (**9/1Li**) está relacionada con la incapacidad del ligando para coordinar el catión Li^+ de forma quelato, lo que impide vías de descomposición que involucran cooperatividad entre litio y el aluminio.

6.2.1. Síntesis y caracterización del tris(3-piridil)aluminato 9/1Li

Los primeros intentos de obtener el aluminato $[\text{EtAl}(\text{3-py})_3\text{Li}]$ se llevaron a cabo en THF siguiendo una ruta sintética similar a la utilizada para la síntesis de los análogos tris(2-piridil)aluminato. Sin embargo, la litiación de la 3-bromo-piridina en THF y su posterior reacción con EtAlCl_2 dio lugar a una compleja mezcla de compuestos, un resultado similar fue obtenido al intentar llevar a cabo la síntesis a través de un magnesiano, utilizando el reactivo Turbo-Grignard $i\text{PrMgCl}\cdot\text{LiCl}$. Finalmente, el compuesto **9/1Li** se obtuvo mediante una síntesis “one-pot”. La litiación de 3-Br-py con $^n\text{BuLi}$ en Et_2O a -78° da lugar al intermedio 3-Li-py que posteriormente se hace reaccionar con EtAlCl_2 (**Esquema 17**). Las condiciones de esta reacción fueron cuidadosamente optimizadas, siendo el disolvente y el tiempo de reacción críticos en la formación del compuesto **9/1Li**.



Esquema 17. Síntesis del complejo $[\text{EtAl}(\text{3-py})_3\text{Li}(\text{THF})]$ (**9/1Li**).

El estudio de difracción de rayos X en monocristal reveló la naturaleza polimérica del compuesto **9/1Li**, formado por unidades $[\text{EtAl}(\text{3-py})_3\text{Li}(\text{THF})]$, en las que tres unidades $[\text{EtAl}(\text{3-py})_3]^-$ adyacentes se coordinan a un átomo de litio utilizando sólo una de las piridinas. La cuarta posición de coordinación del litio está ocupada por una molécula de

THF. Como resultado el compuesto tiene una estructura polimérica 2D en la que todas las piridinas están coordinadas a un átomo de litio (**Figura 38**).

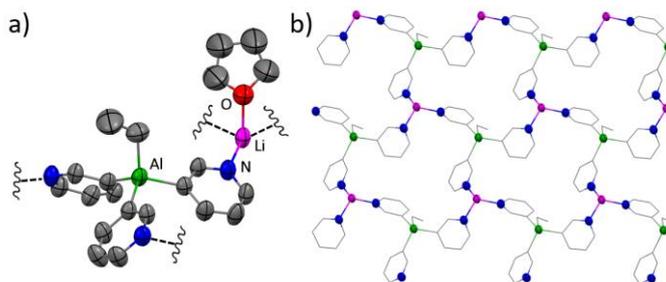


Figura 38. a) Estructura de rayos X de la unidad monomérica del compuesto **9/1Li**. Leyenda de color: C (gris), Al (verde), N (azul), Li (rosa). b) Red polimérica 2D formada por unidades $[EtAl(3-py)_3]Li$, las moléculas de THF han sido omitidas para mayor claridad.

La marcada insolubilidad del compuesto **9/1Li** en disolventes convencionales (cloroformo, THF, MeCN, tolueno, acetona...) se puede explicar debido a la incapacidad de estos disolventes para romper la estructura polimérica del aluminato. Sin embargo, el compuesto pudo ser caracterizado en DMSO- d_6 , un disolvente con marcada capacidad coordinante. Un hecho sorprendente es que el compuesto pudo ser caracterizado incluso en presencia de agua residual, sin observarse indicios de descomposición, en claro contraste con la reactividad observada para el derivado 2-piridilo $[EtAl(6-Me-2-py)_3Li]$, descrito en el **Artículo I**. Esta observación nos animó a estudiar esta inusual estabilidad en mayor detalle.

6.2.2. Estabilidad de **9/1Li** frente al agua y disolventes próticos

Para evaluar la inesperada estabilidad frente al agua del compuesto **9/1Li**, se añadió un gran exceso de agua (80 equivalentes) a una disolución del compuesto en DMSO- d_6 , sin evidenciarse ningún signo de descomposición tras varias semanas e incluso calentando la muestra a 100°C durante 3 horas (**Figura 39a**). Sorprendentemente, el compuesto pudo disolverse en CD_3OD sin observarse descomposición tras una hora a temperatura ambiente (**Figura 39b**). Solo tras varias horas se observó la aparición de una pequeña cantidad de piridina libre junto con otras especies no identificadas (Véase material suplementario del **Artículo II**). Además, el aluminato **9/1Li** también resultó ser estable frente al benzaldehído, compuesto con un marcado carácter electrofílico.

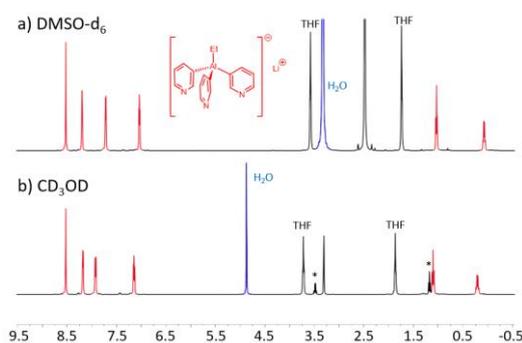


Figura 39. a) Espectro de RMN de 1H del compuesto **9/1Li** en DMSO- d_6 tras añadir 80 equivalentes de agua. b) Espectro de RMN de 1H del compuesto **9/1Li** en CD_3OD tras 1 hora a

temperatura ambiente. Los asteriscos marcan las señales residuales de Et₂O. No se observa descomposición en ninguno de los experimentos.

Estas observaciones fueron sorprendentes debido a la inestabilidad frente al agua y disolventes próticos de los análogos tris(2-piridilo), los cuales son muy reactivos y actúan como bases fuertes y nucleófilos.^{18,19c,64} Para obtener más información acerca de la reactividad de estos sistemas se realizaron una serie de cálculos computacionales para evaluar la polaridad de los enlaces Al-C.

6.2.3. Estudios DFT de la polaridad del enlace Al-C_{py} de los sistemas tris(2-piridil) y tris(3-piridil)aluminato

Para arrojar luz sobre la inusual estabilidad arriba mencionada se realizaron varios estudios de DFT. Como era de esperar, los cálculos indicaron que la reacción de **9/1Li** con agua para formar [EtAl(OH)(3-py)₂]⁻ y piridina libre es favorable con $\Delta G = -29.5$ kcal mol⁻¹. Por lo tanto, la mayor estabilidad cinética del compuesto **9/1Li** frente a agua y metanol podría ser consecuencia de la menor polaridad del enlace Al-C respecto a los sistemas 2-piridilo, por lo que se realizó un cálculo NBO (atomic natural charges) sobre las estructuras optimizadas del anión [EtAl(3-py)₃]⁻ y de su análogo [EtAl(2-py)₃]⁻. Para nuestra sorpresa, el resultado obtenido indica una menor polarización del enlace Al-C en el compuesto 2-piridilo respecto al 3-piridilo [$\Delta\delta_{\text{Al-C}}$ 1.72 (2-py) vs 2.07 (3-py)] (**Figura 40**).

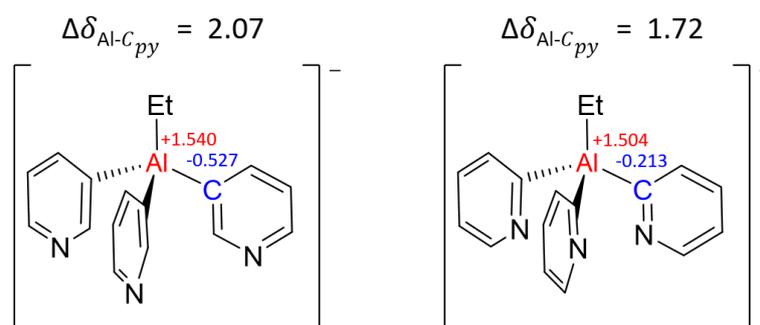


Figura 40. Análisis NBO (atomic natural charges) y comparación de la polaridad de los enlaces Al-C_{py} para los aniones [EtAl(3-py)₃]⁻ y [EtAl(2-py)₃]⁻. El enlace Al-C_{py} está más polarizado en el derivado [EtAl(3-py)₃]⁻ que en el derivado [EtAl(2-py)₃]⁻.

6.2.4. Estudios DOSY en disolución de **9/1Li** y **10/2Li**

Tener información acerca del estado de agregación en disolución es crucial para racionalizar la reactividad, sobre todo en sistemas bimetálicos, en los que la proximidad de ambos metales puede dar lugar a efectos cooperativos. Para evaluar el estado de agregación del compuesto [EtAl(3-py)₃Li(THF)] (**9/1Li**) en una disolución de DMSO-d₆ se realizaron estudios de RMN de DOSY (Diffusión Ordered Spectroscopy). Las señales de ¹H del aluminato presentaron un coeficiente de difusión (D) de $2.42 \pm 0.01 \times 10^{-10}$ m² s⁻¹ mientras

⁶⁴ A. J. Plajer, S. Kopf, A. L. Colebatch, A. D. Bond, D. S. Wright, R. García-Rodríguez, *Dalton Trans.* **2019**, 48, 5692–5697.

que el valor para la señal de ^7Li fue ligeramente inferior ($D = 2.23 \pm 0.03 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$). La diferencia en estos coeficientes de difusión sugiere la separación de iones en DMSO-d_6 en lugar de la formación de un par iónico de contacto (**Figura 41a**). Para obtener información cuantitativa acerca del peso molecular de las especies presentes en disolución se llevaron a cabo experimentos DOSY, utilizando tanto patrones internos⁶⁵ como el método de Stalke.⁶⁶ El método de patrones internos se basa en la construcción de una línea de calibrado utilizando tres patrones internos, para ello utilizamos ciclohexano, hexametilbenceno y tetrafenilbutadieno como patrones. El método desarrollado por Stalke, cuyo software fue publicado en 2016,^{66c} permite la estimación de pesos moleculares mediante el uso de tan solo un patrón interno (véase material suplementario del **Artículo II**). En la **Figura 41b** se pueden observar los pesos moleculares obtenidos a partir de los valores de los coeficientes de difusión de ^1H y ^7Li utilizando el método de Stalke, utilizando adamantano como único patrón interno, así como los pesos moleculares teóricos para las distintas especies propuestas. La información obtenida indica el colapso de la estructura polimérica en disolución y la formación de pares iónicos separados, estando presentes el anión $[\text{EtAl}(\text{3-py})_3]^-$ [MW_{cal} (calculada experimentalmente) = 275 g/mol vs MW_{det} (teórica) = 290 g/mol, 6% error] y el catión $[\text{Li}(\text{DMSO})_4]^+$ [MW_{cal} = 299 g/mol vs MW_{det} = 319 g/mol, 7% error].⁶⁷ La utilización del método de patrones internos dio lugar a valores similares.

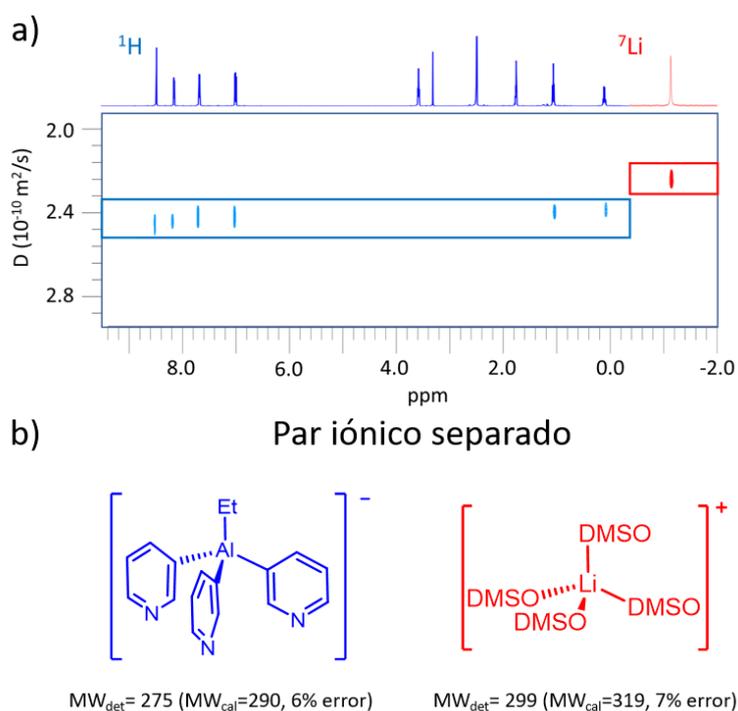


Figura 41. a) Superposición de los espectros de RMN de DOSY de ^1H (azul) y de ^7Li (rojo) del compuesto **9/1Li** en DMSO-d_6 a 298K. El valor de D para el ^1H DOSY es de $2.42 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$

⁶⁵ (a) D. Li, I. Keresztes, R. Hopson, P. G. Williard, *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 270-280; (b) D. Li, G. Kagan, R. Hopson, P. G. Williard, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 5627-5634.

⁶⁶ (a) R. Neufeld, D. Stalke, *Chem. Sci.* **2015**, *6*, 3354-3364; (b) S. Bachmann, R. Neufeld, M. Dzemski, D. Stalke, *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 8462-8465; (c) S. Bachman, B. Gernert, D. Stalke. *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 12861-12864.

⁶⁷ R. Tataru, D. G. Kwabi, T. P. Batcho, M. Tulodziecki, K. Watanabe, H. M. Kwon, M. L. Thomas, K. Ueno, C. V. Thompson, K. Dokko, Y. Shao-Horn, M. Watanabe, *J. Phys. Chem. C* **2017**, *121*, 9162-9172.

mientras que para ${}^7\text{Li}$ presenta un valor de $2.23 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$. b) Especies propuestas en disolución de DMSO-d_6 , mostrando el valor del peso molecular estimado por el método de Stalke (MW_{det}), utilizando adamantano como patrón interno, y el valor esperado para cada especie (MW_{cal}).

Es conocido que la cooperatividad en sistemas bimetálicos es crítica, pudiendo determinar la reactividad que presenta el sistema. Por ejemplo, la basicidad en sistemas organozíncicos y organomagnesianos aumenta en presencia de litio,⁶⁸ siendo un buen ejemplo de esto los reactivos “Turbo Grignard”.⁶⁹ La menor reactividad (basicidad) del compuesto **9/1Li** en comparación con sus análogos 2-piridilo podría estar relacionada con la ausencia de cooperatividad entre el litio y el aluminio debido a la formación de pares iónicos separados en disolución. Para obtener más información estudiamos la reactividad del compuesto $[\text{EtAl}(\text{2-py})_3\text{Li}(\text{THF})]$ (**10/2Li**) en las mismas condiciones en las que se hicieron los experimentos con el análogo tris(3-piridilo) **9/1Li**. Como era de esperar, el compuesto **10/2Li** reacciona instantánea y cuantitativamente con H_2O en DMSO-d_6 , dando lugar a la formación de piridina libre y a la hidrólisis completa tras la adición de 3 equivalentes de agua (**Figura 42**).

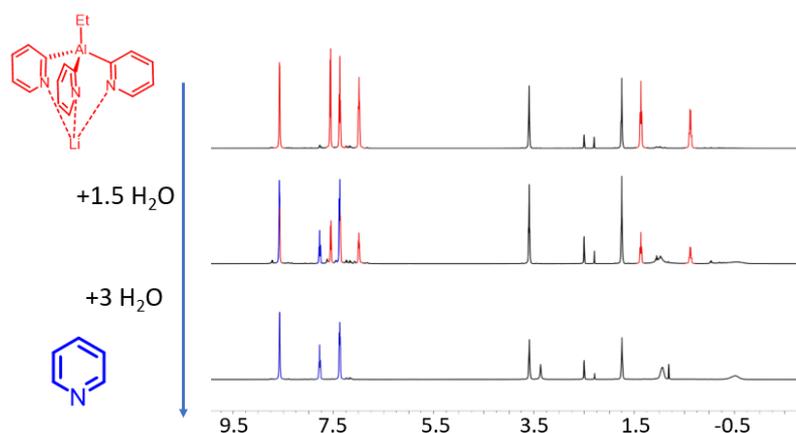


Figura 42. Apilado de los espectros de RMN de ${}^1\text{H}$ del compuesto **10/2Li** tras las sucesivas adiciones de 1.5 y 3 equivalentes de agua en DMSO-d_6 . El compuesto **10/2Li** reacciona instantáneamente y de forma cuantitativa con agua, dando lugar a la formación de piridina libre.

Los estudios de RMN de DOSY de ${}^1\text{H}$ y de ${}^7\text{Li}$ para el compuesto **10/2Li** en DMSO-d_6 muestran unos coeficientes de difusión prácticamente idénticos (2.03 ± 0.01 y $1.99 \pm 0.08 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$, respectivamente) (**Figura 43a**). El valor del peso molecular obtenido por el método de Stalke concuerda con el esperado para la especie $[\text{EtAl}(\text{2-py})_3\text{Li}(\text{DMSO})]$ (**Figura 43b**).

⁶⁸ T. X. Gentner, R. E. Mulvey, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 9247-9262.

⁶⁹ (a) S. D. Robertson, M. Uzelac, R. E. Mulvey, *Chem. Rev.* **2019**, *119*, 8332-8405; (b) R. E. Mulvey, S. D. Robertson, *Top. Organomet. Chem.* **2013**, *47*, 129-158; (c) B. Haag, M. Mosrin, H. Ila, V. Malakhov, P. Knochel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 9794-9824.

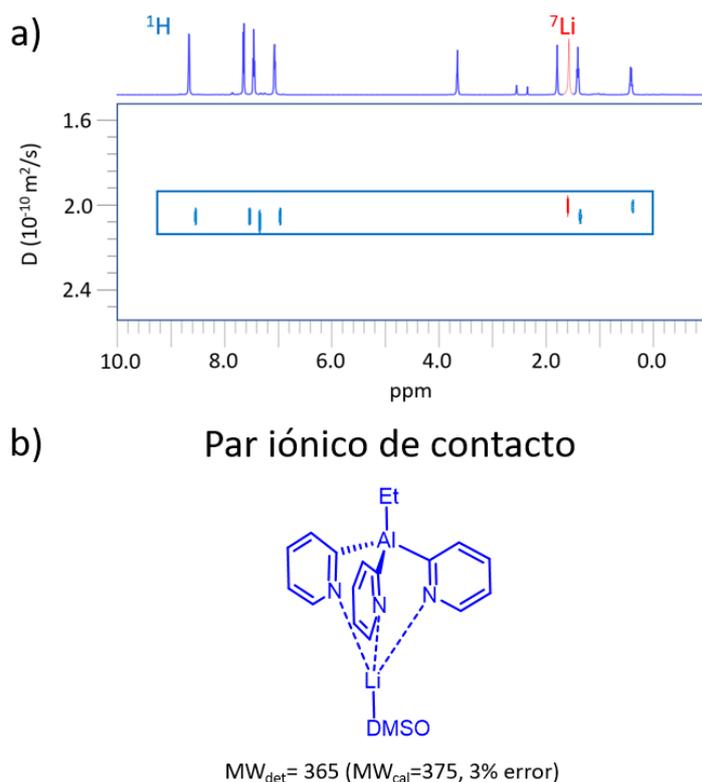


Figura 43. a) Superposición de los espectros de RMN de DOSY de ^1H (azul) y de ^7Li (rojo) del compuesto **10/2Li** en DMSO-d_6 a 298K. El valor de D para el ^1H DOSY es de $2.03 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ y para ^7Li de $1.99 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$. b) Especie propuesta en disolución de DMSO-d_6 , mostrando el valor del peso molecular estimado por el método de Stalke (MW_{det}), utilizando adamantano como patrón interno, y el valor esperado para cada especie (MW_{cal}).

Adicionalmente, se realizaron experimentos de RMN de ^1H - ^7Li HOESY, los cuales mostraron una señal de cruce entre el protón 6 de la piridina y el litio, indicando cercanía espacial entre el aluminato y el litio en el caso del derivado $[\text{EtAl}(2\text{-py})_3\text{Li}]$. No se observó ninguna señal de cruce, para el compuesto **9/1Li** (Figura 44). Estos experimentos están de acuerdo con la formación de un par iónico de contacto para el derivado **10/2Li** y la formación de un par iónico separado para el derivado **9/1Li** (Figura 41), tal y como se concluyó a partir de los estudios DOSY.

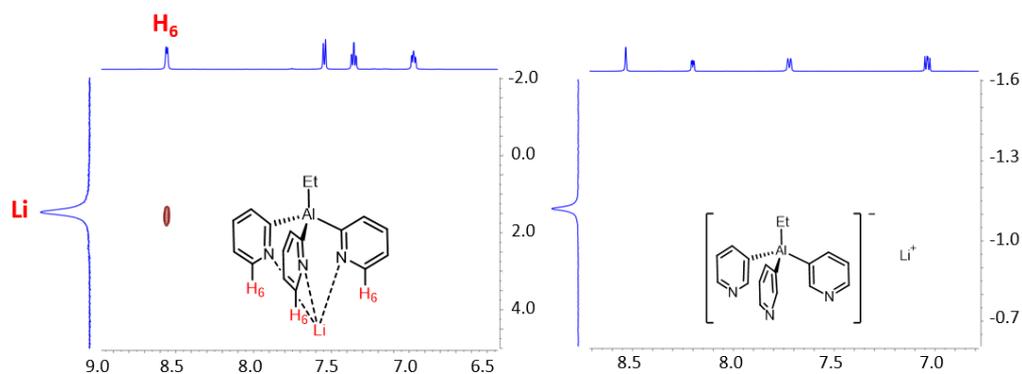


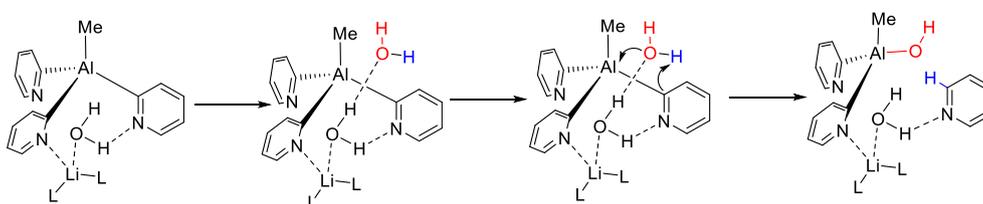
Figura 44. Regiones seleccionadas de los espectros ^1H - ^7Li HOESY NMR de **9/1Li** (derecha) y **10/2Li** (izquierda) en DMSO-d_6 a 298 K. El espectro ^1H - ^7Li HOESY NMR de **10/2Li** muestra una estrecha proximidad espacial entre el py-H_6 y el Li . Los experimentos realizados en

condiciones similares para el compuesto **9/1Li** no proporcionaron ningún pico de cruce y, por tanto, ninguna evidencia de la proximidad entre el Li y la estructura de aluminato.

Los experimentos en disolución y los cálculos DFT realizados sugieren que la rápida hidrólisis sufrida por el compuesto **10/2Li** podría estar asociada con la cooperatividad entre el Al y el Li. Dicha cooperatividad podría aumentar la basicidad del aluminato favoreciendo la hidrólisis. Obviamente, esta vía estaría más favorecida para el compuesto **10/2Li**, que coordina de forma quelato el Li, formando un par iónico de contacto y por lo tanto el Al y Li están en proximidad. La separación del anión y del catión observada en disolución para el compuesto **9/1Li** previene la cooperatividad entre el aluminio y el litio y por lo tanto le confiere estabilidad cinética frente a la hidrólisis al desfavorecer vías de reacciones basadas en cooperatividad Li/Al. Para ilustrar estas ideas se realizó un estudio mecanístico por DFT.

6.2.5. Estudios de hidrólisis por DFT

Mediante cálculos DFT, en un sistema modelo, se estudió una posible vía de reacción para la hidrólisis del derivado **10/2Li** basada en cooperatividad Li–Al. Este mecanismo, mostrado en el **Esquema 18**, ilustra cómo el Li podría actuar como punto de anclaje para las moléculas de agua, acercándolas al átomo de aluminio y favoreciendo así la hidrólisis. Estos cálculos muestran que la reacción de hidrólisis para el compuesto **10/2Li** es espontánea ($\Delta G = -30.7$ kcal/mol) y que además tiene una barrera de activación accesible a temperatura ambiente ($\Delta G^\ddagger = 19.0$ kcal/mol), lo que concuerda con la rápida hidrólisis observada en los experimentos de RMN. Esta vía de reacción no sería posible para **9/1Li**, ya que este aluminato no forma un par iónico de contacto en disolución, lo que explicaría su mayor estabilidad cinética frente a la hidrólisis.



Esquema 18. Posible vía de reacción para la hidrólisis del compuesto $[MeAl(2-py)_3Li]$ en DMSO estudiada por DFT.

6.2.6. Conclusiones

En este trabajo se ha llevado a cabo la síntesis del anión $[EtAl(3-py)_3]^-$, el primer derivado aniónico de la familia tris(3-piridilo). El aluminato $[EtAl(3-py)_3Li]$ (**9/1Li**), presenta una mayor estabilidad cinética frente a agua y metanol que sus análogos tris(2-piridilo). La polaridad del enlace Al-C_{py} no puede ser el único factor determinante para la menor basicidad del anión $[EtAl(3-py)_3]^-$ en comparación con su análogo $[EtAl(2-py)_3]^-$, ya que, como muestran los cálculos DFT, la polaridad del enlace Al-C_{py} es mayor para el derivado 3-py. Esta diferencia en la reactividad puede ser explicada en términos de la cooperatividad entre el aluminio y el litio. Mientras que el derivado tris(3-piridilo) **9/1Li** forma un par iónico separado en DMSO, previniendo la aparición de un efecto cooperativo

entre ambos metales, el compuesto tris(2-piridilo) **10/2Li** se comporta como un par iónico de contacto, lo que resulta en la cercanía espacial entre el aluminio y el litio, posibilitando la cooperatividad entre ellos. De esta manera, el átomo de litio en el sistema 2-py puede actuar como ácido de Lewis, activando y acercando las moléculas de agua hacia el aluminio, facilitando su hidrólisis y explicando la mayor basicidad observada para el derivado 2-py respecto al aluminato [EtAl(3-py)₃Li], **9/1Li**.

7. Capítulo II

Ligandos trispiridilo derivados de antimonio y bismuto

7.1. Artículo III: Tris(2-pyridyl) Bismuthines: Coordination Chemistry, Reactivity, and Anion-Triggered Pyridyl Coupling. *Inorg. Chem.* **2020**, *59*, 7103-7116.

Como hemos visto en la Introducción, la química de los ligandos tris(2-piridilo) se ha centrado tradicionalmente en la incorporación de átomos puente ligeros, desarrollando diversas aplicaciones en química de coordinación, catálisis, química organometálica y química bioinorgánica. Más recientemente ha surgido un interés por la incorporación de átomos puente más pesados y metálicos, siendo una excelente estrategia para modular la reactividad y propiedades de coordinación de los ligandos trispiridilo. Por ejemplo, una consecuencia de incorporar átomos puente más metálicos (y electropositivos) es un aumento en la polaridad del enlace E-C_{py} (E = átomo puente), lo cual juega un papel crucial en la reactividad, como hemos discutido previamente a lo largo de la Introducción y del **Capítulo I** para los derivados tris(piridil)aluminato (p. ej. transferencia de piridinas y reactividad selectiva con alcoholes).

En general, la química de los ligandos basados en bismuto (no solo de los ligandos trispiridilo) ha permanecido inexplorada en comparación con los derivados ligeros del grupo 15, donde los ligandos tipo fosfina ocupan un papel central. Esto se debe en parte a la debilidad de los enlaces elemento-Bi. Recientemente, Gabbaï y Limberg han ilustrado el potencial de los ligandos basados en bismuto del tipo PBiP (P = grupos fenilfosfina), como por ejemplo el ligando BiCl(o-PPh₂-C₆H₄)₂, que utilizan la acidez de Lewis del Bi(III) para establecer interacciones metal→Bi.⁷⁰ A pesar de que la química de coordinación de los ligandos tris(2-piridilo) con átomos puente más ligeros E(2-py) (E = N, P, As) ha sido ampliamente estudiada, la incorporación de los átomos puente más metálicos del grupo 15 (Sb y Bi) permaneció completamente inexplorada hasta el año 2018 (posterior al inicio de esta tesis doctoral) en el que se describió la síntesis de los derivados E(6-Me-2-py)₃ (E = Sb y Bi).³⁹ El estudio de su química de coordinación se limitó a la formación de complejos de Cu(I), cuyas propiedades catalíticas en reacciones de aziridación podían modularse en función del átomo puente, por lo que sabemos muy poco acerca de la química de coordinación y reactividad de este tipo de ligandos.

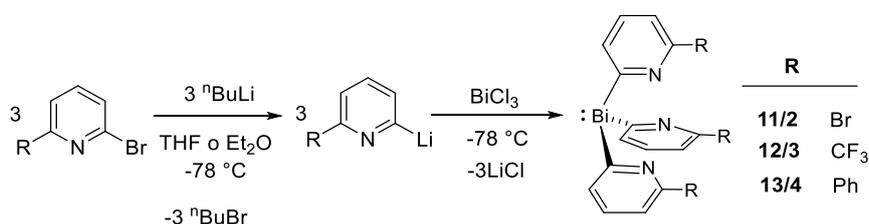
Con este contexto, en el que la química de los ligandos tris(piridil)bismutina tan solo cuenta con un ejemplo, este trabajo describe la síntesis de una nueva familia de ligandos tris(2-piridil)bismutina con distintos sustituyentes en el anillo de la piridina Bi(2-py')₃. Esto permite la modulación de sus propiedades estéricas y electrónicas, y en particular las propiedades aceptoras y dadoras del bismuto, que a diferencia de los ligandos tipo fosfina permite la interacción con aniones gracias a su mayor acidez de Lewis. Los estudios realizados en este trabajo de la coordinación frente a Li⁺ y Ag⁺ muestran la capacidad de los ligandos tris(2-piridil)bismutina para coordinarse a centros metálicos mediante los átomos de nitrógeno y a su vez interaccionar con aniones mediante el centro metálico de Bi; además, este comportamiento puede ser modulado mediante la incorporación de sustituyentes en

⁷⁰ (a) C. Tschersich, C. Limberg, S. Roggan, C. Herwig, N. Ernsting, S. Kovalenko, S. Mebs, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 4989-4992; (b) I. S. Ke, F. P. Gabbaï, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 7145-7151; (c) C. Tschersich, S. Hoof, N. Frank, C. Herwig, C. Limberg, *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 1837-1842; (d) K. Materne, S. Hoof, N. Frank, C. Herwig, C. Limberg, *Organometallics* **2017**, *36*, 4891-4895.

distintas posiciones de las piridinas. El comportamiento no inocente de estos compuestos se observa en las reacciones con Cu^+ y Cu^{2+} , dando como resultado el acoplamiento de piridinas para formar bipyridinas y la formación de especies de bismuto hipervalentes. Además, los ligandos de bismuto $\text{Bi}(2\text{-py})_3$ pueden actuar como reactivos de transferencia de piridinas como se muestra en las reacciones con Au^+ y con Fe^{2+} .

7.1.1. Síntesis y caracterización de los ligandos tris(2-piridil)bismutina

Motivados por la reciente síntesis del derivado $\text{Bi}(6\text{-Me-2-py})_3$ nos preguntamos si sería posible la obtención de ligandos tris(2-piridil)bismutina con otros sustituyentes en diferentes posiciones del anillo piridínico. Esto es particularmente interesante ya que podría permitir la modulación de las propiedades estéricas y electrónicas del ligando, modificando su reactividad y propiedades de coordinación, tanto para la coordinación de cationes metálicos como, potencialmente, de aniones a través del bismuto. Primero, llevamos a cabo la síntesis de ligandos tris(2-piridilo) con sustituyentes con diferentes propiedades electrónicas, incluyendo sustituyentes electroattractores, en la posición 6 del anillo aromático. Además de modificar las propiedades dadoras y estéricas de la piridina, la incorporación de sustituyentes electroattractores debería resultar en un incremento de la acidez de Lewis del átomo de bismuto. Llevamos a cabo la síntesis de los ligandos $[\text{Bi}(6\text{-R-2-py})_3]$ [$\text{R} = \text{Br}$ (**11/2**), CF_3 (**12/3**), Ph (**13/4**)] por reacción de la correspondiente 2-litio piridina con BiCl_3 en THF o Et_2O a -78°C (**Esquema 19**). Para confirmar la formación de las bismutinas, se han cristalizado y determinado sus estructuras por difracción de rayos X (**Figura 45**).



Esquema 19. Síntesis de los ligandos tris(2-piridilo) 6-sustituidos **11/2**, **12/3** y **13/4**.

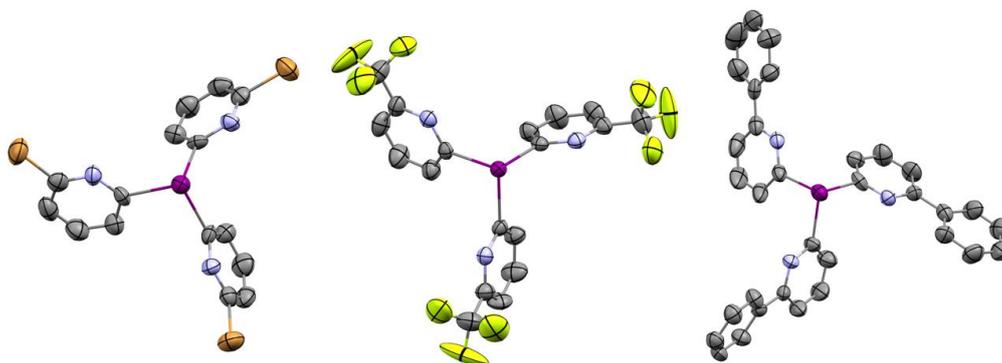
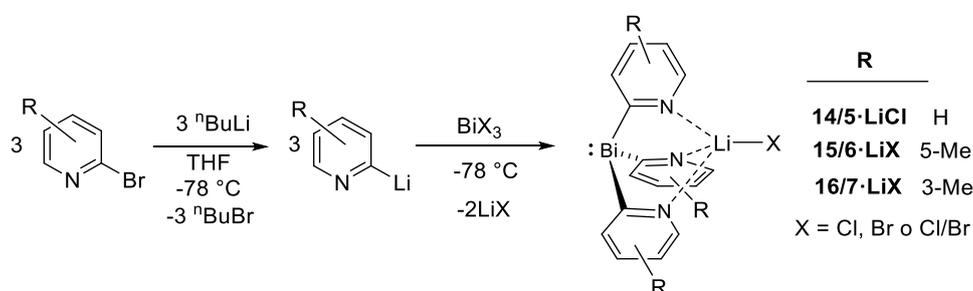


Figura 45. Estructuras de rayos X de los compuestos **11/2** (izquierda), **12/3** (centro) y **13/4** (derecha). Leyenda de color: C (gris), Bi (morado), N (azul), Br (marrón), F (amarillo).

La metodología sintética utilizada para la obtención de ligandos con sustituyentes en la posición 6 del anillo pudo ser adaptada para la preparación de otras bismutinas, tal y como se muestra en el **Esquema 20**. Debido a la ausencia de impedimento estérico en las

proximidades del átomo de nitrógeno, los nuevos ligandos se aislaron como complejos de haluro de litio **14/5·LiCl**, **15/6·LiX** y **16/7·LiX** (X = Br, Cl), donde el catión Li^+ de la unidad LiX está coordinado por los tres átomos de nitrógeno de las piridinas, como demuestran las estructuras cristalinas de estos compuestos (**Figura 46**). La coordinación a LiX es resultado de la formación de LiCl y LiBr en el seno de reacción, siendo este último el resultado del intercambio Br/Cl de LiCl con el subproducto $n\text{BuBr}$. En los compuestos **14/5·LiCl** (con las piridinas sin sustituir) y **15/6·LiX** (con el metilo en la posición 5 de la piridina) el centro de Bi(III) está expuesto debido a la ausencia de impedimento estérico en sus alrededores. Como consecuencia, estos compuestos establecen interacciones $\text{Bi}\cdots\text{X}$ dando lugar a la formación de una estructura polimérica 1D (**Figura 46a y b**). Por el contrario, la presencia de un grupo metilo en la posición 3 del anillo piridínico en el compuesto **16/7·LiX** genera impedimento estérico alrededor del átomo puente de bismuto, ya que ahora los grupos Me flanquean al bismuto (**Figura 46c**), desfavoreciéndose así la interacción $\text{Bi}\cdots\text{X}$. Este resultado ilustra cómo se puede controlar la accesibilidad al átomo de bismuto, y por lo tanto su acidez de Lewis al dotarle de protección estérica.



Esquema 20. Síntesis de los haluros de litio de los ligandos tris(2-piridilo) **14/5**, **15/6** y **16/7**.

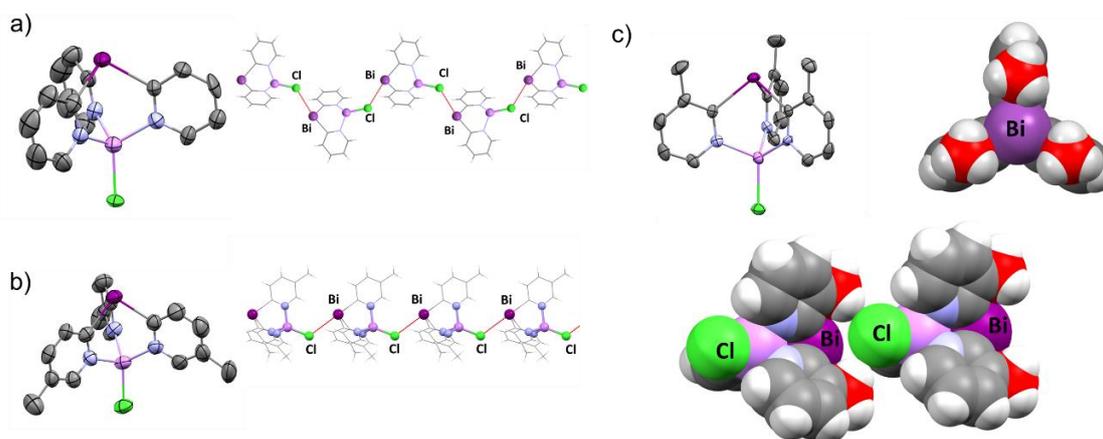


Figura 46. (a, izquierda) Estructura en estado sólido de la unidad monomérica **14/5·LiCl** (a, derecha) Vista a lo largo del eje b y formación de la estructura zig-zag a través de interacciones $\text{Bi}\cdots\text{Cl}$ entre las unidades monoméricas. (b, izquierda) Estructura en estado sólido de la unidad monomérica **15/6·LiX** (b, derecha) Vista a lo largo del eje b y formación de la estructura zig-zag a través de interacciones $\text{Bi}\cdots\text{Cl}$ entre las unidades monoméricas. (c, derecha) Estructura en estado sólido de la unidad monomérica **16/7·LiX** (c, izquierda) Vista “space-filling” a través del eje Bi-Li con los grupos metilo resaltados en rojo. (c, abajo) Representación “space-filling” de dos moléculas **16/7·LiX** adyacentes. Leyenda de color: C (gris), Bi (morado), N (azul), Li (rosa), Cl (verde).

La obtención de los ligandos **14/5**, **15/6** y **16/7** como complejos de haluros de litio demuestra su mayor afinidad por el catión Li^+ , en contraste con los ligandos sustituidos en la posición 6 del anillo piridínico.

Los resultados discutidos en esta sección destacan el potencial de la introducción de sustituyentes en los anillos piridínicos para controlar la capacidad coordinante del ligando tanto a centros metálicos (a través de los nitrógenos piridínicos) como a aniones a través del bismuto.

7.1.2. Estabilidad de los ligandos tris(2-piridil)bismutina

Debido a la baja estabilidad que generalmente presentan los enlaces Bi-C decidimos hacer pruebas de estabilidad con los compuestos sintetizados. Tanto los ligandos **11-13**/(**2-4**) como los complejos **14/5**·LiCl, **15/6**·LiX y **16/7**·LiX son térmicamente estables y se pueden almacenar en forma sólida indefinidamente bajo atmósfera de N_2 . Además, son estables a la humedad y a la hidrólisis a excepción del compuesto **16/7**·LiX, que se hidroliza dando lugar a 6-Me-2-H-py. Esta estabilidad permite que los compuestos **14/5** y **15/6** se pueden obtener como ligandos libres (sin coordinar LiX) a través de una extracción tolueno/agua. Una vez obtenidos los nuevos ligandos se procedió al estudio de sus propiedades de coordinación.

7.1.3. Estudios de coordinación de los ligandos tris(2-piridil)bismutina

Primero estudiamos el comportamiento de los ligandos frente a LiCl. Tanto el ligando **14/6** como el ligando **15/6** fueron capaces de coordinar LiCl. En la **Figura 47** se observan los espectros de ^1H RMN para el ligando **15/6** tras la adición sucesiva de LiCl. El mayor cambio en el desplazamiento químico se produce para el protón 6, marcado en rojo. Además de los cambios en las señales de protón del ligando se observa la aparición de un singlete a 6.2 ppm en el espectro de ^7Li , indicativo de la coordinación del ligando a LiCl. Sin embargo, para los ligandos **11/2**, **12/3**, **13/4** y **17/1** no se observa coordinación de LiCl. Esto indica que la sustitución en la posición 6 del anillo piridínico bloquea por completo la coordinación a LiCl.

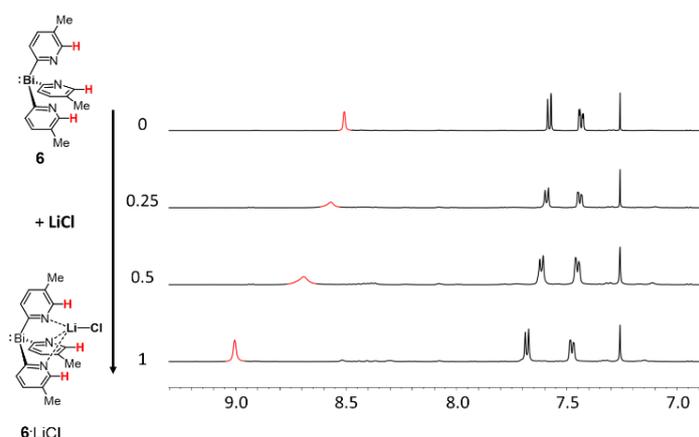
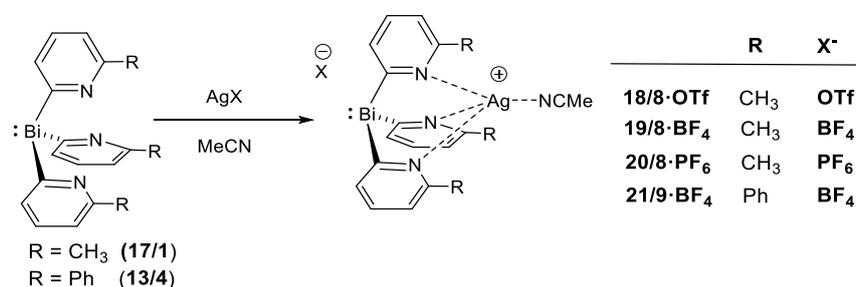


Figura 47. Espectros de ^1H RMN del ligando **15/6** tras sucesivas adiciones de LiCl. La coordinación de LiCl queda evidenciada por la gran variación de desplazamiento químico de H_6 (cerca del átomo de nitrógeno, resaltado en rojo). El espectro para 1 equivalente de LiCl es

igual al del compuesto **15/6·LiCl** en CDCl_3 . No se observan cambios en el desplazamiento químico tras añadir más de 1 equivalente de LiCl .

El siguiente paso fue estudiar la coordinación de los ligandos frente a otros cationes metálicos. La reacción del ligando **17/1** con 1 equivalente de AgOTf , AgBF_4 o AgPF_6 en MeCN dio lugar a los nuevos complejos $[\text{Bi}(\text{6-Me-2-py})_3\text{Ag}(\text{MeCN})]\text{OTf}$ (**18/8·OTf**), $[\text{Bi}(\text{6-Me-2-py})_3\text{Ag}(\text{MeCN})]\text{BF}_4$ (**19/8·BF₄**) y $[\text{Bi}(\text{6-Me-2-py})_3\text{Ag}(\text{MeCN})]\text{PF}_6$ (**20/8·PF₆**), de igual manera obtuvimos el complejo **21/8·BF₄** por reacción de **13/4** con un equivalente de AgBF_4 (**Esquema 21**). A diferencia de para los ligandos **17/1** y **13/4**, no se observó coordinación frente a AgX ($\text{X} = \text{OTf}, \text{BF}_4, \text{PF}_6$) para los ligandos **11/2** y **12/3**, sustituidos en la posición 6 con grupos Br y CF_3 , respectivamente. Teniendo en cuenta que el radio de van der Waals del grupo Me (2.23 \AA) está entre el radio del CF_3 (2.74 \AA) y del Br (1.85 \AA),⁷¹ la incapacidad de los ligandos **11/2** y **12/3** para coordinar Ag^+ probablemente se deba al carácter electrotractor de los sustituyentes más que a motivos estéricos.



Esquema 21. Síntesis de los complejos **18-21**.

En los complejos **18/8·OTf·MeCN**, **19/8·BF₄**, **20/8·PF₆·2CH₃CN** y **21/9·BF₄** el átomo de plata está coordinado por los tres átomos de nitrógeno de las piridinas y por una molécula de acetonitrilo. Mientras que los ligandos tris(3-piridil)fosfina son capaces de coordinar centros metálicos a través del par solitario del átomo puente de fósforo debido a su carácter dador, como vimos en la Introducción (**Figura 20a**), la mayor estabilidad del par solitario del átomo de bismuto en los ligandos **17/1** y **13/4** impide su coordinación al centro metálico de plata través del átomo de bismuto. En su lugar, la mayor acidez del átomo de bismuto, en comparación con el fósforo, permite el establecimiento de interacciones con aniones y moléculas de disolvente, comportándose como un ácido de Lewis (efecto también observado en las interacciones Bi-Cl en los complejos **14-16**). Este efecto queda ilustrado en los compuestos **18/8·OTf** en el que el átomo de Bi(III) interacciona con un oxígeno del anión triflato y con el nitrógeno de una molécula de MeCN (**Figura 48a**) y en el complejo **21/9·BF₄**, en el que se observa una interacción entre uno de los átomos de flúor del anión BF_4^- y el centro de Bi(III) (**Figura 48b**).

⁷¹ (a) A. Bondi, *J. Phys. Chem.* **1964**, *68*, 441-451; (b) M. Charton, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 615-618.

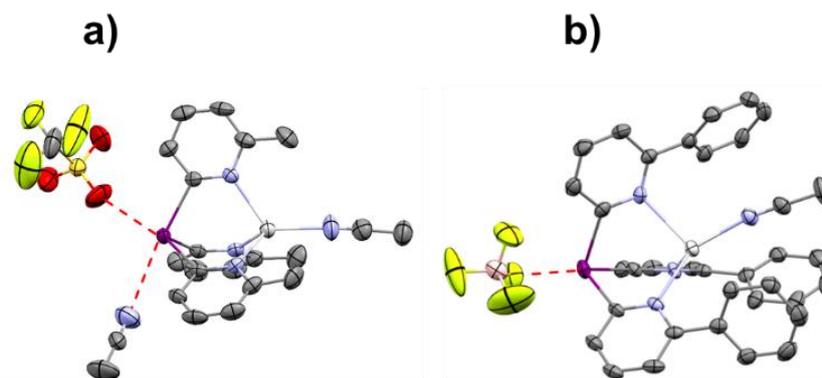


Figura 48. (a) Estructura de rayos-X del complejo **18/8-OTf** ($[\text{Bi}(6\text{-Me-2-py})_3\text{Ag}(\text{MeCN})]\text{OTf}$). (b) Estructura de rayos-X del complejo **21/9-BF₄** ($[\text{Bi}(6\text{-Ph-2-py})_3\text{Ag}(\text{MeCN})]\text{BF}_4$). Leyenda de color: C (gris), Bi (morado), N (azul), Ag (gris claro), F (amarillo), B (rosa), O (rojo).

En los siguientes apartados abordaremos los estudios de coordinación de los ligandos **17/1** y **13/4** frente a otras sales metálicas ilustrando la reactividad no inocente de este tipo de ligandos, en los que se observan reacciones de formación de bipyridinas y de transferencia de grupos piridina.

7.1.4. Reactividad no inocente frente a Cu(I) y Cu(II)

Mientras que los complejos de plata **18-21** son estables bajo rigurosas condiciones anhidras, los correspondientes complejos de cobre de los ligandos **17/1** y **13/4** son menos estables. La reacción de $[\text{Cu}(\text{MeCN})_4]\text{BF}_4$ con el ligando **17/1** a temperatura ambiente en MeCN dio como resultado la formación de $[\text{Cu}(\text{Me-bpy})_2]\text{BF}_4$ (Me-bpy = 6,6'-dimetil-2,2'-bipyridina)⁷² y del inusual complejo de Bi(III)/Cu(I) $[\{\text{Bi}(6\text{-Me-2-py})_3\text{Cu}\}\text{Cu}(\text{MeBpy})](\text{BF}_4)_2$ (**22/10·(BF₄)₂**). El catión **22/10⁺** (**Figura 49**) consiste en una unidad $[\text{Bi}(6\text{-Me-2-py})_3\text{Cu}]^+$ y otra $[(\text{Me-bpy})\text{Cu}]^+$, dando lugar a una estructura que posee dos átomos de cobre con coordinación trigonal plana, como revelaron los estudios de difracción de rayos X.

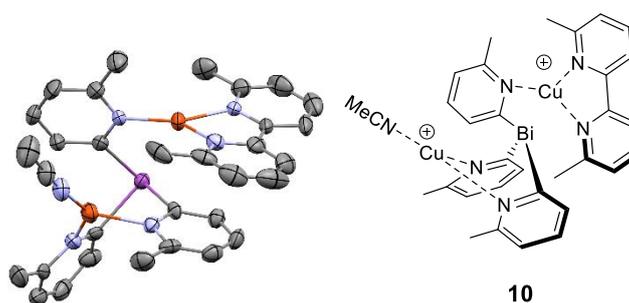


Figura 49. Estructura de estado sólido del compuesto y representación del dicatión **22/[10]²⁺**. Leyenda de color: C (gris), Bi (morado), N (azul), Cu (naranja).

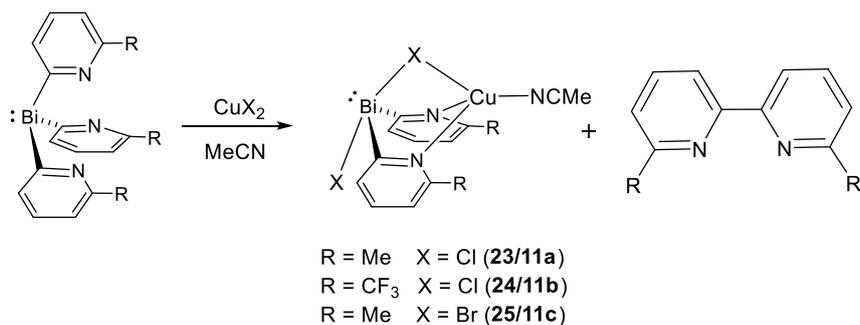
La formación de bipyridina podría ser el resultado de la eliminación reductora, desde el complejo inicial $[\text{Bi}(6\text{-Me-2-py})_3\text{Cu}(\text{MeCN})]^+$. En vista a este resultado se realizaron

⁷² J. E. Parks, B. E. Wagner, R. H. Holm, *J. Organomet. Chem.* **1973**, 56, 53-66.

estudios *in situ* por RMN de las reacciones de los ligandos **17/1** y **13/4** con las sales metálicas $[\text{Cu}(\text{MeCN})_4]\text{BF}_4$ y CuCl en MeCN-d_3 bajo atmósfera de N_2 . La reacción de **17/1** y **13/3** con CuBF_4 dio lugar tras 5 y 7 días, respectivamente, a pequeñas cantidades de las bipyridinas Me-bpy y Ph-bpy (6,6'-dimetil-2,2'-bipyridina y 6,6'-difenil-2,2'-bipyridina), como se observó por RMN de ^1H . Esta reacción tuvo lugar más rápidamente en presencia de CuCl en vez de $[\text{Cu}(\text{MeCN})_4]\text{BF}_4$. En la reacción del ligando **13/4** con CuCl (1:1) en MeCN se observó la formación de una disolución roja, y la formación de Ph-bpy en tan sólo 10 minutos. Después de 24 horas a temperatura ambiente se observó la formación mayoritaria de Ph-bpy junto con una pequeña presencia de productos sin identificar y un precipitado negro. Para el ligando **17/1** se observó una reactividad similar, aunque la formación de Me-bpy se produjo de forma más lenta (80% de conversión tras 5 días a temperatura ambiente). El hecho de que la velocidad de reacción de estas reacciones de acoplamiento está influenciada por el anión, con marcadas diferencias entre BF_4^- y Cl^- , es una observación muy interesante. Como se ha observado en los estudios de coordinación previos, el centro de bismuto puede interaccionar con aniones. La presencia de aniones más coordinantes como el Cl^- (comparado con el anión poco coordinante BF_4^-) podría potencialmente desencadenar el acoplamiento de las piridinas por la transferencia del halógeno al átomo de bismuto, formando especies más reactivas de bismuto hipervalentes, las cuales podrían facilitar la transferencia del grupo 2-piridilo y la eliminación reductora para formar bipyridinas.

La obtención de bipyridinas a través de reacciones de acoplamiento mediadas por $\text{Cu}(\text{II})$ es un protocolo sintético bien establecido y por lo tanto un mecanismo plausible para el acoplamiento de los grupos 2-piridilo observados en nuestro estudio, y que involucraría la desproporción de $\text{Cu}(\text{I})$ a $\text{Cu}(\text{0})$ y $\text{Cu}(\text{II})$.^{72,73} Para estudiar esta posibilidad, se hizo reaccionar CuCl_2 con el ligando **17/1** (1:1) en MeCN a temperatura ambiente, obteniéndose el producto $[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{MeCN})(\mu\text{-Cl})(6\text{-Me-2-Py})_2\text{Bi}^{\text{III}}\text{Cl}]$ (**23/11a**), que pudo ser aislado como cristales naranjas. La reacción del ligando **12/3** con CuCl_2 en las mismas condiciones dio el complejo análogo $[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{MeCN})(\mu\text{-Cl})(6\text{-CF}_3\text{-2-Py})_2\text{Bi}^{\text{III}}\text{Cl}] \cdot \text{MeCN}$ (**24/11b**). El complejo $[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{MeCN})(\mu\text{-Cl})(6\text{-Me-2-Py})_2\text{Bi}^{\text{III}}\text{Br}] \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ (**25/11c**) fue obtenido a partir de la reacción del ligando **11/2** con CuBr_2 . Estudios *in situ* de RMN de ^1H confirmaron la formación de las correspondientes bipyridina en cada una de estas reacciones (**Esquema 22**). Los compuestos **23-25/11a-11c** son estables en MeCN incluso en presencia de aire durante varios días, después de los cuales se observa una pequeña cantidad de piridina libre, pero no se observa la formación de bipyridina, probando que la reacción de acoplamiento no es el resultado de la presencia de oxígeno o humedad. Es decir, estos compuestos no parecen ser intermedios en la reacción de acoplamiento C-C.

⁷³ G. M. Whitesides, C. P. Casey, J. K. Krieger, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 1379-1389



Esquema 22. Formación de los productos **23/11a**, **24/11b** y **25/11c**.

Los complejos **23/11a**, **24/11b** y **25/11c** son isoestructurales, con una disposición Bi(III)/Cu(I) que consiste en un par iónico entre el anión hipervalente $[\text{X}_2\text{Bi}(2\text{-R-py})_2]^-$ ($X = \text{Cl}, \text{Br}$) y el catión $\text{Cu}(\text{MeCN})^+$, ilustrando la habilidad de estas bismutinas de coordinar simultáneamente cationes y aniones. La **Figura 50** (izquierda) muestra la estructura en estado sólido del compuesto **23/11a**. Los átomos de cobre están coordinados por las dos piridinas de los aniones $[\text{X}_2\text{Bi}(2\text{-R-py})_2]^-$ y por uno de los halogenuros. La conclusión de que estos complejos contienen aniones $[\text{X}_2\text{Bi}(2\text{-R-py})_2]^-$ hipervalentes se apoya en la comparación de las longitudes de los enlaces Bi-X de los puentes Cu-(μ -X)-Bi, que son similares a los observados anteriormente en los pocos ejemplos conocidos de aniones $[\text{X}_2\text{BiR}_2]^-$ caracterizados estructuralmente. Por ejemplo, Bi-Cl 2.688(3) y 2.773(3) Å en **23/11a** vs 2.674(2) Å y 2.800(2) Å en $[\text{Cl}_2\text{BiAr}_2]^-$ (Ar = 2-metilfenilo).⁷⁴ En general, la formación y las estructuras de **23-25/11a-11c** ilustran dos puntos importantes i) es probable que la reacción de acoplamiento de los grupos 2-piridilo implique, al menos en parte, Cu(II) (producido a través de la desproporción de $2\text{Cu(I)} \rightarrow \text{Cu(0)} + \text{Cu(II)}$), y ii) que los ligandos 2-piridil bismutina pueden comportarse como ligandos anfífilos, pudiendo coordinar simultáneamente cationes, a través de las piridinas, y aniones, a través del bismuto.

Merece la pena señalar que el compuesto **23/11a** cristaliza en el grupo espacial tetragonal P41 (**Figura 50**) en el que las moléculas se asocian a través de interacciones Bi...Cl en polímeros helicoidales quirales formados por cuatro moléculas de **23/11a**. Esto conduce a la formación de una hélice diestra (**Figura 50**, derecha). El análisis de más cristales del compuesto **23/11a** nos permitió confirmar la presencia del otro enantiomorfo, que cristaliza en el grupo espacial P43, en cristales que contienen únicamente la hélice zurda (véase material suplementario del **Artículo III**). El compuesto **23/11a** es un ejemplo de enantimorfismo cristalino que surge de un complejo aquiral.⁷⁵

⁷⁴ Y. Matano, H. Nomura, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 3028-3031.

⁷⁵ (a) M. A. Beswick, Y. G. Lawson, P. R. Raithby, J. A. Wood, D. S. Wright, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 1921-1922; (b) C. Janiak, A. C. Chamayou, A. K. M. Royhan Uddin, M. Uddin, K. S. Hagen, M. Enamullah, *Dalton Trans.* **2009**, 3698-3709.

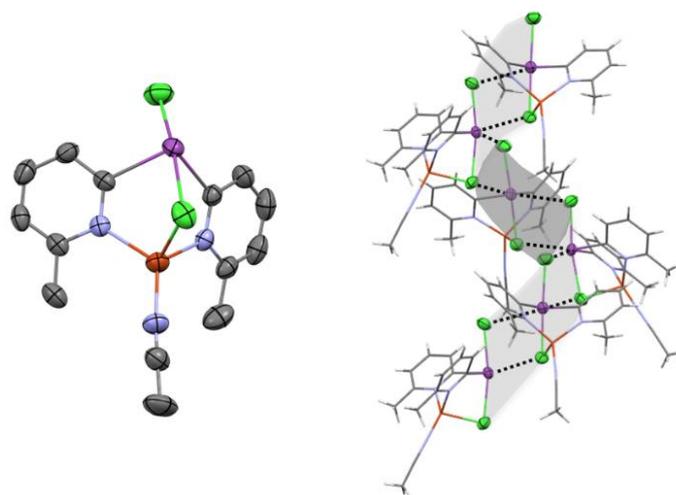


Figura 50. (Izquierda) Estructura en estado sólido del complejo **23/11a**. Los compuestos **24/11b** y **25/11c** son isoestructurales. (Derecha) Asociación de moléculas de **23/11a** en la red (se muestra la hélice de mano derecha presente en P41; para los detalles de la disposición helicoidal opuesta, véase material suplementario del **Artículo III**). Leyenda de color: C (gris), Bi (morado), N (azul), Cu (naranja), Cl (verde).

7.1.5. Reactividad no inocente frente a Fe(II) y Au(I).

La reacción del ligando **17/1** con FeCl_2 , dio lugar al complejo heterobimetálico $[\text{ClBi}(6\text{-Me-2-Py})_2\text{FeCl}_2]$ (**26/12**) (**Figura 51a**), cuya estructura es similar a la observada para los compuestos **23-25/11a-11c**. La formación de **26/12** parece ser el resultado de la transferencia metal-halógeno del centro de Fe(II) a Bi(III). Esta transferencia metal-halógeno también se observó en la reacción de FeI_2 con **17/1**, que dio lugar al compuesto $[\text{Bi}(6\text{-Me-2-py})_2\text{HI}_2]$ (**27/13**). Al igual que el compuesto **26/12**, el compuesto **27/13** contiene un centro de bismuto hipervalente (**Figura 51b**) y puede considerarse como un estado avanzado de la situación observada en la estructura del **26/12**, en la que se ha producido la transferencia completa del halógeno (yodo) desde el centro de hierro al de bismuto. Esto conduciría a la formación de un complejo de bismuto aniónico $[\text{I}_2\text{Bi}(6\text{-Me-2-py})_2]^-$, cuya posterior protonación de uno de los nitrógenos piridínicos en el medio de reacción daría lugar a **27/13**. El compuesto $[\text{Bi}(6\text{-Me-2-py})_2\text{HI}_2]$ (**27/13**), además de presentar un enlace de hidrógeno N-H...N relativamente fuerte entre los dos grupos piridilo, forma dímeros en estado sólido a través de interacciones intermoleculares Bi-I...Bi (**Figura 51c**).

La capacidad de **17/1** para actuar como agente de transferencia de piridinas se observó en su reacción con $(\text{OTf})\text{AuPPh}_3$, la cual permitió la obtención del compuesto $[\{(6\text{Me-2-Py})\text{Au}(\text{PPh}_3)\}_2\text{H}]\text{OTf}$ (**28/14-OTf**) (**Figura 51d**). El catión consiste en un dímero de oro unido a través de interacciones aurofílicas Au-Au, en el que uno de los átomos de nitrógeno está protonado, lo que da lugar a la formación de un enlace de hidrógeno N-H...N relativamente fuerte.

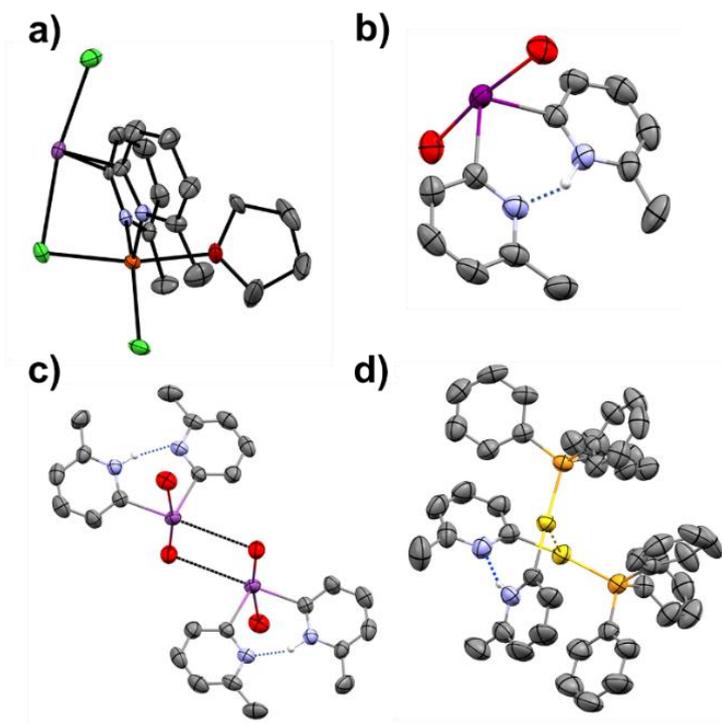


Figura 51. (a) Estructura molecular de $[ClBi(6-Me-2-Py)_2FeCl_2]$ (**26/12**). (b) Estructura en estado sólido de **27/13** y (c) su asociación en dímeros mediante interacciones intermoleculares Bi-I. (d) Estructura en estado sólido del catión piridilo de oro $[(6Me-2-Py)Au(PPh_3)_2H]$ (**28/14**). Leyenda de color: C (gris), Bi (morado), N (azul), Au (amarillo), P (naranja claro), Fe (naranja oscuro), O (rojo oscuro), Cl (verde), I (rojo).

7.1.6. Conclusiones

Como se ha demostrado en este trabajo uno de los mayores intereses de los ligandos del tipo $Bi(2-py')_3$ es su capacidad para comportarse como ligandos anfífilos, siendo capaces de coordinar simultáneamente aniones a través del átomo puente de bismuto y cationes a través de los átomos de nitrógeno de los grupos piridilo. Este estudio ha proporcionado una familia de ligandos con grupos electrodonadores y electroaceptores en varias posiciones de los anillos de piridina. La naturaleza de los sustituyentes (electrodonadores o electroaceptores), así como sus efectos estéricos tiene un impacto significativo en las propiedades del ligando. Por ejemplo, la introducción de grupos Br y CF_3 en la posición 6 del anillo piridínico reduce considerablemente la capacidad coordinante de los ligandos a centros metálicos. Por el contrario, la presencia de un metilo en la posición 3 del anillo protege estéricamente al bismuto, reduciendo dramáticamente su capacidad para interactuar con aniones. Estas modulaciones permiten controlar la capacidad de coordinación del ligando con respecto a cationes y aniones. Las bismutinas $Bi(2-py')_3$ presentan además una rica e interesante reactividad, favorecida por la debilidad de los enlaces C-Bi, como se observa en sus reacciones con Cu(I/II), Fe(II) y Au(I). En el caso del Cu(I), se observa el acoplamiento de los grupos piridilo para formar las bipyridinas correspondientes, y cuya velocidad de reacción depende del anión presente en la sal de Cu(I) utilizada. Una característica relacionada es la capacidad de los ligandos de bismuto

para intercambiar ligandos, permitiendo transferencias metal-halógeno o de grupos piridilo con sales de Fe(II) y Au(I), que ilustran la capacidad de estas bismutinas para actuar como reactivos de transferencia de piridinas térmicamente estables.

7.2. Artículo IV: Cation- and Anion-Mediated Supramolecular Assembly of bismuth and Antimony Tris(3-pyridyl) Complexes. *Inorg. Chem.* **2021**, *60*, 19206-19218.

Como hemos visto en la Introducción y en el **Capítulo I**, los ligandos tris(3-piridilo) pueden permitir la formación de estructuras supramoleculares mediante su coordinación simultánea a varios centros metálicos. En el **Artículo I** se utilizó una estrategia de postfuncionalización del aluminato [EtAl(2-py)₃Li] mediante la reacción con el alcohol 3-py-CH₂-OH para introducir la funcionalidad 3-piridilo. En el **Artículo II** se pudo preparar el aluminato [EtAl(3-py)₃Li] mediante la reacción de 3-Li-py con EtAlCl₂ bajo unas condiciones de reacción cuidadosamente optimizadas. Como ya hemos comentado, la dificultad de estas síntesis reside en la falta de un método sintético general para incorporar sustituyentes 3-piridilo en el correspondiente átomo puente. Por otro lado, la incorporación de átomos con carácter metálico como átomo puente ha demostrado ser otra herramienta importante para la modulación de las propiedades del ligando, tales como el ángulo de mordedura, las propiedades de coordinación o la introducción de reactividad adicional, como se ilustró en el **Artículo III**, donde los ligandos Bi(2-py')₃ permitieron el acceso a una rica reactividad no inocente y a la posibilidad de interactuar con aniones gracias a la acidez de Lewis del bismuto.

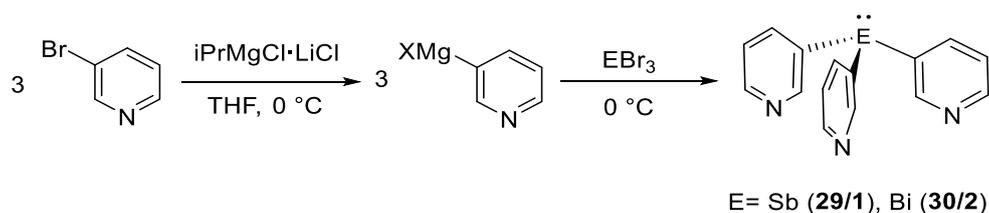
Los estudios de ligandos tris(3-piridilo) basados en átomos metálicos de los elementos representativos estaban limitados a los recientes ejemplos de aluminio [EtAl(3-py)₃Li] (**Artículo II**) y al ligando de estaño PhSn(3-py)₃, preparado tras el inicio de esta Tesis Doctoral. El uso de antimonio y bismuto en el área de la química supramolecular permanece en gran medida inexplorado en comparación con los elementos más ligeros del grupo 15 (nitrógeno y fósforo). Esto se debe fundamentalmente a los retos sintéticos asociados a la preparación de este tipo de compuestos.

En este trabajo se ha llevado a cabo la síntesis de los derivados E(3-py)₃ (E = Sb y Bi) y se ha estudiado su química de coordinación. Estos ligandos forman MOF 3D por coordinación a sales de Cu(I) y Ag(I) con aniones poco coordinantes (PF₆⁻, SbF₆⁻ y OTf⁻). Estas estructuras están formadas por una subred catiónica de jaulas M₄L₄ (M = Cu(I), Ag(I), L = ligando E(3-py)₃) unidas entre sí por enlaces Sb/Bi-M. La mayor acidez de Lewis del bismuto en comparación con el antimonio permite la formación de interacciones bismuto...anión que dan lugar al colapso de la estructura de MOF 3D. Esto se observa en la reacción del ligando Bi(3-py)₃ con [Cu(MeCN)₄]PF₆ y la formación de un polímero de coordinación 1D. La formación de estructuras de menor dimensionalidad se observa también cuando se emplean metales más duros (como Li⁺), como se ilustra en la reacción de Bi(3-py)₃ con LiBr.

Este estudio muestra el efecto director del ligando y, en particular, el impacto de los efectos electrónicos del átomo puente en la formación de la estructura supramolecular final. De esta manera, la utilización de Bi(3-py)₃, donde las interacciones anión...átomo puente pueden competir con la coordinación al metal, permite la formación de estructuras de menor dimensionalidad.

7.2.1. Síntesis de los ligandos **29/1** y **30/2** y su caracterización

El primer paso de este estudio fue desarrollar una síntesis eficiente para la obtención los ligandos $\text{Sb}(\text{3-py})_3$ (**29/1**) y $\text{Bi}(\text{3-py})_3$ (**30/2**). Los ligandos se obtuvieron a través de la reacción de la 3-bromo-piridina con $i\text{PrMgCl}\cdot\text{LiCl}$ (reactivo de Turbo-Grignard) a 0°C en THF seguido de la adición de EBr_3 ($\text{E} = \text{Sb}, \text{Bi}$). El tiempo de reacción, el disolvente y el haluro metálico empleados resultaron cruciales para obtener altos rendimientos de los ligandos **29/1** y **30/2**. En particular, el uso de EBr_3 en lugar de ECl_3 es clave para obtener buenos rendimientos. Tras optimizar las condiciones de reacción, los ligandos $\text{Sb}(\text{3-py})_3$ (**29/1**) y $\text{Bi}(\text{3-py})_3$ (**30/2**) pudieron aislarse con rendimientos cristalinos del 74 y 80%, respectivamente.



Esquema 23. Síntesis de ligandos **29/1** y **30/2**.

Las estructuras en estado sólido de los ligandos **29/1** y **30/2** se muestran en la **Figura 52**. Las moléculas de **29/1** y **30/2** presentan centros de $\text{Sb}(\text{III})$ y $\text{Bi}(\text{III})$ piramidales. Los ángulos C-E-C más cerrados en el derivado de bismuto **30/2** [$\text{C}_{\text{py}}\text{-Bi-C}_{\text{py}}$ intervalo $90.5(1)\text{-}96.3(1)^\circ$] indican un mayor carácter p en los enlaces C-Bi y, por tanto, un mayor carácter s en el par solitario en comparación con el derivado de Sb **29/1** [$\text{C}_{\text{py}}\text{-Sb-C}_{\text{py}}$ intervalo $91.3(1)\text{-}98.5(2)^\circ$]. Ambas especies presentan estructuras poliméricas 1D como resultado de la formación de interacciones intermoleculares $\text{Sb}\cdots\text{N}$ o $\text{Bi}\cdots\text{N}$ (**Figura 52**).

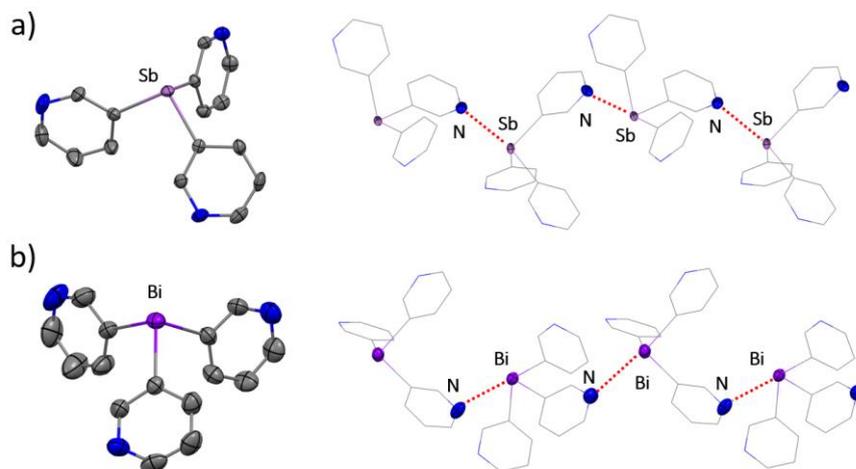


Figura 52. (a, izquierda) Estructura molecular de la unidad monomérica de **29/1**. (a, derecha). Formación de una estructura de tipo zigzag en la red cristalina mediante interacciones $\text{Sb}\cdots\text{N}$ entre las unidades monoméricas [$\text{Sb}\cdots\text{N}$ $3.355(4)\text{-}3.452(4)$ Å; cf. 3.61 Å

para $\Sigma_{VDW}(Sb-N)$.^{71a,76} (b, izquierda) Estructura molecular de la unidad monomérica de **30/2**. (b, derecha) Formación de una estructura de tipo zigzag en la red cristalina mediante interacciones Bi---N entre las unidades monoméricas [Bi---N 3.374 (4) Å; cf. 3.62 Å para $\Sigma_{VDW}(Bi-N)$]. Leyenda de color: C (gris), Sb (morado claro), Bi (morado), N (azul).

7.2.2. Estudios de coordinación de los ligandos Sb(3-py)₃ y Bi(3-py)₃

Una vez optimizada la síntesis de los ligandos **29/1** y **30/2** pasamos a explorar su química de coordinación y a evaluar el impacto del átomo puente en la formación de estructuras supramoleculares. Las reacciones de **29/1** y **30/2** con AuCl(THT) (THT = tetrahidrotiofeno) dieron lugar a una compleja mezcla de productos entre los que se identificó la formación de 3,3'-bipiridina, así como a la aparición de un precipitado negro (presumiblemente Bi y/o Au metálico). En contraste, en el **Artículo III** observamos la reactividad del ligando Bi(6-Me-2-py)₃ como agente de transferencia de piridina frente a Au(I) (**Figura 51d**).

La coordinación del ligando **29/1** frente a sales de Cu(I) fue más exitosa. La difusión lenta de una disolución de [Cu(MeCN)₄]PF₆ (1 equivalente) en MeCN en una disolución de **29/1** en diclorometano dio lugar a la formación de cristales amarillos del MOF 3D **31/[1(CuPF₆)]_n** (**Figura 53**). La estructura de rayos X muestra que cuatro ligandos Sb(3-py)₃ se coordinan a cuatro átomos de cobre utilizando los tres nitrógenos de los grupos piridilo, formando una unidad heterocubano catiónica [Cu₄Sb₄(≡PF₆)]³⁺ en la que se encapsula un anión PF₆. Estas unidades [Cu₄Sb₄(≡PF₆)]³⁺ son isoestructurales respecto a la jaula discreta [{PhSn(3-py)₃]₄Cu(MeCN)₄(≡PF₆)]³⁺ descrita previamente en la Introducción (**Figura 24**).⁴³ Sin embargo, como el átomo puente de antimonio de **29/1** posee un par solitario, en lugar de estar bloqueado por un grupo Ph como en el caso del ligando PhSn(3-py)₃, puede ahora coordinarse a un átomo de cobre de una unidad de hererocubano adyacente (**Figura 53b**). Esta coordinación permite la formación de un MOF 3D donde cada unidad cubano está unida a ocho unidades de cubano adyacentes mediante enlaces Sb-Cu, de tal forma que tanto el centro de antimonio como el de cobre permanecen tetrasustituidos (**Figura 53c**), formándose huecos entre las unidades de cubano en los que se encuentran los aniones PF₆ restantes. Las longitudes de los enlaces Sb-Cu [2.596(1) Å] son similares a los enlaces dador-aceptor encontrados en los complejos de estibina-cobre, por ejemplo [Cu(SbPh₃)₄][ClO₄] (2.572-2.577 Å).⁷⁷

⁷⁶ M. Mantina, A. C. Chamberlin, R. Valero, C. J. Cramer, D. G. Truhlar, *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 5806-5812.

⁷⁷ G. A. Bowmaker, Effendy, R. D. Hart, J. D. Kildea, B. W. Skelton, E. N. de Silva and A. H. White, *Aust. J. Chem.* **1997**, *50*, 539-552.

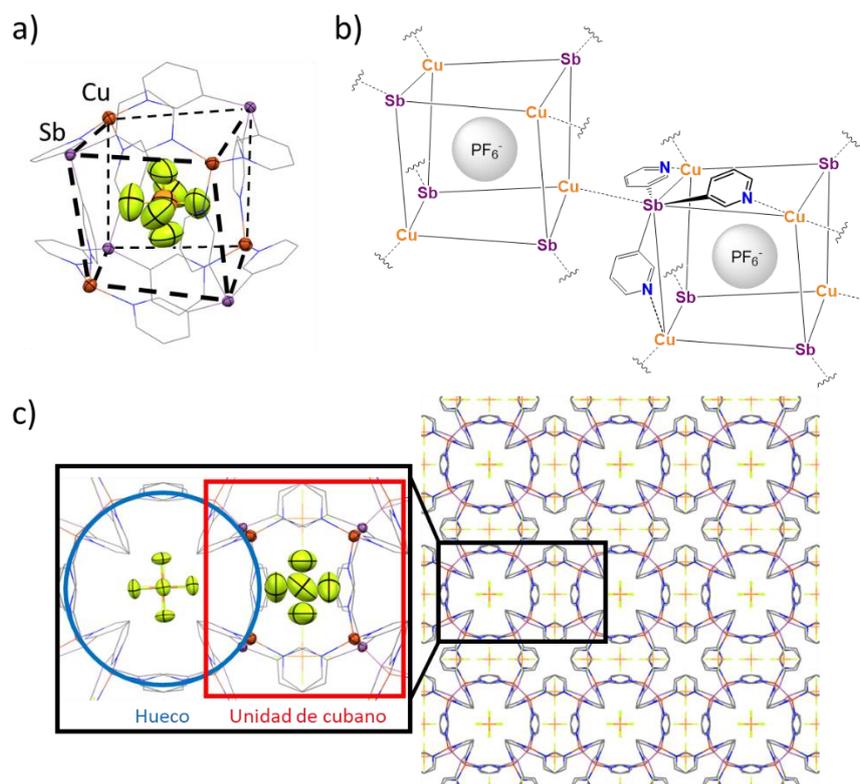
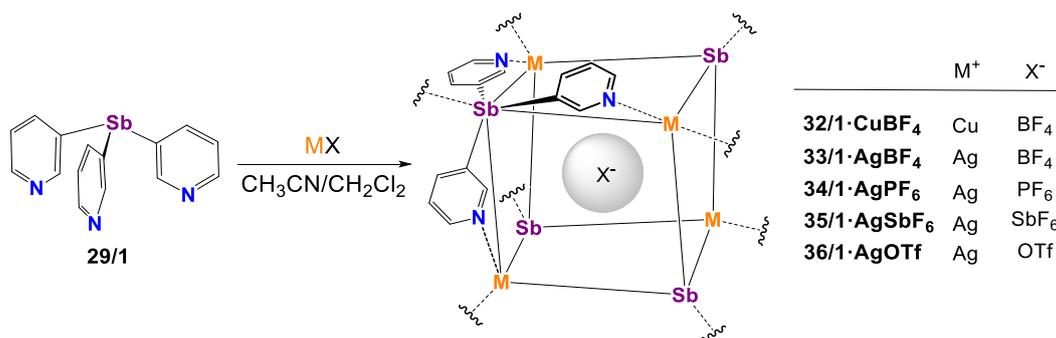


Figura 53. (a) Estructura cristalina del MOF $31/1 \cdot \text{CuPF}_6$ mostrando la unidad monomérica de heterocubano $[\text{Cu}_4(\mathbf{29}/\mathbf{1})_4(\subset\text{PF}_6)]^{3+}$. Esta unidad de heterocubano consiste en un cubo en el que los átomos de Sb y Cu están colocados alternativamente en los vértices y unidos entre sí por un grupo 3-piridilo (arista). (b) Representación esquemática de la estructura 3D polimérica en la red cristalina a través de las interacciones Sb-Cu entre las unidades monoméricas de cubano. (c) Estructura de rayos X a lo largo de los ejes a, b o c de la estructura 3D de $31/1 \cdot \text{CuPF}_6$. La estructura presenta una red en la que se alternan las unidades de cubano (resaltadas en rojo) y los huecos (resaltados en azul). 1/4 de los aniones PF_6^- se encuentran dentro de los cubanos, mientras que los otros 3/4 restantes se sitúan en los huecos. Leyenda de color: C (gris), Cu (naranja oscuro), Sb (morado claro), N (azul), P (naranja), F (amarillo).

7.2.3. Efecto de otros aniones

Para explorar el posible efecto plantilla del anión PF_6^- en la formación de $31/1 \cdot \text{CuPF}_6$, investigamos la química de coordinación de $\mathbf{29}/\mathbf{1}$ con varias sales de CuX ($\text{X} = \text{BF}_4^-$) y AgX ($\text{X} = \text{SbF}_6^-, \text{PF}_6^-, \text{BF}_4^-, \text{OTf}^-$) utilizando estequiometrías 1:1 (**Esquema 24**). El nuevo complejo de Cu(I) $32/1 \cdot \text{CuBF}_4$ y los complejos de Ag(I) $33/1 \cdot \text{AgBF}_4$, $34/1 \cdot \text{PF}_6$, $35/1 \cdot \text{AgPF}_6$ y $36/1 \cdot \text{AgOTf}$ se cristalizaron y se caracterizaron por cristalografía de rayos X. Sorprendentemente, todos los compuestos son isoestructurales y muestran la misma disposición de MOF 3D que la observada para $31/1 \cdot \text{CuPF}_6$. Una característica común de las unidades de cubano Sb_4M_4 de los complejos con Sb(3-py)_3 ($\mathbf{29}/\mathbf{1}$) es su disposición romboédrica (formada por seis paralelogramos Sb_2M_2 idénticos y casi planos de igual longitud $\text{Sb} \cdots \text{M}$) (**Figura 54c**).



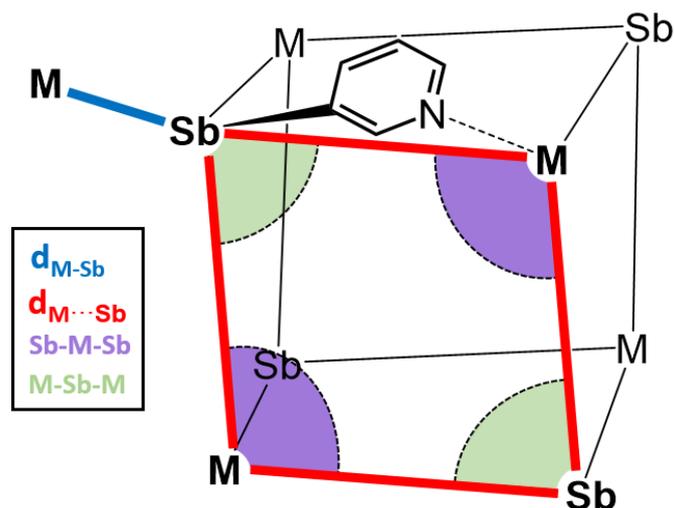
Esquema 24. Síntesis de los complejos de cobre **32/1**·CuBF₄ y de los complejos de plata **33-36/1**·AgX (X = BF₄⁻, PF₆⁻, SbF₆⁻, OTf⁻).

En la **Tabla 1** se comparan los parámetros clave de la jaula Sb₄M₄ (M = Ag, Cu) de todos los compuestos preparados con el ligando Sb(3-py)₃. Se puede observar cómo las distancias Ag-Sb, que unen las unidades Sb₄M₄ en los compuestos de AgX [intervalo 2.654(1)-2.7092(9) Å] están por debajo de la suma de los radios covalentes (cf. 2.68-2.84 Å para \sum_{cov}) y son similares a las encontradas en el complejo [Ag(SbPh₃)₄][BF₄] [media Ag-Sb 2.724 (Å)].⁷⁸ Una observación interesante es que los volúmenes de los huecos dentro de los cubanos (intervalo 102.8-138.4 Å³) se correlacionan con los volúmenes teóricos de los aniones⁷⁹ que se encuentran encapsulados dentro de cada serie (CuX y AgX). Es decir, el más pequeño para BF₄⁻ (V= 53.4 Å³) y mayores para PF₆⁻ (73.0 Å³), OTf⁻ (86.9 Å³) y SbF₆⁻ (88.7 Å³) (véase material suplementario del **Artículo IV**). De hecho, para los complejos de plata se observa una relación lineal entre los volúmenes del hueco de la jaula y el volumen del anión, con la excepción del anión OTf, de geometría más alargada, que debería, según esta correlación, tener un volumen cercano a 105 Å³.

El hecho de que todos los compuestos presenten la misma estructura híbrida de MOF 3D, independientemente del anión utilizado (débilmente coordinantes como BF₄⁻, PF₆⁻ o SbF₆⁻, así como más coordinantes como OTf⁻), sugiere que, aunque puede haber alguna contribución del efecto plantilla del anión, la estructura depende principalmente del ligando Sb(3-py)₃ (**29/1**) y su capacidad para adoptar el modo de coordinación N,N,N/Sb.

⁷⁸ A. M. Hill, W. Levason, M. Webster, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 3428-3430.

⁷⁹ M. Yamada, H. Hagiwara, H. Torigoe, N. Matsumoto, M. Kojima, F. Dahan, J. P. Tuchagues, N. Re, S. Iijima, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 4536-4549.

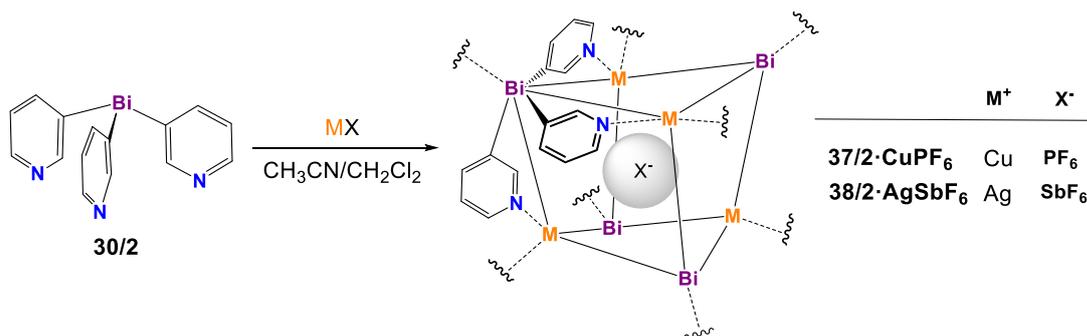


Compuesto	M-Sb (Å)	M...Sb (Å)	Sb-M-Sb (°)	M-Sb-M (°)	Volumen del hueco (Å ³)
31/1·CuPF₆	2.596(1)	6.140(1)	98.02(2)	81.36(2)	138.4
32/1·CuBF₄	2.575(1)	6.089(1)	98.29(2)	81.05(2)	125.5
33/1·AgBF₄	2.654(1)	6.183(1)	97.59(2)	81.86(1)	102.8
34/1·AgPF₆	2.6613(9)	6.2608(9)	96.39(1)	83.23(1)	113.0
35/1·AgSbF₆	2.6884(9)	6.3183(9)	96.17(1)	83.47(1)	116.1
36/1·AgOTf	2.7092(9)	6.3239(9)	97.24(1)	82.26(1)	123.5

Tabla 1. (Arriba) Representación de los ángulos y distancias clave para las unidades de cubano en los MOFs de Sb. (Abajo) Parámetros clave de la jaula Sb₄M₄ para los complejos de Cu(I) y Ag(I) del ligando **29/1**.

A diferencia del centro de Sb(III), el Bi(III) es menos dador y tiene una mayor acidez de Lewis. Esto podría traducirse en una interacción más fuerte con los aniones en el caso del ligando Bi(3-py)₃ (**30/2**). Además, a diferencia del ligando de antimonio **29/1**, que, como hemos visto, puede coordinarse a centros metálicos por el átomo de antimonio, la menor capacidad coordinante del par solitario del bismuto debería favorecer que Bi(3-py)₃ actúe como ligando tridentado N,N,N.

Sin embargo, la reacción de [Cu(MeCN)₄]PF₆ y AgSbF₆ con **30/2** dio lugar a las estructuras MOF 3D Bi(III)/Cu(I) (**37/2·CuPF₆**) y Bi(III)/Ag(I) (**38/2·AgSbF₆**), similares a las obtenidas para el ligando **31/1** (Esquema 25).



Esquema 25. Síntesis de los complejos de cobre y plata basados en bismuto **37/2·CuPF₆** y **38/2·AgSbF₆**. El ligando **30/2** presenta una coordinación tetrapodal utilizando un modo de coordinación N,N,N/Bi, y cada átomo de bismuto está coordinado a un metal, de modo que cada metal está tetracoordinado.

Compuesto	M–Bi (Å)	M···Bi (Å)	Bi–M–Bi (°)	M–Bi–M (°)	Volumen del hueco (Å ³)
37/2·CuPF₆	3.041(2)	6.065(2)	107.10(2)	69.60(2)	116.6
38/2·AgSbF₆	3.178(2)	6.260(3)	108.73(4)	67.14(3)	109.9

Tabla 2. Parámetros clave de la jaula Bi₄M₄ para **37/2·CuPF₆** y **38/2·AgSbF₆**. Nota: la definición de los ángulos y distancias clave es análoga a la de los MOFs de antimonio (Tabla 1).

A pesar de la similitud topológica de los MOFs formados con el ligando de antimonio **29/1** y el ligando de bismuto **30/2**, las jaulas E₄M₄ (E = átomo puente, M = metal) en los complejos **37/2·CuPF₆** y **38/2·AgSbF₆** están notablemente más distorsionadas que las de sus análogos de antimonio **31/1·CuPF₆** y **35/1·AgSbF₆**. Esto se puede observar comparando los datos de la **Tabla 2**, que resume los parámetros clave de la unidad cubano Bi₄M₄ de **37/2·CuPF₆** y **38/2·AgSbF₆**, con los de la **Tabla 1**. Mientras que las unidades Sb₄M₄ de los complejos de la estibina **29/1** son casi cúbicas (**Figura 54c**, izquierda), las jaulas de Bi₄M₄ de **37/2·CuPF₆** y **38/2·AgSbF₆** están mucho más distorsionadas, y cada par de caras rómbicas opuestas están giradas 90° una respecto a la otra (**Figura 54b**, izquierda). Esta mayor distorsión es en gran parte el resultado de la inusual coordinación, casi plana, de los nitrógenos piridínicos a los centros de Cu(I) y Ag(I) (**Figura 54b**, derecha), en contraste con su coordinación piramidal a Cu(I) y Ag(I) observada en todos los complejos con el ligando de antimonio **29/1** (**Figura 54c**, derecha). Esto se aprecia en las sumas de los ángulos N–M–N (ΣM_{α} , M = Cu, Ag), que son muy cercanos a 360° (ΣM_{α} = 356.7° y 358.8° para **37/2·CuPF₆** y **38/2·AgSbF₆**, respectivamente; cf. ΣM_{α} = 330.0° y 318.6° para **31/1·CuPF₆** y **35/1·AgSbF₆**, respectivamente). Esta coordinación plana de los nitrógenos y la presencia de enlaces Cu–N (1.987(6) Å) y Ag–N (2.21(2) Å) más cortos en **37/2·CuPF₆** y **38/2·AgSbF₆**,

respectivamente, en comparación con los de sus homólogos de antimonio **31/1·CuPF₆** y **35/1·AgSbF₆** (2.051(8) y 2.305(8) Å, respectivamente), son sintomáticos de la debilidad de los enlaces Bi-Cu y Bi-Ag en comparación con los enlaces Sb-Cu y Sb-Ag. Esto es lo esperado debido a la estabilización relativista del par solitario 6s² en el bismuto (en comparación con la mayor mezcla de orbitales s-p del par solitario en el análogo de antimonio), lo que hace que el átomo de bismuto en el ligando **30/2** sea un dador más débil, como se confirmó mediante cálculos DFT que se discutirán más adelante. Otro posible factor para explicar la distorsión de las unidades Bi₄M₄ de **37/2·CuPF₆** y **38/2·AgSbF₆** es el ángulo de mordedura del ligando **30/2**, que es significativamente menor que el de **29/1** (por ejemplo, C-Bi-C 94.3(3)-93.9(8)° en **37/2·CuPF₆** y **38/2·AgSbF₆**; cf. 98.7(3)-100.4(3)° en **31/1·CuPF₆** y **35/1·AgSbF₆**). Cabe señalar que se conocen pocos ejemplos de compuestos con enlaces Bi-Cu y Bi-Ag en los que el bismuto se comporta como un dador de tipo L (ligando neutro). De hecho, sólo hay unos pocos ejemplos descritos por Gabbai y Limberg donde se utilizan ligandos de tipo pinza PBiP (P = grupos fenileno-fosfina) que sitúan el centro de bismuto en las cercanías del metal.⁸⁰ En comparación con estos sistemas, **37/2·CuPF₆** posee una longitud de enlace Bi-Cu similar, pero es un ejemplo de un enlace Bi-Cu no soportado.

⁸⁰ (a) T. P. Lin, I. S. Ke, F. P. Gabbai, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 4985-4988. (b) C. Tschersich, C. Limberg, S. Roggan, C. Herwig, N. Ernsting, S. Kovalenko, S. Mebs, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 4989-4992.

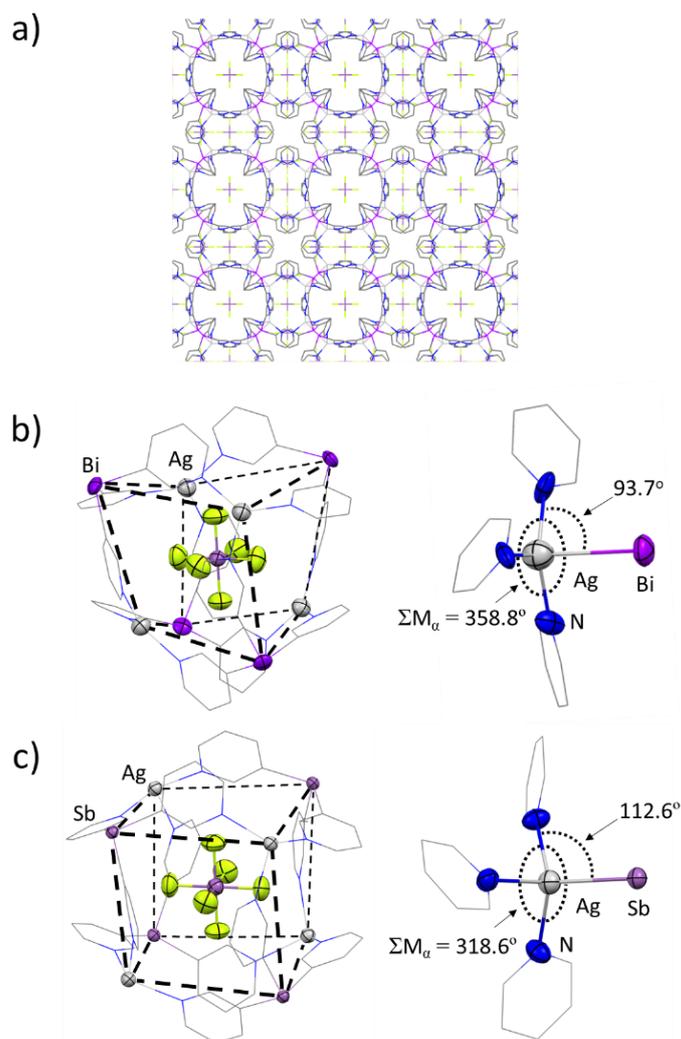


Figura 54. (a) Vista “wireframe” a lo largo del eje a , b o c de la estructura 3D de $38/2\cdot\text{AgSbF}_6$. La estructura presenta una red en la que las unidades de heterocubano Bi_4Cu_4 y los huecos están ocupados por aniones SbF_6^- (relación jaula:hueco 1:3). b y c muestran una comparación del compuesto de bismuto $38/2\cdot\text{AgSbF}_6$ y su análogo de antimonio $35/1\cdot\text{AgSbF}_6$. (b , izquierda) Fragmento de la estructura de rayos X que muestra la unidad de cubano del compuesto $38/2\cdot\text{AgSbF}_6$. Las caras de la jaula están marcadas con líneas discontinuas como guía visual. (b , derecha) Fragmento de la estructura de rayos X que muestra el ángulo N-Ag-Sb. (c , izquierda) Fragmento de la estructura de rayos X que muestra la unidad de cubano de $35/1\cdot\text{AgSbF}_6$. Las caras de la jaula están marcadas con líneas discontinuas, respectivamente. (c , derecha) Fragmento de la estructura de rayos X que muestra el ángulo N-Ag-Sb. Leyenda de color: C (gris), Ag (gris claro), Sb (morado claro), N (azul), Bi (morado) y F (amarillo).

7.2.4. Análisis computacional de las interacciones Sb/Bi-M

La interacción entre la plata y el bismuto en el compuesto $38/2\cdot\text{AgSbF}_6$ se estudió mediante cálculos DFT. Para abordar este estudio con un bajo coste computacional, empleamos un modelo sencillo tomando un fragmento de la estructura extendida de rayos X que consiste en una unidad $[\text{Ag}(\text{py})_3]^+$ unida a un ligando $\text{Bi}(\text{3-py})_3$ mediante una interacción Ag-Bi (véase material suplementario del **Artículo IV**). Este modelo, con la

geometría plana para el átomo de plata, como se observa en la estructura obtenida por difracción de rayos X, muestra una energía de enlace Bi-Ag de 14.1 kcal/mol. Los cálculos DFT también muestran que el ligando de bismuto **30/2** actúa como σ -dador en el enlace Bi-Ag. El estudio NBO indicó una interacción principal entre el par solitario del Bi [6s (80%)-6p_z (20%)] y el orbital atómico vacío de la Ag [5s (98%)]. Cálculos similares utilizando un sistema modelo para **35/1·AgSbF₆** muestran que la interacción Sb-Ag es mucho más fuerte (35.2 frente a 14.1 kcal/mol para Bi-Ag) y resulta de una interacción principal entre el par solitario del Sb [5s (66%)-5p_z (34%)] y el orbital atómico vacío de Ag [5s (100%)]. Así, la debilidad del enlace Bi-Ag proporciona una explicación para la inusual geometría plana observada para el centro de plata en **35/2·AgSbF₆** frente a la piramidalización observada en el derivado de antimonio **35/1·AgSbF₆**. Estudios de DFT similares muestran que la misma tendencia se mantiene en las estructuras de cobre, con una interacción Sb-Cu más fuerte (34.2 kcal/mol, 69% 5s + 31% 5p → 100% 5s) en comparación con la interacción Bi-Cu (15.0 kcal/mol, 79% 6s + 21% 6p → 98% 5s); por lo que nuevamente, la inusual geometría plana del cobre en **37/2·CuPF₆** puede relacionarse con la menor fortaleza del enlace Bi-Cu. De esta manera, la menor mezcla de orbitales s-p del par solitario para el bismuto junto con la naturaleza más débil de la interacción M-Bi, proporciona una explicación para las sutiles diferencias estructurales encontradas en los MOFs basados en bismuto en comparación con los de antimonio.

Los estudios preliminares que hemos realizado indican que la interacción átomo puente-metal también tiene un gran impacto en las propiedades de luminiscencia de los MOFs 3D. Por ejemplo, cuando se excita con luz ultravioleta ($\lambda_{\text{ex}} = 375 \text{ nm}$) a temperatura ambiente, el MOF Bi(III)/ Cu(I) **37/2·CuPF₆** muestra una luminiscencia de color verde ($\lambda_{\text{max,em}} = 530 \text{ nm}$), mientras que su análogo Sb **31/1·CuPF₆** muestra luminiscencia naranja ($\lambda_{\text{max,em}} = 570 \text{ nm}$, véase material suplementario del **Artículo IV**); lo que sugiere que las propiedades de luminiscencia pueden ser moduladas a través del átomo puente. En este sentido, los espectros de emisión de **31/1·CuPF₆** y **32/1·CuBF₄** son casi idénticos.

7.2.5. Efecto de las interacciones Bi-anión

El efecto estructural de cambiar el átomo puente en el ligando puede observarse en la reacción del derivado de bismuto **30/2** con CuBF₄, que conduce a la formación del polímero de coordinación 1D [Cu(30/2)₂][BF₄](**39/2·CuBF₄**) (**Figura 55a**), en lugar del MOF 3D observado para el derivado de antimonio (véase el **Esquema 24**). Aunque el complejo contiene una proporción 1:2 entre el ligando **30/2** y el CuBF₄, su formación se observa independientemente de la estequiometría utilizada (1:1 o 1:2). La estructura obtenida por difracción de rayos X revela una compleja estructura que consiste en un polímero de coordinación 1D formado por tres cadenas paralelas en las que no se observa coordinación del bismuto al centro de cobre (cadenas laterales y central en la **Figura 55b**). La elevada acidez de Lewis del bismuto se manifiesta a través de las interacciones entre uno de los átomos de flúor del anión BF₄⁻ y el centro de Bi (etiquetado como Bi1 en la **Figura 55**), que son particularmente cortas para los ligandos en las cadenas laterales de bismuto [Bi...F 3.104(9) Å; cf. 3.54 Å para $\sum_{\text{VDW}}(\text{Bi-F})$].⁷⁵ Los ligandos de bismuto de la cadena central (Bi2) también forman contactos F...Bi, aunque más largos [3.357(9) Å], lo que sugiere interacciones más débiles.

Aunque es difícil determinar las razones exactas para el cambio de la estructura de MOF 3D encontrada en los complejos **32/1**·CuBF₄ y **37/2**·CuPF₆ a la de un polímero 1D observada en el complejo **39/2**·CuBF₄, se trata de un ejemplo de dirección aniónica. Es importante destacar que, a este respecto, el átomo puente de bismuto del ligando **30/2** tiene una mayor acidez de Lewis que el átomo puente de antimonio de **29/1**, lo que conduce a una mayor capacidad para producir interacciones anión-átomo puente. En resumen, la menor basicidad de Lewis del bismuto conduce a una menor fortaleza de los enlaces Bi-metal y a interacciones Bi-anión más fuertes, que de ser lo suficientemente fuertes, pueden desviar la termodinámica de la estructura del MOF 3D dando lugar a la estructura 1D, como se ve en la coordinación del ligando **30/2** frente a CuBF₄.

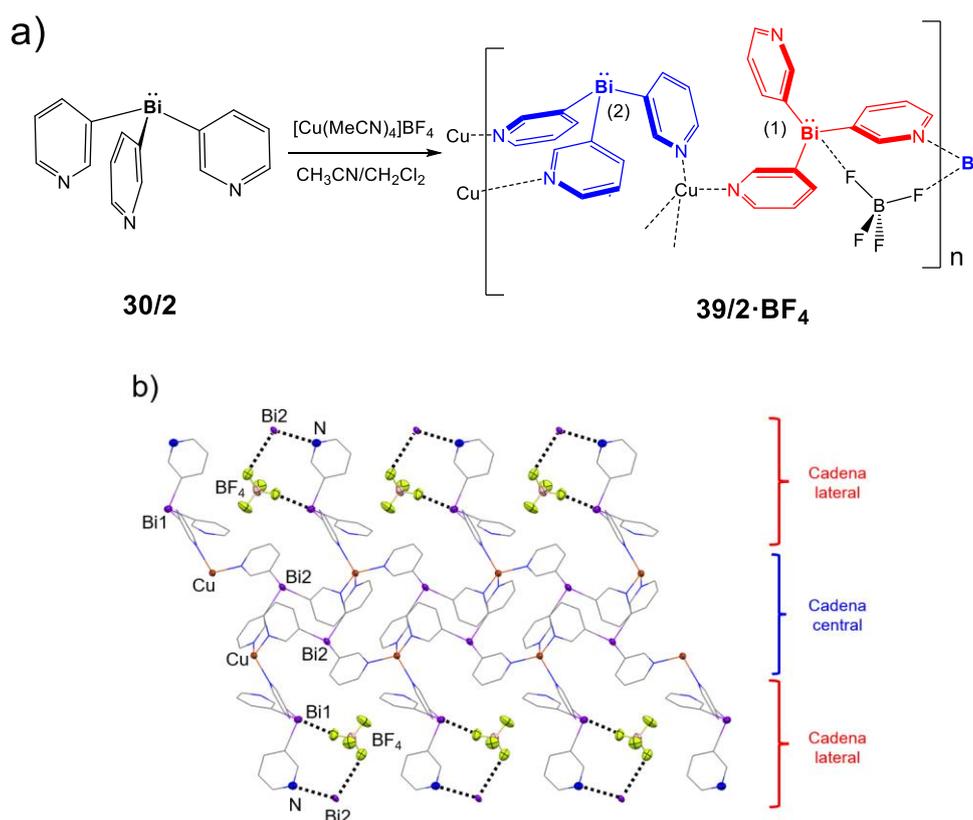


Figura 55. (a) Síntesis de **39/2**·CuBF₄. (b) Estructura de rayos X del polímero de coordinación 1D de **39/2**·CuBF₄. Leyenda de color: C (gris), B (rosa), Bi (púrpura), N (azul), F (amarillo), Cu (naranja).

Para explorar el efecto de la presencia de aniones más coordinantes, estudiamos las reacciones del ligando de bismuto **30/2** con LiBr. La utilización de un catión duro (Li⁺) debería suprimir su coordinación al átomo puente, mientras que se debería favorecer la formación de interacciones anión-bismuto a través del anión Br⁻. La reacción del ligando **30/2** con LiBr dio lugar al complejo [Bi(3-py)₃(LiBr)(MeCN)]_n (**40/2**·LiBr·MeCN; **Figura 56a**). La estructura de rayos X muestra que el ligando de bismuto se coordina N,N,N a tres átomos de litio distintos y presenta interacciones Bi-Br, dando lugar a un polímero de coordinación 1D (**Figura 56b**). La acidez de Lewis del átomo puente se observa en la formación de interacciones intermoleculares Bi···Br [Bi···Br 3.7272(5) y 3.6922(4) Å; cf. 3.9 Å para Σ_{VDW}(Bi-Br)]⁷⁵ de todos los centros de bismuto de las cadenas 1D, ilustrando el carácter anfílico del ligando Bi(3-py)₃. Cada centro de bismuto interactúa con dos átomos

de bromo de dos cadenas adyacentes. Un átomo de bismuto adicional completa un núcleo Bi_2Br_2 (**Figura 56c**) que enlaza un total de cuatro cadenas; así, cada cadena está en una estructura 3D rodeada por otras cuatro cadenas (**Figura 56d**). Como en el ejemplo anterior, $39/2 \cdot \text{CuBF}_4$, la presencia de aniones más coordinantes da lugar a la formación de interacciones Bi-anión, capaces de desviar la termodinámica de la estructura del MOF 3D.

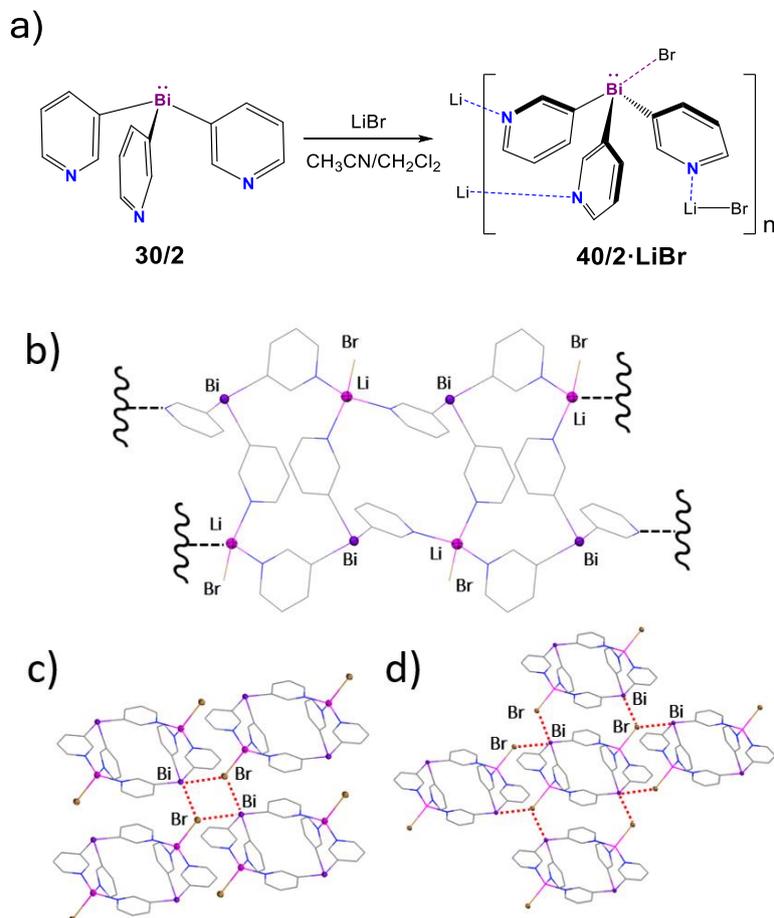


Figura 56. (a) Síntesis de $40/2 \cdot \text{LiBr} \cdot \text{MeCN}$. (b) Estructura de rayos X de la estructura polimérica 1D de $40/2 \cdot \text{LiBr} \cdot \text{MeCN}$, que está compuesta por anillos Li_2Bi_2 fusionados. (c) Vista a lo largo del eje b y formación de la estructura polimérica 3D que resulta de las interacciones cortas de Bi-Br entre las cadenas adyacentes (d). Clave de color: Br (marrón), C (gris), Li (rosa), Bi (púrpura), N (azul).

7.2.6. Conclusiones

Los ligandos tris(3-piridilo) $\text{E}(3\text{-py})_3$ [E = Sb (**29/1**), Bi (**30/2**)] forman estructuras similares de tipo MOF 3D al coordinarse a distintas sales de Cu(I) y Ag(I) (M) con aniones relativamente poco coordinantes. Estas estructuras están compuestas por jaulas E_4M_4 unidas por enlaces E-M. Esto indica que los ligandos $\text{E}(3\text{-py})_3$ tienen un gran efecto director en la estructura debido a su capacidad para comportarse como nodos de coordinación tetraédricos del tipo N,N,N,E. Sin embargo, esta disposición de MOF 3D está sutilmente influenciada por el balance entre la basicidad y la acidez de Lewis de los átomos puente (E)

del ligando. En el caso del derivado de bismuto **30/2**, la baja accesibilidad del par solitario del bismuto (debido a la mayor estabilidad del par $6s^2$) da lugar a enlaces Bi-M inherentemente débiles y a una mayor acidez de Lewis respecto al análogo de antimonio **29/1**. Esto permite que las interacciones entre el anión y el átomo puente puedan competir con la coordinación al centro metálico, pudiendo llevar al colapso la estructura de MOF 3D en el caso de los derivados de $\text{Bi}(3\text{-py})_3$, como se ha visto en los complejos **39/2**· CuBF_4 o **40/2**· LiBr · MeCN .

Este trabajo muestra cómo los sutiles efectos electrónicos del átomo puente en los ligandos $\text{E}(3\text{-py})_3$ pueden utilizarse para modular su coordinación y dar un paso adelante en la comprensión y en el control de la formación de complejos supramoleculares en esta área.

8. Capítulo III

*Cápsulas supramoleculares
basadas en ligandos tris(3-piridilo)*

8.1. Artículo V: Structural and Dimensional Control of Porphyrin Capsules Using Group 15 Tris(3-pyridyl) Linkers (Enviado a *Chemical Science*).

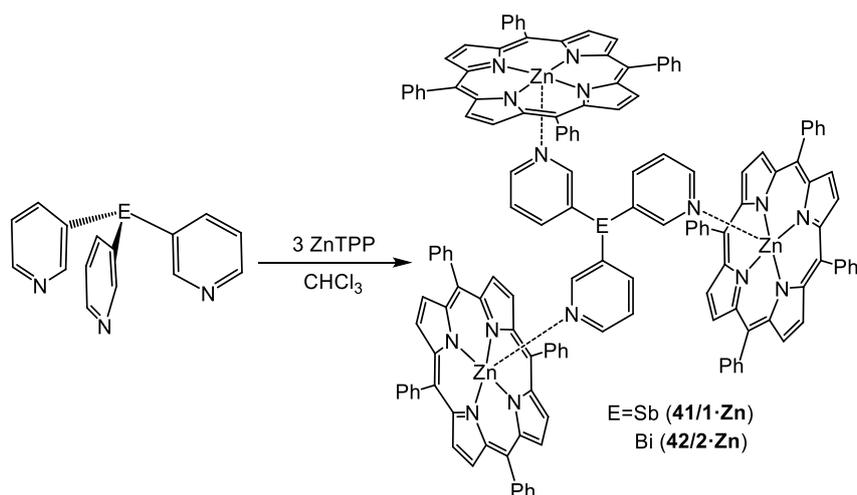
En la Introducción y en los **Artículos II** y **IV** se discutió cómo los ligandos tris(3-piridilo) $[\text{EtAl}(\text{3-py})_3]$, $\text{Sb}(\text{3-py})_3$ y $\text{Bi}(\text{3-py})_3$ pueden utilizarse en la construcción de estructuras supramoleculares heterobimetálicas. En el **Artículo II** exploramos la síntesis y propiedades del ligando tris(3-piridil)aluminato $[\text{EtAl}(\text{3-py})_3]$, que mediante su coordinación a Li^+ da lugar a una estructura polimérica 2D. En el **Artículo IV** se mostró cómo los ligandos basados en los elementos más pesados del grupo 15 $\text{E}(\text{3-py})_3$ ($\text{E} = \text{Sb}$ y Bi) dan lugar a estructuras tipo MOF al coordinarse a sales de $\text{Cu}(\text{I})$ y $\text{Ag}(\text{I})$. En este último artículo vamos a estudiar la utilidad de este tipo de ligandos tris(3-piridilo) del grupo 15 para formar cápsulas supramoleculares mediante su coordinación a metaloporfirinas.

Inspirados en el control de las reacciones químicas que ofrecen las enzimas, se han desarrollado diversos tipos de cápsulas moleculares con multitud de aplicaciones en catálisis, en la liberación selectiva de fármacos, así como en la separación y almacenamiento de gases. A pesar del desarrollo de diversos tipos de cápsulas moleculares, el uso de elementos pesados del bloque p en estos sistemas es muy limitado. En este contexto, la formación de cápsulas supramoleculares basadas en la coordinación del ligando $\text{P}(\text{3-py})_3$ a metaloporfirinas [principalmente 5,10,15,20-tetrafenil-21H,23H-porfirina de zinc (ZnTPP)], ha surgido como una novedosa manera para obtener centros catalíticos encapsulados. Este sistema ofrece una reactividad única al permitir el encapsulamiento del centro catalíticamente activo (típicamente $\text{Rh}(\text{I})$), como ya hemos discutido en la Introducción (véase la **Figura 26**). Diversos estudios de este tipo de cápsulas basadas en el ligando $\text{P}(\text{3-py})_3$ demuestran que la elección de los sustituyentes de la porfirina tiene un impacto crítico en la morfología y rigidez de la cápsula, teniendo un marcado efecto en la selectividad de las reacciones catalíticas al producir cambios en la cavidad de la cápsula.

El cambio del átomo puente del ligando $\text{E}(\text{3-py})_3$ (Sb o Bi en lugar de P), y por tanto de las distancias E-C y de los ángulos C-E-C podría utilizarse para la modulación de la forma y el tamaño de este tipo de cápsulas, permitiendo la modificación de la cavidad, factores críticos en el control de la reactividad en estos espacios confinados. Una vez estudiada la capacidad de los ligandos $\text{Sb}(\text{3-py})_3$ (**29/1**) y $\text{Bi}(\text{3-py})_3$ (**30/2**) para formar estructuras supramoleculares (como hemos visto en el **Artículo IV**), en este último capítulo se estudia la coordinación de los ligandos **29/1** y **30/2** a metaloporfirinas para la formación de cápsulas supramoleculares. Veremos cómo además de la modulación de la forma y el tamaño de las cápsulas en función del átomo puente, el uso de la metaloporfirina apropiada puede dar lugar a la formación de cápsulas discretas (ZnTPP) o a la formación de cápsulas poliméricas (MgTPP). Además, mostraremos que el estado de oxidación del átomo puente (p. ej. $\text{Sb}(\text{III})$ o $\text{Sb}(\text{V})$) puede utilizarse como vía adicional para la modulación del tamaño y la forma de las cápsulas.

8.1.1. Efecto del átomo puente en los ligandos E(3-py)₃ del grupo 15 en la formación de cápsulas supramoleculares por coordinación a ZnTPP

Para evaluar si era posible la formación de cápsulas con los ligandos Sb(3-py)₃ y Bi(3-py)₃, descritos en el **Artículo IV**, exploramos su coordinación a ZnTPP. La reacción de 3 equivalentes de ZnTPP con **29/1** o **30/2** en CHCl₃ dio lugar a la formación de las cápsulas supramoleculares {[E(3-py)₃](ZnTPP)₃} (E = Sb (**41/1·Zn**), Bi (**42/2·Zn**)) (**Esquema 26**).



Esquema 26. Síntesis de las cápsulas {[Sb(3-py)₃](ZnTPP)₃} (**41/1·Zn**) y {[Bi(3-py)₃](ZnTPP)₃} (**42/2·Zn**).

Los compuestos **41/1·Zn** y **42/2·Zn** pudieron ser estudiados por cristalografía de rayos X, confirmando la formación de cápsulas en ambos casos. Además, estos estudios revelaron que las muestras contienen mezclas de dos tipos de cristales. Cada uno de estos dos cristales se corresponde con una conformación distinta de la cápsula, por lo que tanto las cápsulas derivadas de bismuto como las derivadas de antimonio, están presentes en dos conformaciones: "encapsulado cerrado" y "encapsulado abierto", cuyas geometrías se muestran de forma esquemática en la **Figura 57**. Estas dos conformaciones presentan una accesibilidad diferente a las cavidades de la cápsula. La observación de estos conformeros es de gran importancia ya que en estudios estructurales anteriores del sistema {[P(3-py)₃](ZnTPP)₃}, sólo se había logrado identificar la conformación "encapsulado cerrado".^{48,81} Aunque la rotación de los tres anillos piridínicos entorno a los enlaces E-C_{py} podría potencialmente conducir a una conformación en la que las tres porfirinas apuntaran hacia abajo (conformación "desencapsulado (expuesto)", **Figura 57**), dicha conformación no es posible para cápsulas basadas en ZnTPP. Esto es debido al enorme impedimento estérico entre los tres anillos de porfirina, aunque dicha conformación es posible para sistemas más pequeños, por ejemplo, basados en unidades Zn-salphen. Como simplificación, de aquí en

⁸¹ X. Wang, S. S. Nurttala, W. I. Dzik, R. Becker, J. Rodgers, J. N. H. Reek, *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 14769-14777.

adelante denominaremos a los dos conformeros observados “abierto” y “cerrado”, respectivamente.

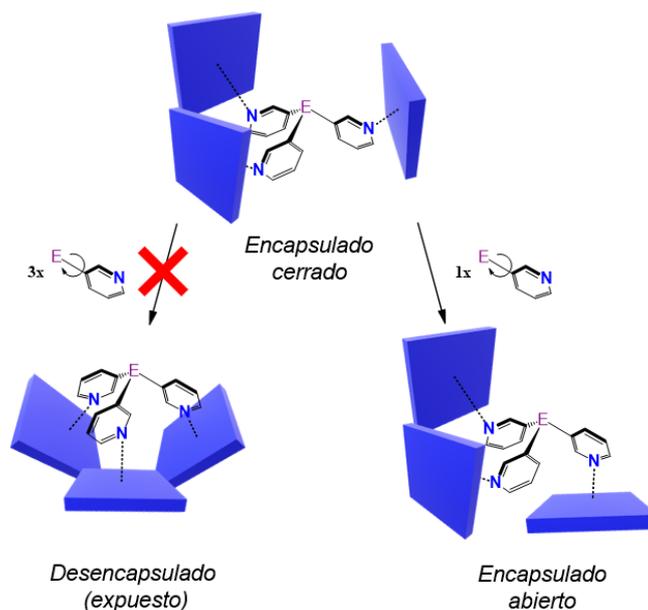


Figura 57. Posibles conformaciones para las cápsulas del tipo $\{[E(3\text{-py})_3]\cdot(\text{ZnTPP})_3\}$.

Los compuestos **41/1·Zn-cerrado** y **42/2·Zn-cerrado** son isoestructurales en estado sólido. Los ligandos **29/1** y **30/2** se coordinan a los centros de zinc de las porfirinas a través de sus tres nitrógenos piridínicos, dando lugar a la formación de cápsulas bimetalicas (**Figura 58a y b**). Estas disposiciones son muy similares a la encontrada anteriormente para el compuesto $\{[P(3\text{-py})_3]\cdot(\text{ZnTPP})_3\}$ descrito por Reek, en la que el ligando $P(3\text{-py})_3$ está flanqueado lateralmente por las tres porfirinas.⁴⁸ A pesar de la similitud de esta estructura con la de las cápsulas de bismuto y antimonio, el cambio del ligando tiene un impacto directo en el tamaño de las cápsulas. La reducción del ángulo C-E-C al descender el grupo (100.7, 95.8 y 93.8°, valores medios para P, Sb y Bi, respectivamente) se compensa con el aumento de la longitud del enlace E-C (1.835, 2.152 y 2.249 Å, valores medios para P, Sb y Bi, respectivamente) (**Figura 59a**), dando lugar a un aumento del tamaño de las cápsulas a medida que descendemos en el grupo (P < Sb < Bi). Este aumento puede verse con las distancias medias Zn···Zn observadas en las cápsulas $\{[P(3\text{-py})_3]\cdot(\text{ZnTPP})_3\}$, **41/1·Zn-cerrado** y **42/2·Zn-cerrado**: 9.905, 10.249 y 10.315 Å, respectivamente. Además, estas distancias se correlacionan directamente con los radios covalentes de los elementos del grupo 15 presentes como átomo puente⁸² en los ligandos $E(3\text{-py})_3$, lo que ilustra la capacidad de los ligandos **29/1** y **30/2** para modular el tamaño de la cavidad (**Figura 59b**).

⁸² B. Cordero, V. Gómez, A. E. Platero-Prats, M. Revés, J. Echeverría, E. Cremades, F. Barragán, S. Alvarez, *Dalton Trans.* **2008**, 2832-2838.

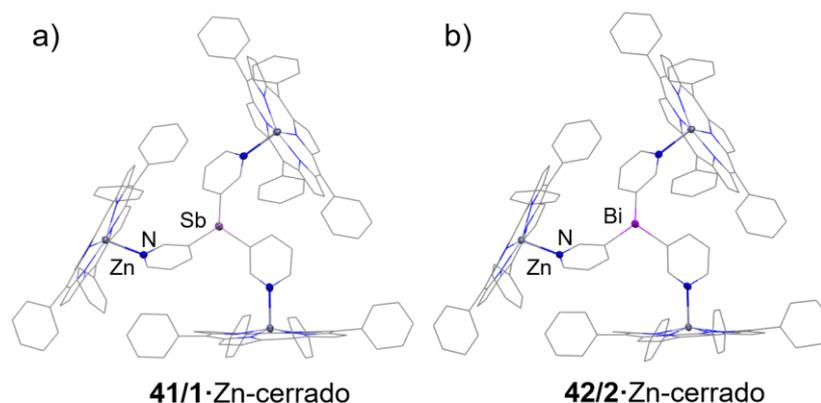


Figura 58. Estructuras de rayos X de los complejos **41/1-Zn-cerrado** (a) y **42/2-Zn-cerrado** (b). En ambas estructuras, el ligando se coordina a tres porfirinas mediante interacciones N-Zn. Los ligandos están flanqueados por las tres porfirinas, dando lugar a la formación de estructuras tipo cápsula. Leyenda de color: C (gris), Zn (gris oscuro), N (azul), P (naranja), Sb (morado claro), Bi (morado).

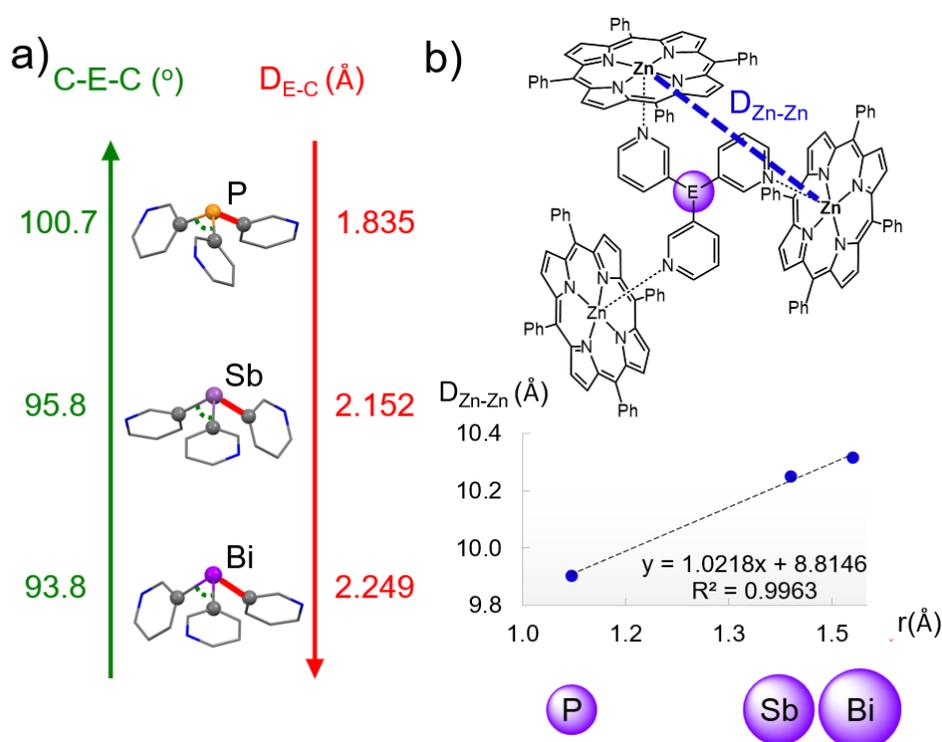


Figura 59. a) Tendencias de los ángulos C-E-C medios (a, verde) y de las distancias E-C (a, rojo) en las estructuras de rayos X de las cápsulas (E = P, Sb y Bi). Leyenda de color: C (gris), N (azul), P (naranja), Sb (púrpura claro), Bi (púrpura). b) Correlación lineal entre los radios covalentes del átomo de cabeza de puente y el tamaño efectivo de la cápsula (D_{Zn-Zn}) en las estructuras de rayos X de $\{[P(3-py)_3] \cdot (ZnTPP)_3\}$, **41/1-Zn-cerrado** y **42/2-Zn-cerrado**.

En la **Figura 60a** se pueden observar las interacciones atractivas CH \cdots π entre los fragmentos ZnTTP adyacentes en $\{[P(3-py)_3] \cdot (ZnTPP)_3\}$. Estas interacciones son de gran importancia ya que ayudan a preservar la integridad y la rigidez de la cápsula, siendo críticas para su selectividad y actividad catalítica.⁴⁸ La **Figura 60b** y **c** muestra las tres distancias CH \cdots π más cortas encontradas en **41/1-Zn-cerrado** (intervalo 2.992-3.069 Å) y

42/2·Zn-cerrado (2.975-3.031 Å). A diferencia del caso de $\{[P(3-py)_3] \cdot (ZnTPP)_3\}$, sólo dos de ellas involucran fragmentos adyacentes de ZnTPP (**Figura 60b y c**, rojo), mientras que la tercera interacción $CH \cdots \pi$ involucra a un grupo CH del anillo piridínico y a una porfirina (**Figura 60b y c**, verde). Debido al mayor tamaño de las cápsulas **41/1·Zn-cerrado** y **42/2·Zn-cerrado**, estas interacciones $CH \cdots \pi$ son menos numerosas y más débiles en comparación con aquellas previamente encontradas para $\{[P(3-py)_3] \cdot (ZnTPP)_3\}$ (intervalo 2.725-2.960 Å, cf. 2.90 Å para $\Sigma_{VDW} C-H$),^{71a} lo que potencialmente podría dar lugar a que las cápsulas derivadas de antimonio y bismuto sean más flexibles.

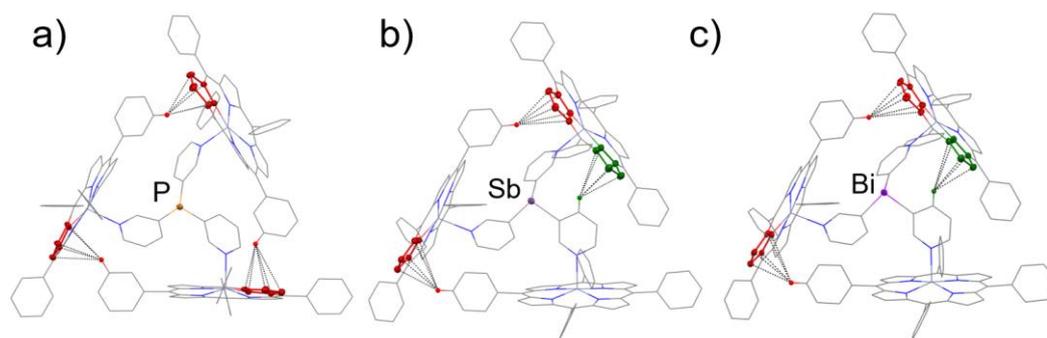


Figura 60. Estructuras de rayos X de $\{[P(3-py)_3] \cdot (ZnTPP)_3\}$ (a), **41/1·Zn-cerrado** (b) y **42/2·Zn-cerrado** (c) que muestran las cápsulas con sus interacciones $CH \cdots \pi$ entre los fragmentos ZnTPP (resaltadas en rojo) e interacciones entre los anillos piridínicos y ZnTPP (resaltadas en verde).

La **Figura 61a y b** compara las estructuras de los confórmeros “*cerrado*” y “*abierto*” para el compuesto **41/1·Zn** (véase la parte experimental del **Artículo V** para la comparación de las estructuras de los confórmeros “*cerrado*” y “*abierto*” de **42/2·Zn**, análogas a las de **41/1·Zn**). Como resultado de la diferente disposición de las unidades de ZnTPP en los confórmeros “*encapsulado cerrado*”, el par solitario del átomo puente está potencialmente disponible para la coordinación, mientras que, en la conformación “*abierto*”, la orientación de dos de las unidades de ZnTPP bloquea el acceso al par solitario en los centros de antimonio y bismuto (**Figura 61c y d**). La importancia de la conformación supramolecular en este sistema queda ilustrada por la vista superior de la representación “*spacefill*” de la estructura de **41/1·Zn-cerrado**, en la que una molécula de $CHCl_3$ (que proviene del disolvente de cristalización) se encuentra en la cavidad de la cápsula (**Figura 61c**, izquierda). Por el contrario, en la vista superior de **41/1·Zn-abierto**, el par solitario del átomo de antimonio está completamente bloqueado por los grupos fenilo de las dos porfirinas orientadas hacia arriba, impidiendo la encapsulación del disolvente (**Figura 61d**).

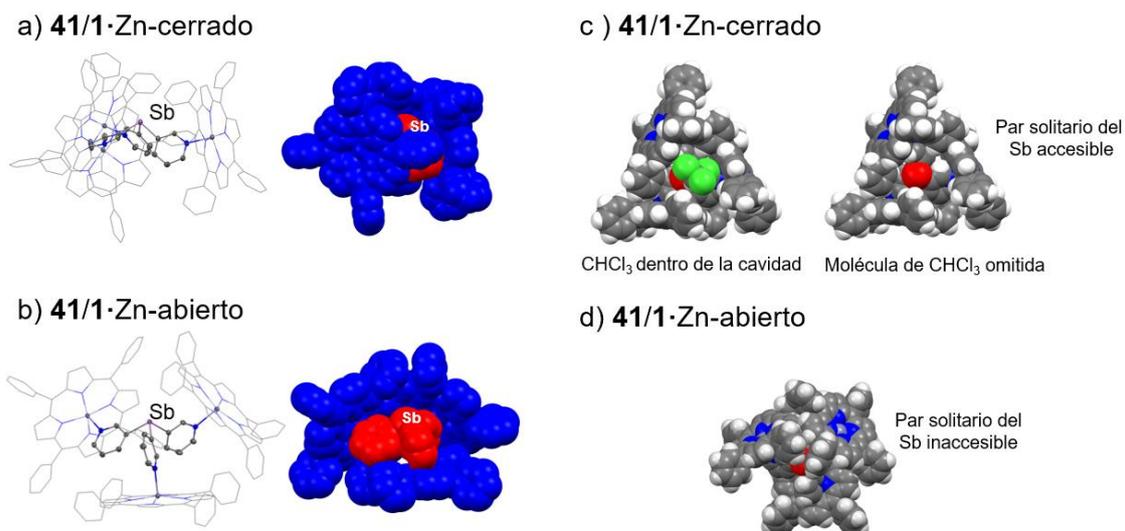


Figura 61. Estructuras en estado sólido del conformero cerrado (a) y del conformero abierto (b) de **41/1·Zn**. En las vistas de spacefill de las estructuras de rayos X (a y b, derecha), el ligando **1** se resalta en rojo, y las tres ZnTPP en azul. (c) Vista superior del conformero **41/1·Zn-cerrado** que ilustra la accesibilidad del par solitario del Sb, ya que una molécula de CHCl₃ se sitúa en la cavidad (1c, izquierda). d) **41/1·Zn-abierto** con el átomo de puente Sb resaltado en rojo. Leyenda de color: H (blanco), C (gris), N (azul), Sb (rojo), Cl (verde).

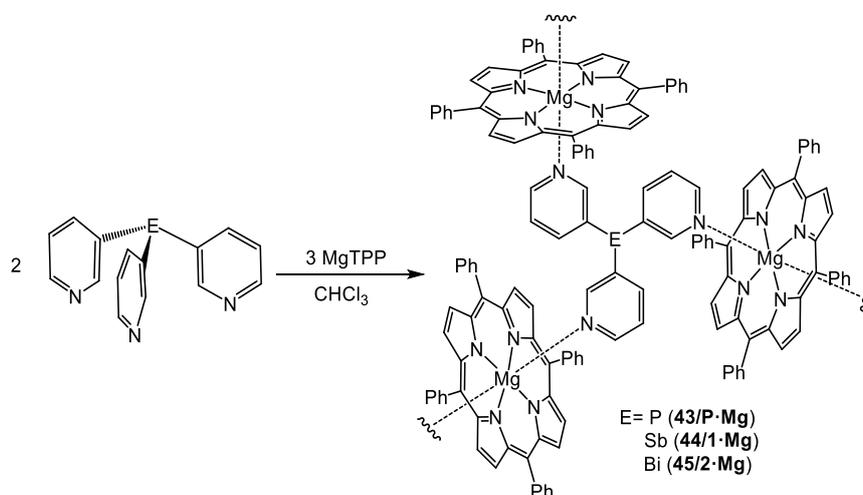
El análisis computacional DFT en el que se permitió la relajación libre de la estructura utilizando el funcional APFD indicó que la conformación abierta es siempre la más estable para estas cápsulas. Sin embargo, su estabilidad con respecto al conformero cerrado depende de la naturaleza del átomo puente E, y aumenta en el orden $\text{Bi} \geq \text{Sb} > \text{P}$, con las cápsulas basadas en bismuto y antimonio favoreciendo el conformero abierto en 50.46 y 50.42 kJ/mol, respectivamente, comparado con 45.35 kJ/mol para las basadas en fósforo. La mayor preferencia por los conformeros abiertos de las cápsulas derivadas de antimonio y bismuto es probablemente de origen estérico, reflejando la mayor distancia entre las unidades de porfirina.

Para obtener más información sobre la termodinámica de la formación de las cápsulas supramoleculares **41/1·Zn** y **42/2·Zn** en disolución, se realizaron valoraciones por RMN de ¹H de los ligandos E(3-py)₃ (E = Sb, Bi) y ZnTPP en CDCl₃. Las curvas de valoración pudieron ajustarse a un modelo 1:3 para obtener las constantes de asociación K₁ [(9.2 ± 1.9) × 10³ M⁻¹], K₂ [(1.6 ± 0.3) × 10³ M⁻¹] y K₃ [(2.5 ± 0.6) × 10² M⁻¹] para el ligando Sb(3-py)₃ con ZnTPP. Se obtuvieron resultados muy similares para Bi(3-py)₃: K₁ [(6.4 ± 1.5) × 10³ M⁻¹], K₂ [(1.6 ± 0.3) × 10³ M⁻¹] y K₃ [(3.8 ± 0.9) × 10² M⁻¹] (véase material suplementario del **Artículo V**). Estas constantes de asociación indican que el ensamblaje de las cápsulas de antimonio y bismuto carece de cooperatividad positiva, lo que contrasta con la formación de la cápsula {[P(3-py)₃]₃·(ZnTPP)₃}, para la que se observó un marcado efecto cooperativo positivo, y que fue atribuido al establecimiento de las interacciones CH-π.^{48,49b} La falta de cooperatividad en nuestras cápsulas de antimonio y bismuto, de mayor tamaño, podría ser el resultado del menor número y la mayor debilidad de las interacciones CH-π entre las moléculas de porfirina observadas en las estructuras en estado sólido de los conformeros cerrados. Esto también puede ser consecuencia de la mayor preferencia por la conformación “abierto” de las cápsulas basadas en antimonio y bismuto.

8.1.2. Efecto del cambio de las unidades de metaloporfirina

No se ha caracterizado estructuralmente ningún ejemplo de cápsula de este tipo que contenga un ligando distinto de $P(3-Py)_3$, y todos los ejemplos anteriores han empleado metaloporfirinas que contienen Zn. Nos resultó por tanto interesante investigar el efecto de cambiar la unidad de metaloporfirina en la formación de este tipo de cápsulas. El uso de MgTPP como bloque de construcción podría permitir la obtención de estructuras supramoleculares expandidas, ya que las dos posiciones axiales en el centro de Mg(II) están potencialmente disponibles para la coordinación.⁸³

La reacción de 2 equivalentes de los ligandos $P(3-py)_3$, **29/1** ó **30/2** y de 3 equivalentes de tetrafenilporfirina de magnesio (MgTPP) dio lugar a los compuestos $\{[E(3-py)_3]_2(MgTPP)_3\}_n$ (E = P (**43/P·Mg**), Sb (**44/1·Mg**), Bi (**45/2·Mg**)) (**Esquema 27**).



Esquema 27. Síntesis de los complejos $\{[P(3-py)_3]_2(MgTPP)_3\}_n$ (**43/P·Mg**), $\{[Sb(3-py)_3]_2(MgTPP)_3\}_n$ (**44/1·Mg**) y $\{[Bi(3-py)_3]_2(MgTPP)_3\}_n$ (**45/2·Mg**).

Los complejos **43/P·Mg**, **44/1·Mg** y **45/2·Mg** tienen estructuras análogas en estado sólido en las que las moléculas de ligando se coordinan a tres centros de magnesio utilizando los tres nitrógenos piridínicos y cada centro de magnesio está coordinado por dos nitrógenos piridínicos de diferentes moléculas de ligando, lo que da lugar a una disposición polimérica 2D formada por una red de capas compuesta por unidades con forma de anillo E_6Mg_6 (E = P, Sb, Bi). La **Figura 62a** y **b** muestra la estructura de **44/1·Mg** (véase información suplementaria del **Artículo V** para las estructuras en estado sólido de **43/P·Mg** y **45/2·Mg**). Sorprendentemente, la integridad de la estructura de la cápsula monomérica se mantiene en la disposición polimérica, formando una estructura híbrida en la que las cápsulas se ensamblan en una red expandida 2D utilizando ambas posiciones axiales de la metaloporfirina de magnesio (**Figura 62a**). La presencia de magnesio, con seis posiciones de coordinación en lugar de zinc, que posee cinco, conduce a mayores longitudes de enlace M-N entre los átomos de nitrógeno del ligando $E(3-py)_3$ y el centro metálico de la porfirina

⁸³ (a) V. Mckee, C. C. Ong, G. A. Rodley, *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 4242-4248; (b) C. H. Devillers, A. K. D. Dimé, H. Cattet, D. Lucas, *Comptes Rendus Chim.* **2013**, *16*, 540-549; (c) G. Wu, A. Wong, S. Wang, *Can. J. Chem.* **2003**, *81*, 275-283; (d) N. A. M. Hajji, *Res. Chem. Intermed.* **2018**, *44*, 5583-5595.

(intervalo 2.149(4)-2.194(4) Å para los derivados de Zn²⁺ frente al intervalo 2.323(3)-2.374(2) Å para los derivados de Mg²⁺). Esto se traduce en un aumento del tamaño de la cápsula en comparación con las correspondientes cápsulas discretas basadas en Zn. Las distancias Mg-Mg en estas cápsulas de mayor tamaño (10.3184(6), 10.4650(3) y 10.4872(2) Å para **43/P·Mg**, **44/1·Mg** y **45/2·Mg**, respectivamente) se correlacionan de nuevo con los radios covalentes del átomo puente de los ligandos (véase información complementaria del **Artículo V**), como en el caso de las cápsulas discretas basadas en zinc (véase la **Figura 59b**). Estos resultados demuestran que los ensamblajes de las cápsulas pueden combinarse con la capacidad de la metaloporfirina para producir materiales extendidos utilizando esta estrategia de coordinación diaxial, abriendo así una nueva área de estructuras extendidas de cápsulas de este tipo.

Las estructuras en estado sólido de estos complejos de magnesio están formadas por capas 2D apiladas que están desplazadas de tal manera que el átomo puente de un ligando de la capa adyacente se encuentra en el centro de las unidades de anillo E₆Mg₆, lo que lleva a la formación de huecos hexagonales que conectan las capas (véase por ejemplo el derivado de antimonio **44/1·Mg** mostrado en la **Figura 62b**, así como la ampliación). Los tamaños de estos huecos hexagonales también se correlacionan directamente con los radios covalentes del átomo puente de los ligandos E(3-py)₃ (7.6156(4), 7.8837(3) y 7.9525(2) Å para E = P, Sb y Bi, respectivamente, **Figura 62c**), ilustrando además la capacidad del átomo puente para modular las estructuras supramoleculares de estos sistemas porosos.

Los cálculos realizados con el programa informático Olex2⁵⁹ indican que el volumen accesible de disolvente en las estructuras (completamente desolvatadas) de los complejos **43/P·Mg**, **44/1·Mg** y **45/2·Mg** es del 45.4, 46.1 y 46.1%, respectivamente, lo que convierte a estos compuestos en candidatos potenciales para aplicaciones de adsorción y separación de gases.⁸⁴

⁸⁴ (a) M. A. Little, A. I. Cooper, *Adv. Funct. Mater.* **2020**, *30*, 1909842; (b) H. Li, C. Liu, C. Chen, Z. Di, D. Yuan, J. Pang, W. Wei, M. Wu, M. Hong, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 7547-7552.

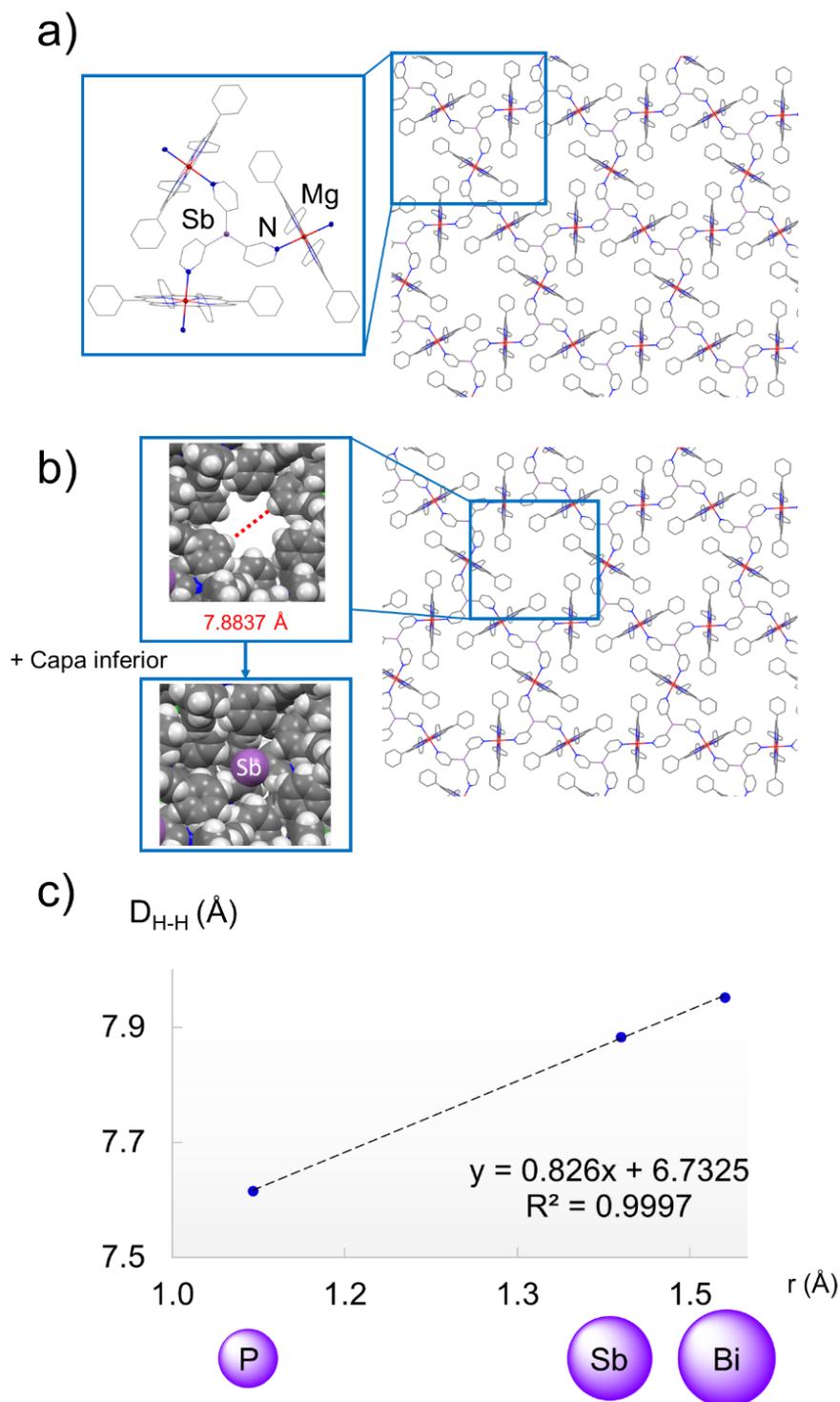


Figura 62. a) Estructura de rayos X que muestra la disposición polimérica 2D de **44/1·Mg**. La coordinación del grupo 3-piridilo en ambas posiciones axiales del MgTPP da lugar a una estructura extendida. La ampliación muestra la cápsula que resulta de la coordinación del ligando **29/1** con tres unidades de MgTPP. b) Estructura de rayos X de la estructura polimérica 2D de **44/1·Mg** que muestra la estructura de red bidimensional formada por unidades con forma de anillo Sb_6Mg_6 , que conduce a la formación de huecos hexagonales en la estructura (ampliación). c) Correlación lineal entre los radios covalentes del átomo puente y el tamaño efectivo de los huecos hexagonales (D_{H-H}) en las estructuras de rayos X de **43/P·Mg**, **44/1·Mg** y **45/2·Mg**. Leyenda de color: C (gris), N (azul), Sb (morado claro), Mg (rojo).

8.1.3. Efecto de la oxidación del átomo puente

Los ligandos $\text{Cl}_2\text{Sb}^{\text{V}}(\text{3-py})_3$ (**46/3**) y $\text{Cl}_2\text{Bi}^{\text{V}}(\text{3-py})_3$ (**47/4**) se obtuvieron fácilmente mediante la oxidación de **29/1** y **30/2**, respectivamente, con 1 equivalente de SO_2Cl_2 . Esto permite el cambio de un modo de coordinación piramidal en los ligandos E(III) **29/1** y **30/2** a un modo de coordinación trigonal plano en los ligandos E(V) **46/3** y **47/4**, proporcionando una forma de variar el vector de coordinación de estos ligandos de antimonio y bismuto. Las estructuras en estado sólido de las moléculas de **46/3** y **47/4** presentan una estructura de bipirámide trigonal donde los átomos de Cl ocupan las posiciones axiales mientras que las piridinas se encuentran en las posiciones ecuatoriales, lo que está de acuerdo con la teoría TRPECV (Teoría de repulsiones de pares de electrones de la capa de valencia).

Una vez sintetizados los nuevos ligandos **46/3** y **47/4**, estudiamos su coordinación frente a ZnTPP y MgTPP para evaluar el efecto del cambio en los vectores de coordinación del ligando en la formación de las cápsulas. Los intentos de coordinar el ligando de bismuto (V), **47/4** a ZnTPP o MgTPP no fueron fructíferos, y en ambos casos se formaron mezclas complejas junto con la formación de un precipitado negro (presumiblemente de Bi metálico). La reacción con el ligando de Sb(V) **46/3** tuvo más éxito. La reacción de **46/3** (1 equiv) y ZnTPP (3 equiv) dio lugar al complejo $[\{\text{Cl}_2\text{Sb}^{\text{V}}(\text{3-py})_3\}\{\text{ZnTPP}\}_3]$ (**48/3·Zn**) con un rendimiento del 57% (**Figura 63a**).

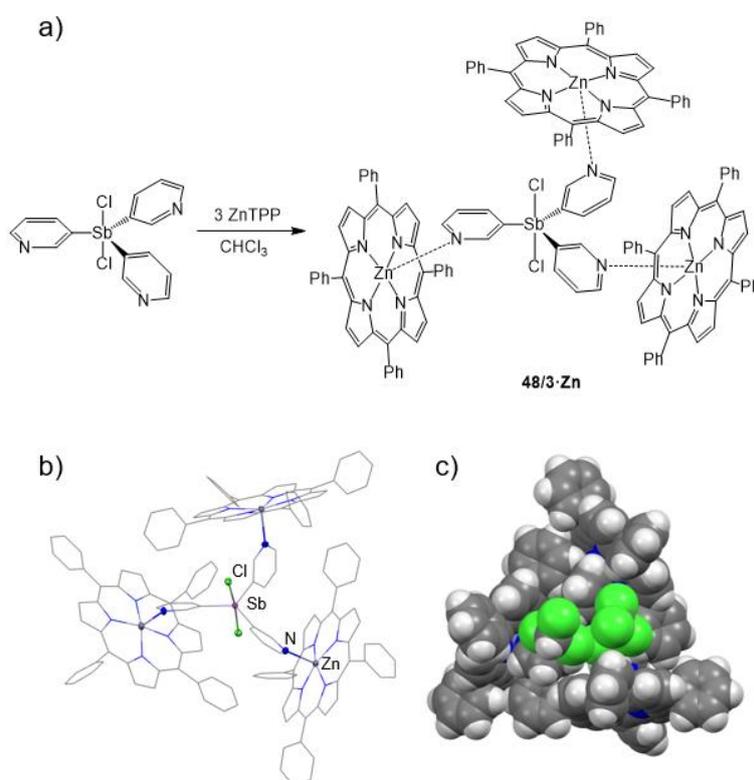


Figura 63. a) Síntesis de **48/3·Zn**. b) Estructura de rayos X del complejo **48/3·Zn**. El ligando coordina tres porfirinas mediante interacciones N-Zn. Como resultado de la coordinación, el ligando está flanqueado por las tres porfirinas, dando lugar a la formación de una estructura

tipo cápsula. c) Vista de “space-filling” del compuesto **48/3·Zn**, en el que dos moléculas de CHCl_3 se alojan en la cavidad de la cápsula.

El complejo **48/3·Zn** tiene una estructura en estado sólido similar a la de los compuestos **41/1·Zn** y **42/2·Zn**, en la que las moléculas de ligando se coordinan a los centros de zinc utilizando los tres átomos de nitrógeno, lo que lleva a la formación de una disposición de cápsula (**Figura 63b**). El cambio de geometría en el centro de antimonio da lugar al aumento del ángulo C-Sb-C ($115.6(2)$ - $128.3(2)^\circ$ frente a $95.4(2)$ - $96.0(2)^\circ$ para **48/3·Zn** y **41/1·Zn-cerrado**, respectivamente). Esto conduce a un cambio tanto de la forma como del tamaño de la cápsula ($D_{\text{Zn} \cdots \text{Zn}}$ 10.462 vs 10.249 Å para **48/3·Zn** y **41/1·Zn-cerrado**, respectivamente). El aumento del tamaño de la cápsula queda ilustrado por la presencia de dos moléculas de CHCl_3 dentro de la cavidad en lugar de una, como observamos en el caso de **1·Zn-cerrado** (cf. **Figura 61c**).

A diferencia de lo observado para el ligando de antimonio(III) **29/1**, la reacción del ligando de antimonio (V) **46/3** y MgTPP no formó una disposición de cápsula 3D, sino que dio lugar al polímero de coordinación 1D $\{[\text{Cl}_2\text{Sb}^{\text{V}}(3\text{-py})_3](\text{MgTPP})\}_n$ (**49/3·Mg**) (**Figura 64a**). La **Figura 64b** muestra la estructura polimérica 1D de **49/3·Mg** en estado sólido. El cambio en la geometría del ligando, que pasa de ser piramidal en el ligando de antimonio(III) **29/1**, a trigonal plana en el ligando de antimonio(V) **46/3**, impide la formación de la estructura 2D observada en **44/1·Mg**, formándose en su lugar una estructura 1D en zig-zag. En esta estructura se observa cómo el ligando de antimonio(V) **46/3** se coordina a los centros de magnesio en una disposición polimérica 1D utilizando sólo dos átomos de nitrógeno (el tercero permanece sin coordinarse).

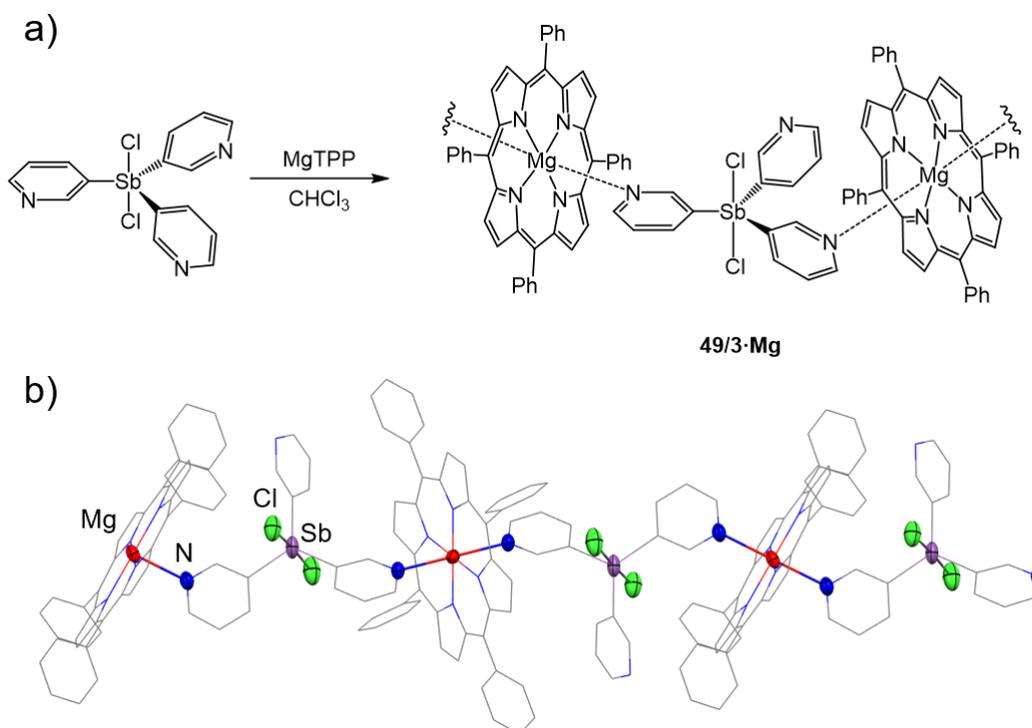


Figura 64. a) Síntesis de **49/3·Mg**. b) Estructura de rayos X de la estructura polimérica 1D de **49/3·Mg**.

8.1.4. Conclusiones

Este estudio demuestra cómo el cambio del átomo puente o su oxidación en los ligandos $E(3-py)_3$ ($E = P, Sb$ y Bi) puede utilizarse como estrategia para modular el tamaño y la forma de las cápsulas supramoleculares formadas por coordinación de estos ligandos a metaloporfirinas. Estudios previos, restringidos al uso de $P(3-py)_3$ y $ZnTPP$, habían mostrado el potencial de estos sistemas para formar cavidades catalíticas bien definidas y conseguir reactividad en ambientes confinados. En este trabajo hemos descrito la formación de las primeras cápsulas basadas en ligandos $E(3-Py)_3$ derivadas de los elementos del grupo 15 más pesados (Sb y Bi). El uso del ligando $E(3-py)_3$ junto con la metaloporfirina adecuada permite la formación de cápsulas moleculares discretas ($M = Zn^{2+}$) o el ensamblaje de estas cápsulas en estructuras extendidas ($M = Mg^{2+}$).

9. Conclusiones/Conclusions

Conclusiones

El trabajo desarrollado en esta Tesis Doctoral ofrece un avance significativo en el desarrollo y entendimiento de la importante familia de ligandos trispiridilo, los cuales han demostrado un enorme potencial en diversas áreas de la química, como química de la coordinación, química organometálica, catálisis o química supramolecular.

En el **Artículo I** se ha demostrado que la postfuncionalización del ligando tris(2-piridil)aluminato [EtAl(2-py)₃Li] es posible a través de la incorporación de grupos alcoxi mediante la reacción selectiva del aluminato con alcoholes. Esta estrategia permite el acceso a química supramolecular y a aluminatos quirales al posibilitar la modificación sistemática del aluminato y el desarrollo de una nueva generación de ligandos piridil aluminato.

En el **Artículo II** se ha demostrado, mediante el estudio de la inusual estabilidad frente a agua y alcoholes del derivado [EtAl(3-py)₃Li], la importancia de la cooperatividad entre los átomos metálicos (Al y Li) en la reactividad de este tipo de sistemas. Esto da lugar a un mayor entendimiento de la elevada reactividad de los ligandos tris(2-piridil)aluminato, tradicionalmente asociada únicamente a la polaridad de los enlaces Al-C.

En el **Artículo III** se ha demostrado cómo la incorporación de bismuto como átomo puente en los ligandos tris(2-piridilo) permite la obtención de ligandos anfifílicos, capaces de coordinarse simultáneamente a cationes y a aniones, y cómo esta coordinación se puede controlar mediante la introducción de sustituyentes en los anillos piridínicos. Finalmente, este trabajo ilustra la reactividad no inocente que emerge de la incorporación de bismuto en este tipo de ligandos, lo que da lugar a reacciones de transferencia de grupos 2-piridilo o a la formación de bipyridinas cuya velocidad depende del anión presente.

En el **Artículo IV** se ha demostrado el efecto director del átomo puente en la formación de estructuras supramoleculares basadas en la coordinación de sistemas tris(3-piridilo) del grupo 15 a centros metálicos. Mientras que el derivado de antimonio Sb(3-py)₃ produce estructuras tipo MOF 3D a través de un modo de coordinación Sb,N,N,N; en el derivado Bi(3-py)₃, debido a la mayor acidez de Lewis del bismuto, la interacción con el anión compite con la coordinación al centro metálico, permitiendo la formación de estructuras de menor dimensionalidad en presencia de aniones más coordinantes.

Por último, en el **Artículo V** se ha demostrado la utilidad del cambio del elemento puente del grupo 15 presente en el ligando tris (3-piridilo) para el control sistemático de la forma, tamaño y comportamiento dinámico de una familia de cápsulas supramoleculares basadas en *meso*-metaloporfirinas. Esta estrategia se puede combinar con la selección de la metaloporfirina adecuada para el control de dichas propiedades tanto en cápsulas discretas como en cápsulas extendidas.

Conclusions

This PhD thesis presents significant advances in the development and understanding of the important trispyridyl ligand family, which has shown great potential in several areas of chemistry, including coordination chemistry, organometallic chemistry, catalysis, and supramolecular chemistry.

Article I shows that postfunctionalization of the tris(2-pyridyl)aluminate ligand [EtAl(2-py)₃Li] is possible through the incorporation of alkoxy groups by the selective reaction of the aluminate with alcohols. This strategy provides access to supramolecular chemistry and chiral aluminates by the systematic modification of the aluminate and the development of a new generation of pyridyl aluminate ligands.

In **Article II**, we have demonstrated the importance of cooperativity between metal atoms (Al and Li) through the study of the unusual stability of the [EtAl(3-py)₃Li] derivative against water and alcohols. This provides a better understanding of the high reactivity of tris(2-pyridyl)aluminate ligands, which has traditionally been associated only with the polarity of the Al–C bonds.

In **Article III**, it has been shown how the incorporation of bismuth as a bridgehead atom in tris(2-pyridyl) ligands provides access to amphiphilic ligands that are able to coordinate simultaneously to cations and anions, and how this coordination can be controlled by the introduction of several substituents on the pyridinic rings. This work also illustrates the non-innocent reactivity that emerges from the incorporation of bismuth into this type of ligands, leading to 2-pyridyl group transfer reactions or to the formation of bipyridines, with the rate depending on the anion.

In **Article IV**, the directing effect of the bridgehead atom in the formation of supramolecular structures based on the coordination of tris(3-pyridyl) systems of group 15 to metal centers has been demonstrated. The antimony derivative Sb(3-py)₃ produces extended 3D MOF structures through a Sb,N,N,N-coordination mode. However, due to the higher Lewis acidity of the bismuth center in the Bi(3-py)₃ derivative, interaction with the anion competes with coordination to the metal center, allowing the formation of lower-dimensionality structures in the presence of more-coordinating anions.

Finally, in **Article V**, the usefulness of changing the group 15 bridgehead element in the tris(3-pyridyl) ligand for systematic control of the shape, size and dynamic behavior of a family of supramolecular capsules based on meso-metalloporphyrins has been demonstrated. This strategy can be combined with selection of an appropriate metalloporphyrin for the control of these properties in both discrete and extended capsules. The encapsulation of different bridgehead atoms and the control of the cavity of these capsules could have direct consequences on the reactivity of these confined systems.

10. Artículos

10.1. Artículo I

- Postfunctionalization of Tris(Pyridyl) Aluminate Ligands: Chirality, Coordination, and Supramolecular Chemistry.

Álvaro García-Romero, Alex J. Plajer, Lucía Álvarez-Miguel, Andrew D. Bond, Dominic S. Wright, Raúl García-Rodríguez.

Chem. Eur. J. **2018**, *24*, 17019-17026.

DOI: 10.1002/chem.201803342

- En este trabajo se describe la postfuncionalización del anión [EtAl(6-Me-2-py)₃]⁻ mediante su reacción con alcoholes. Este método permite la introducción de funcionalidades 2-, 3- y 4-piridilo en el aluminato a través de la sustitución selectiva de grupos 6-Me-2-py por grupos alcoxi 2-, 3- y 4-py-CH₂-O-, permitiendo el acceso a química supramolecular. Esta metodología se puede utilizar para introducir quiralidad en estos sistemas mediante la reacción del aluminato con alcoholes quirales o bien por reacción con dos alcoholes no quirales distintos. Esta última estrategia permite la obtención de aluminatos quirales en el centro metálico (Al), al posibilitar la construcción de aluminatos con cuatro sustituyentes distintos unidos al aluminio, especies muy exóticas dada la escasez de ejemplos descritos.

10.2. Artículo II

- Synthesis of Tris(3-Pyridyl)Aluminate Ligand and Its Unexpected Stability against Hydrolysis: Revealing Cooperativity Effects in Heterobimetallic Pyridyl Aluminates.

Álvaro García-Romero, Jose M. Martín-Álvarez, Annie L. Colebatch, Alex J. Plajer, Daniel Miguel, Celedonio M. Álvarez, Raúl García-Rodríguez.

Dalton Trans. **2021**, 50, 13059-13065.

DOI: 10.1039/d1dt02351a

- En este artículo se prepara y estudia el primer derivado aniónico de la familia de compuestos tris(3-piridilo): [EtAl(3-py)₃Li]. Este compuesto presenta una inusual estabilidad frente al agua y a alcoholes a diferencia de los tris(2-piridil)aluminato, como se había observado en la postfuncionalización del anión [EtAl(6-Me-2-py)₃]⁻ descrita en el Artículo I. Los estudios realizados indican que esta estabilidad está relacionada con la incapacidad del aluminato para coordinar Li⁺ de forma quelato, lo que evita una vía de descomposición que involucra la cooperatividad entre ambos centros metálicos (Li/Al).

10.3. Artículo III

- Tris(2-Pyridyl) Bismuthines: Coordination Chemistry, Reactivity, and Anion-Triggered Pyridyl Coupling.

Álvaro García-Romero, Alex J. Plajer, Daniel Miguel, Dominic S. Wright, Andrew D. Bond, Celedonio M. Álvarez, Raúl García-Rodríguez.

Inorg. Chem. **2020**, *59*, 7103-7116.

DOI: 10.1021/acs.inorgchem.0c00579

- Este trabajo recoge la síntesis de una familia de tris(2-piridil)bismutinas con distintos sustituyentes en los anillos piridínicos $\text{Bi}(2\text{-py}')_3$ ($\text{py}' =$ grupo 2-piridilo sustituido). Estos ligandos permiten la coordinación de centros metálicos a través de los nitrógenos piridínicos y la interacción con aniones a través del átomo puente de bismuto de forma simultánea. Este comportamiento puede ser modulado mediante la incorporación de sustituyentes en las piridinas. La baja estabilidad de los enlaces Bi-C da lugar a reactividad no inocente como se refleja en las reacciones con Cu^+ y Cu^{2+} , que dan lugar al acoplamiento de piridinas para formar bipyridinas, y en el caso de Cu^{2+} también a la formación de especies hipervalentes de bismuto. Además, los ligandos de bismuto $\text{Bi}(2\text{-py}')_3$ pueden actuar como reactivos de transferencia de piridinas como se muestra en las reacciones con Au^+ y con Fe^{2+} .

10.4. Artículo IV

- Cation- and Anion-Mediated Supramolecular Assembly of Bismuth and Antimony Tris(3-Pyridyl) Complexes.

Álvaro García-Romero, Jose M. Martín-Álvarez, Daniel Miguel, Dominic S. Wright, Celedonio M. Álvarez, Raúl García-Rodríguez.

Inorg. Chem. **2021**, 60, 19206-19218.

DOI: 10.1021/acs.inorgchem.1c03004

- En este trabajo se describe la síntesis de los ligandos $E(3\text{-py})_3$ ($E = \text{Sb}$ y Bi) y se explora su química de coordinación para la formación de diversas estructuras extendidas. Estos ligandos forman estructuras de tipo MOF 3D mediante su coordinación a sales de Cu^+ y Ag^+ con aniones poco coordinantes (PF_6^- , SbF_6^- , y OTf^-). En estas estructuras el ligando actúa como ligando tetradentado a través de los tres nitrógenos y el átomo puente, dando lugar a la formación de enlaces Sb/Bi-M . Sin embargo, la mayor acidez de Lewis del bismuto en comparación con el antimonio posibilita que las interacciones anión-Bi puedan competir con la coordinación al centro metálico, lo que evita la formación de un MOF 3D y conduce a la formación de estructuras de menor dimensionalidad. Por lo tanto, este estudio demuestra cómo los sutiles efectos electrónicos del átomo puente en estos ligandos pueden dirigir el ensamblaje supramolecular.

10.5. Artículo V

- Structural and Dimensional Control of Porphyrin Capsules Using Group 15 Tris(3-pyridyl) Linkers.

Álvaro García-Romero, Daniel Miguel, Dominic S. Wright, Celedonio M. Álvarez, Raúl García-Rodríguez.

Enviado a *Chemical Science*

- En este estudio se aborda la formación de cápsulas supramoleculares discretas y de estructuras híbridas extendidas por combinación de los ligandos tris(3-piridilo) basados en los elementos más pesados del grupo 15 (Sb y Bi) con metaloporfirinas MTPP ($M = \text{Zn}^{2+}, \text{Mg}^{2+}$; TPP = tetrafenilporfirina). El aumento de la longitud del enlace C-E en los ligandos $\text{E}(\text{3-py})_3$ a medida que descendemos en el grupo 15 así como la oxidación del átomo puente puede utilizarse para modular las dimensiones, la morfología y el comportamiento dinámico de las cápsulas. Este trabajo, por lo tanto, proporciona herramientas sencillas para modular las propiedades químicas y estéricas de este tipo de cápsulas supramoleculares.

Structural and Dimensional Control of Porphyrin Capsules Using Group 15 Tris(3-pyridyl) Linkers

Álvaro García-Romero,^a Daniel Miguel,^a Dominic S. Wright,^b Celedonio M. Álvarez,^{*a} and Raúl García-Rodríguez^{*a}

While supramolecular chemistry involving organic and metallo-organic host assemblies is a well-established and important field with applications in gas-storage, drug-delivery and the regio- and stereo-control of organic reactions, the use of main group elements in this setting (beyond the second row of the p-block) has been little explored. In this paper we show how periodic trends in the p-block can provide the means for systematic size and structural control in an important class of supramolecular porphyrin-based capsules. The formation of molecular and extended 2D capsule arrangements between the heavier group 15 tris(3-pyridyl) linkers Sb(3-py)₃ and Bi(3-py)₃ and the metallo-porphyrins MTPP (M = Zn, Mg; TPP = tetraphenylporphyrin, 3-py = 3-pyridyl) is the first study involving heavier Group 15 pyridyl linkers. The increase in C-E bond length in the E(3-py)₃ linkers moving down Group 15 (from E = P, to Sb, to Bi) can be used to alter the dimensions and structural preference of the capsules, as can oxidation of the Group 15 bridgehead atoms themselves. By providing simple tools for modulating the chemical and steric properties of the capsules this work should have direct applications for the tuning of the activity and specificity of catalytic systems based on capsules of this type.

Introduction

Nature represents a perennial source of inspiration for researchers for the design and function of molecules. Enzymes exhibit exquisite selectivity in substrate binding and reactivity through the shape and electronic complementarity of the binding pocket around the active site. To mimic the chemical control and abilities of enzymes, researchers have designed various capsule-like structures with well-defined cavities reminiscent of the enzymatic active site.¹⁻³ These systems offer the possibility to achieve specific encapsulation, binding, or controlled passage of guest molecules.⁴ As a result, they have attracted strong research interest across multiple research areas, with applications in drug delivery,^{5,6} sensing and imaging,^{7,8} gas storage,⁹⁻¹² molecular separation,^{13,14} and catalysis.¹⁵⁻¹⁸ Confinement within the cavity can lead to enhanced reactivity of the guest or unique reaction selectivity, or conversely, the stabilization of a reactive guest molecule.¹⁹⁻²¹ In particular, since the 1990s, there has been increasing interest in the study of the application of molecular capsules as nanoreactors for a number of chemical reactions.^{17,20,22-27} The microenvironment within

the capsules (i.e., the shape, size, and chemical properties of the cavity) is key, and thus, full realization of these applications requires very fine structural control over the capsule architecture to tailor the cavity for specific host-guest interactions. Despite the vast number of capsules that have been described over the years and the efforts towards the design and control of these attractive systems,²⁸⁻³² the use of relatively heavy p-block elements as a means to achieve fine structural control is surprisingly very limited.

In this context, capsules based on tris(3-pyridyl)phosphine have emerged as a novel way to obtain encapsulated transition metal catalysts.²⁵⁻²⁷ The first capsule-forming example {[P(3-py)₃]₃·(ZnTPP)₃} (3-py = 3-pyridyl, TPP = tetraphenylporphyrin) was described in 2001,³³ and the single-crystal X-ray structure was reported in 2013 by Reek and co-workers (Fig. 1).³⁴ These capsules are of interest not only for the aesthetic aspects of their supramolecular arrangements, but also for their confinement of single-site Pd- and Rh-based catalysts, which results in rate acceleration and the unprecedented selective hydroformylation of terminal and internal alkenes.^{33,35-40} The binding of substrates to the constrained metal centres in these capsules restricts their possible reaction pathways, leading to greater regioselectivity than that of the unencapsulated catalysts. Studies of capsules based on P(3-py)₃ with various substituted porphyrins have demonstrated that small distortions in the capsule shape have a critical impact on selectivity.^{34,36,37,41}

^a GIR MIOMeT-IU Cinquima-Química Inorgánica Facultad de Ciencias, Universidad de Valladolid; Campus Miguel Delibes, 47011 Valladolid (Spain). E-mail: celedonio.alvarez@uva.es, raul.garcia.rodriguez@uva.es

^b Chemistry Department, Cambridge University, Lensfield Road, Cambridge CB2 1EW (U.K.)

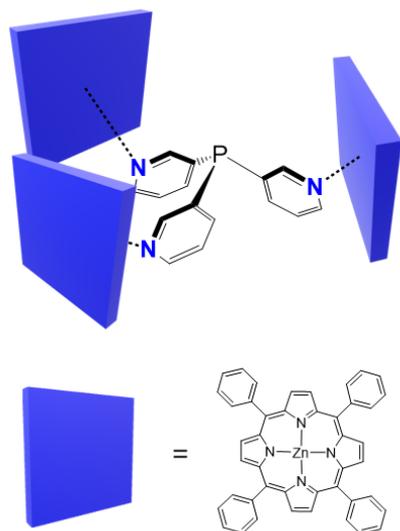


Figure 1. First example of a {[P(3-py)₃]·(ZnTPP)₃} assembly.

In addition to varying the nature of and substituents present on the porphyrins, another potential way of modifying the dimensions and coordination characteristics of the capsules is changing the bridgehead atom present in the tris(3-pyridyl) linker unit. We have very recently developed synthetic approaches to metallic or semi-metallic tris-pyridyl ligands,^{42–47} including the heavier Group 15 ligands E(3-py)₃ [E = Sb (**1**), Bi (**2**)] (Fig. 2a),⁴⁸ and shown that the latter can be employed in the construction of a series of hybrid MOF arrangements with Cu⁺ and Ag⁺ (= M⁺) salts, in which the ligands adopt a tetradentate N,N,N,E-bonding mode.⁴⁸ As shown in Figure 2b, these MOFs consist of E₄M₄ cubane units in which the anions are encapsulated.

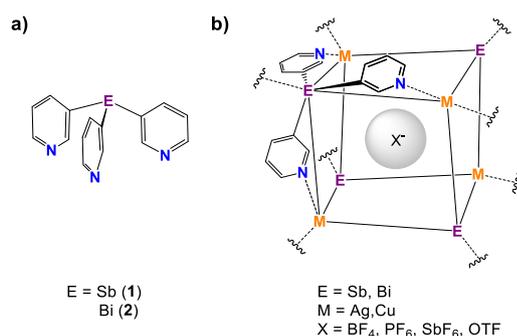


Figure 2. a) Antimony- and bismuth-based tris(3-pyridyl) ligands. b) The E₄M₄ unit in the MOFs formed by coordination of **1** and **2** with Cu⁺ and Ag⁺ salts.

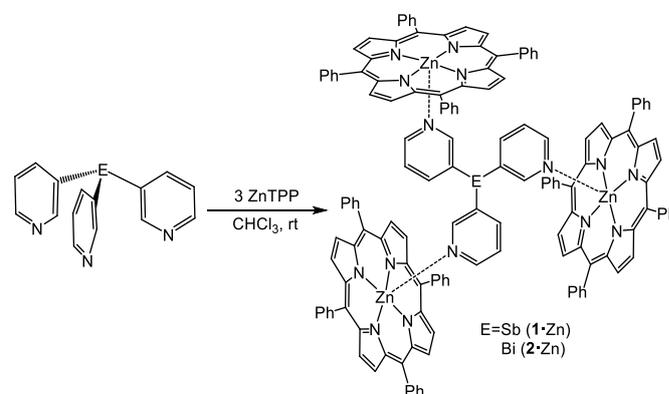
Having illustrated that the new heavy Group 15 ligands can be employed as linkers in supramolecular assemblies, we turn our attention here to their use in capsule formation with metalloporphyrins. The periodic effects of changing the bridgehead atom on the E–C bond length and C–E–C bond angle,⁴⁹ we reasoned, should have a direct impact on the microenvironment of capsules of this type and provide a

valuable toolkit for tailoring their cavities for specific host–guest and catalysis chemistry. In the current study, we show how the bridgehead atom can be used to modulate the properties of these capsules and control their size and shape.

Results and discussion

Effect of the bridgehead atom

To evaluate whether capsule formation was possible using **1** and **2**, we first explored their coordination with zinc tetraphenylporphyrin (ZnTPP). The addition of ZnTPP to a solution of ligands **1** or **2** in CDCl₃ (3:1) resulted in a large upfield shift of the ¹H NMR signals of the pyridyl ring due to the porphyrin ring-current effect, which was indicative of axial binding of the pyridine nitrogen to the Zn(II) metalloporphyrin. Slow diffusion of *n*-hexane into a CHCl₃ solution of ligands **1** or **2** (1 equiv) and ZnTPP (3 equiv) over a week gave dark purple hexagonal crystals of {[E(3-py)₃]·(ZnTPP)₃} (E = Sb (**1**·Zn), Bi (**2**·Zn)) in 62 and 58% yields, respectively (Scheme 1). The room-temperature ¹H NMR spectra of **1**·Zn and **2**·Zn in CDCl₃ indicated a 1:3 ratio of **1** or **2** to ZnTPP. Further confirmation of the formation of 1:3 complexes was provided by ESI-TOF high-resolution mass-spectrometry, which showed the expected [M+H]⁺ peak at *m/z* 2390.4940 (calcd 2390.4957) for **1**·Zn and 2478.5664 (calcd 2478.5719) for **2**·Zn (see ESI).



Scheme 1. Synthesis of the capsules {[Sb(3-py)₃]·(ZnTPP)₃} (**1**·Zn) and {[Bi(3-py)₃]·(ZnTPP)₃} (**2**·Zn)

Crystallographic analysis of **1**·Zn and **2**·Zn confirms the formation of capsules for both, but reveals that bulk samples contain mixtures of crystals in which two different conformations of the capsules are present. In crystals of the ‘closed’ (or ‘in’) conformation the porphyrin rings are approximately perpendicular to each other, forming a roughly cylindrical arrangement, while in the ‘open’ conformation one of the porphyrin units is displaced downwards with respect to the other two (see Fig. 3 and 6 and later discussion). These two conformations therefore allow different accessibility to the cavities. In previous structural studies of {[P(3-py)₃]·(Zn-porphyrin)₃} systems, only the closed conformation has been

identified.^{34, 40} In theory the rotation of all three pyridyl rings about the E–C_{py} bonds could lead to a conformation in which the three porphyrins are pointed down, in which E is de-encapsulated (the “out” conformer, Fig. 3). However, this possibility can be discarded in the case of ZnTPP units due to the steric hinderance between the three porphyrin rings, although it is possible for smaller building blocks such as Zn(II) salphens.³⁸ The open conformer that we have characterised here is the first reported observation of this form.

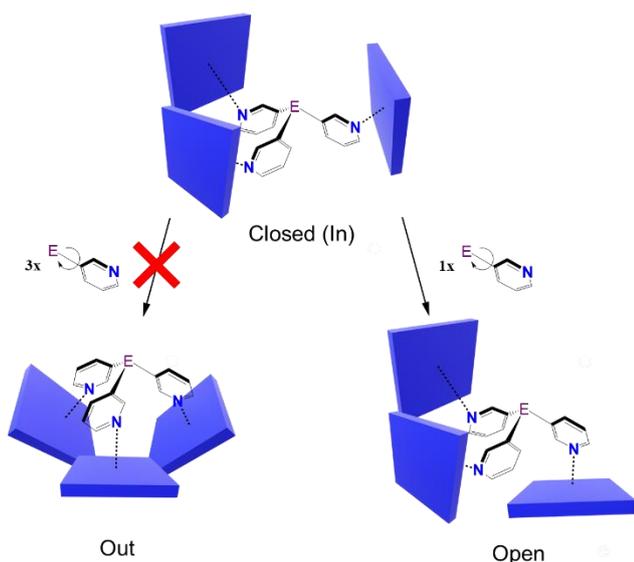


Figure 3. Possible conformations of capsules of the type $[(E(3-py)_3) \cdot (ZnTPP)_3]$.

1·Zn-closed and **2·Zn-closed** are isostructural in the solid state. The ligands **1** and **2** link the porphyrin-bound Zn²⁺ centres via their three 3-Py N-donor atoms, leading to bimetallic capsule arrangements (Fig. 4a and 4b). These arrangements are very similar to that found for $[(P(3-py)_3) \cdot (ZnTPP)_3]$ by Reek, in which the ligand is laterally flanked by the three porphyrins.³⁴ There are only minor geometric differences in the conformation of the porphyrin units due to the different geometric profiles of the heavier Group 15 ligands; one of the porphyrin arms is slightly tilted in **1·Zn-closed** and **2·Zn-closed** compared to $[(P(3-py)_3) \cdot (ZnTPP)_3]$. Despite their overall similarity, changing the bridging ligand has a direct impact on the size of the capsules. The reduction in the average C–E–C angle upon descending Group 15 (100.7, 95.8 and 93.8° for P, Sb and Bi, respectively) is offset by the increase in average E–C bond length (1.835, 2.152 and 2.249 Å for P, Sb and Bi, respectively) (Fig. 5a), but results overall in an increase in the size of the capsules from P to Sb to Bi. The average Zn---Zn distances in $[(P(3-py)_3) \cdot (ZnTPP)_3]$, **1·Zn** and **2·Zn** (9.905, 10.249 and 10.315 Å, respectively) correlate directly with the covalent radii of the Group 15 elements⁵⁰ of the bridgehead atom in the E(3-py)₃ ligands, which illustrates the capability of ligands **1** and **2** to modulate the cavity size (Fig. 5b, see also ESI).

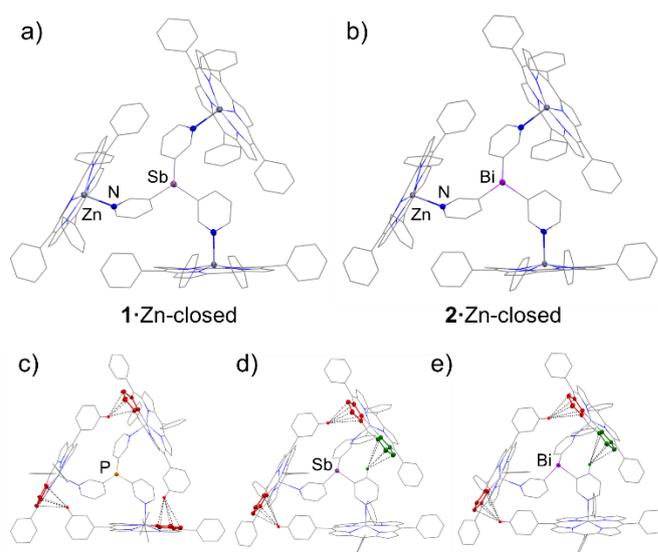


Figure 4. X-ray structures of the complexes **1·Zn-closed** (a) and **2·Zn-closed** (b). In both structures, the ligand coordinates three porphyrins through N–Zn interactions. The ligands are fenced by the three porphyrins, leading to the formation of capsule-type structures. Solvent molecules and H-atoms are omitted for clarity. Selected bond lengths (Å) and angles (°): **1·Zn**, Sb–C_{py} range 2.146(5)–2.158(5); N_{py}–Zn range 2.149(4)–2.194(4); C_{py}–Sb–C_{py} range 95.4(2)–96.0(2). **2·Zn**, Bi–C_{py} range 2.235(6)–2.261(5); N_{py}–Zn range 2.149(5)–2.184(5); C_{py}–Bi–C_{py} range 93.0(2)–94.2(2). Colour key: C (grey), Zn (dark grey), N (blue), P (orange), Sb (light purple), Bi (purple). X-ray structures of $[(P(3-py)_3) \cdot (ZnTPP)_3]$ (c), **1·Zn** (d) and **2·Zn** (e) showing the capsules with close intramolecular CH–π interactions between ZnTPP building blocks highlighted in red and interactions between C–H pyridyl and ZnTPP highlighted in green. CH–π interaction lengths (Å): $[(P(3-py)_3) \cdot (ZnTPP)_3]$ 2.725, 2.893 and 2.960;³⁴ **1·Zn** 2.971, 3.051 and 2.978 (CH_{py}–π); **2·Zn** 2.991, 3.025 and 2.978(CH_{py}–π).

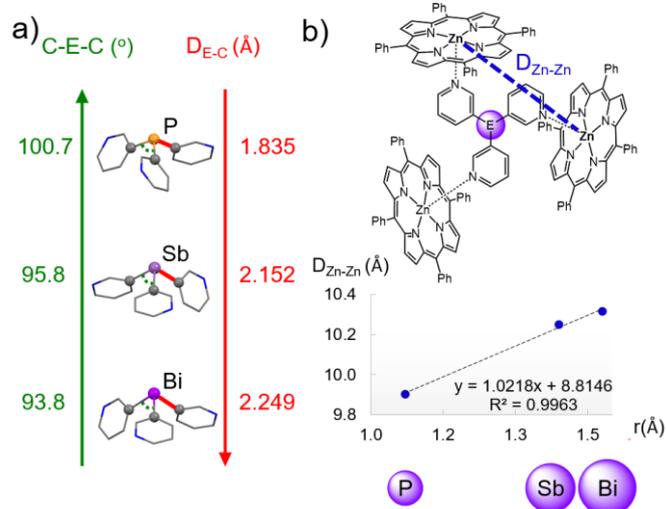


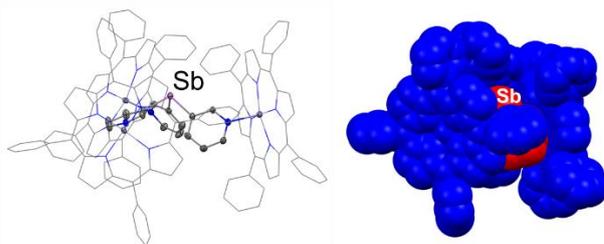
Figure 5. a) Trends in the average C–E–C angles (green) and E–C distances (red) in the X-ray structures of the capsules (E = P, Sb and Bi). Colour key: C (grey), N (blue), P (orange), Sb (light purple), Bi (purple). b) Linear correlation between the covalent radii of the bridgehead atom and the effective size of the capsule (D_{Zn-Zn}) in the X-ray structures of $[(P(3-py)_3) \cdot (ZnTPP)_3]$, **1·Zn-closed** and **2·Zn-closed**.

The importance of attractive CH···π interactions between adjacent ZnTPP building blocks in $[(P(3-py)_3) \cdot (ZnTPP)_3]$ (Fig 4c,

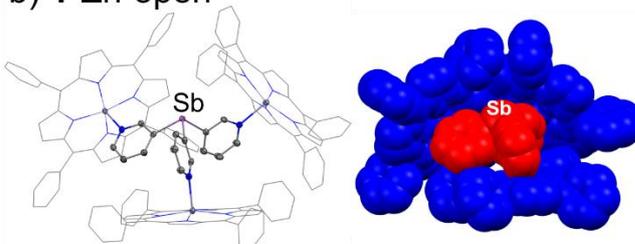
red) has been noted previously.^{26, 34} These interactions help to preserve the integrity and rigidity of the capsule, which are critical to their catalytic selectivity and activity since these will favour or disfavour alternative transition states.³⁴ Fig. 4d and 4e show the three shortest CH... π distances found in **1**·Zn-closed (range 2.971–3.051 Å) and **2**·Zn-closed (2.978–3.025 Å). Unlike in $\{[P(3\text{-py})_3]\cdot(ZnTPP)_3\}$, only two of these involve adjacent ZnTPP fragments (Fig. 4d and 4e, red), while the third CH... π interaction involves a CH group of the pyridyl ring and a ZnTPP unit (Fig. 4d and e, green). It is clear that due to the larger size of the capsules for **1**·Zn and **2**·Zn, these CH... π interactions are lost or become weaker as compared with $\{[P(3\text{-py})_3]\cdot(ZnTPP)_3\}$ (range 2.725–2.960 Å), which could lead to more flexible capsules.

Fig. 6 compares the structures of the open and closed conformers of **1**·Zn. A similar open conformer was also found for the bismuth capsule **2**·Zn (See ESI, Fig. S58). As a result of the different arrangement of the ZnTPP units in the closed conformers, the lone pair of the bridgehead E atom is potentially available for coordination, while in the open conformation, the orientation of two of the ZnTPP units blocks the lone pairs on the Sb and Bi centres (Fig. 6c right and Fig. 6d). The importance of the supramolecular conformation in this system is illustrated by the top-view of the space-filling representation of the structure of **1**·Zn-closed, in which a $CHCl_3$ molecule (from crystallization) is located in the cavity of the capsule (Fig. 6c, left) and presents a Sb...Cl contact [$3.752(2)$ cf. $\Sigma_{VDW}(Sb-Cl) = 3.81$]⁵¹ that reflects the Lewis acidity of the Sb(III) atom and may contribute to the stabilization of the $CHCl_3$ within the cavity. In contrast, in the top view of a molecule of **1**·Zn-open, the lone pair of the antimony atom is completely blocked by the phenyl groups of the two upward-pointing porphyrins, preventing the possibility of solvent encapsulation (Fig. 6d).

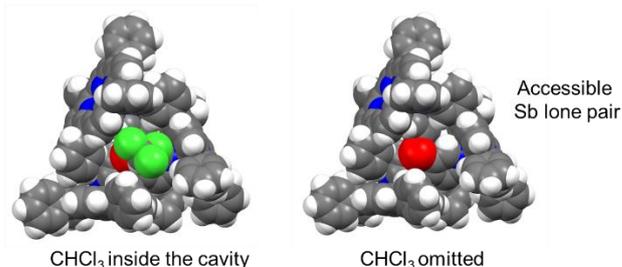
a) **1**·Zn-closed



b) **1**·Zn-open



c) **1**·Zn-closed



d) **1**·Zn-open

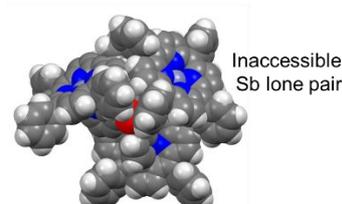


Figure 6. Solid-state structures of the closed-capsule conformer (a) and open-capsule conformer (b) of **1**·Zn. In the space-filling views of the X-ray structures (a and b, right), ligand **1** is indicated in red, and the three ZnTPP moieties in blue. Displacement ellipsoids at 50% probability. H-atoms are omitted for clarity. Colour key: C (grey), Zn (dark grey), N (blue), Sb (light purple). (c) Left: space-filling top view of the **1**·Zn-closed conformer, showing one molecule of $CHCl_3$ present in the cavity; right: the same view with the molecule of $CHCl_3$ omitted, illustrating the accessibility of the antimony lone pair. d) **1**·Zn-open with the bridgehead Sb atom highlighted in red. Colour key: H (white), C (grey), N (blue), Sb (red), Cl (green).

DFT computational analysis in which free relaxation of the structure in gas phase was allowed using the APFD functional indicated that the open conformation is always the most stable for these capsules. However, its stability with respect to the closed conformer depends on the nature of E, and increases in the order $Bi \approx Sb > P$, with the Bi- and Sb-based capsules favouring the open conformer by 50.46 and 50.42 kJ/mol,

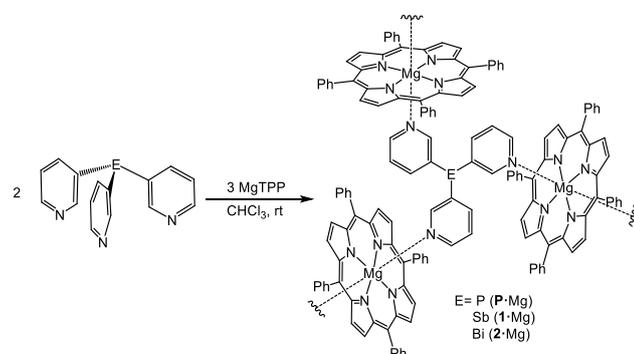
respectively, compared to 45.35 kJ/mol for P. The greater preference for the open conformers of the Sb- and Bi-based capsules is probably steric in origin, reflecting the larger distance between the porphyrin units at their peripheries.

To obtain further insights into the thermodynamics of the formation of the supramolecular capsules **1**-Zn and **2**-Zn in solution, NMR titration experiments of the ligands E(3-py)₃ [E = Sb(**1**), Bi(**2**)] and ZnTPP in CDCl₃ were carried out. The titration curves could be fitted to a 1:3 model to give the association constants K_1 [(9.2 ± 1.9) × 10³ M⁻¹], K_2 [(1.6 ± 0.3) × 10³ M⁻¹] and K_3 [(2.5 ± 0.6) × 10² M⁻¹] for Sb(3-py)₃ to ZnTPP. Very similar results were obtained for Bi(3-py)₃: K_1 [(6.4 ± 1.5) × 10³ M⁻¹], K_2 [(1.6 ± 0.3) × 10³ M⁻¹] and K_3 [(3.8 ± 0.9) × 10² M⁻¹] (see ESI for further information). The titration studies show the expected decrease in binding affinities for systems lacking positive cooperativity. This is in contrast to the tendency of P(3-py)₃ in the assembly {[P(3-py)₃]₂·(ZnTPP)₃}, for which a positive cooperative effect was observed and was suggested to be the result of CH-π interactions.^{34, 36} The lack of cooperativity in our larger Sb and Bi capsules could be the result of the fewer and weaker CH-π interactions between the porphyrin moieties observed in the solid-state structures of the closed conformers. This may also be affected by the greater preference for the open conformation of the Sb and Bi-based capsules.

Effect of changing the metalloporphyrin unit

Inspired by these previous studies, we next investigated the effect of changing the metalloporphyrin unit on the supramolecular assemblies. No example of a capsule of this type containing a linker other than P(3-Py)₃ has been structurally characterized previously, and all previous examples have employed Zn-containing metalloporphyrins. We reasoned that magnesium tetraphenylporphyrin (MgTPP) might be an ideal building block to obtain expanded supramolecular arrangements, since both axial positions at the Mg²⁺ centre are potentially available for coordination.⁵²⁻⁵⁵

Slow diffusion of *n*-hexane into a CHCl₃ solution of the ligands P(3-py)₃, **1** or **2** (2 equiv) and (MgTPP) (3 equiv) over a week gave dark-purple hexagonal crystals of {[E(3-py)₃]₂·(MgTPP)₃}_n (E = P, Sb (**1**-Mg), Bi (**2**-Mg)) in 58%, 56% and 72% yield, respectively (Scheme 2).



Scheme 2. Synthesis of the complexes {[P(3-py)₃]₂·(MgTPP)₃}_n (**P**-Mg), {[Sb(3-py)₃]₂·(MgTPP)₃}_n (**1**-Mg) and {[Bi(3-py)₃]₂·(MgTPP)₃}_n (**2**-Mg).

Complexes **P**-Mg, **1**-Mg and **2**-Mg have analogous structures in the solid-state in which the ligand molecules link three Mg²⁺ centres using the three 3-Py N-donor atoms and each Mg²⁺ centre is coordinated by two N-donor atoms of different ligand molecules, leading to a 2D polymeric arrangement formed by a sheet network consisting of E₆Mg₆ (E = P, Sb, Bi) ring units. Fig. 7 (a and b) shows the structure of **1**-Mg (see ESI for the solid-state structures of **P**-Mg and **2**-Mg). Surprisingly, the integrity of the monomeric capsule structure is still preserved in the polymeric arrangement (Fig. 7a, insert), forming a hybrid structure in which the capsules are assembled into an expanded 2D network using both axial positions of the magnesium metalloporphyrin (Fig. 7a). The presence of six-coordinate Mg²⁺ instead of five-coordinate Zn²⁺ in the porphyrin core also leads to greater M-N bond lengths of the E(3-py)₃ N-atoms (range 2.149(4)–2.194(4) Å for Zn derivatives vs range 2.324(3)–2.374(2) Å for Mg derivatives). Consequently, there is an increase in the capsule size compared to the corresponding discrete Zn-based capsules, as revealed by the larger M---M distances in the capsules. The Mg---Mg distances in these larger capsules (10.3184(6), 10.4650(3) and 10.4872(2) Å for **P**-Mg, **1**-Mg and **2**-Mg, respectively) again correlate with the covalent radii of the bridgehead atoms of the ligands (see ESI Fig. S65), as was the case for the discrete Zn-based capsules (see Fig. 5b). These results demonstrate that capsule assemblies can be combined with the ability of the metalloporphyrin to produce extended materials by using this diaxial bonding coordination strategy, and opens a new area of extended capsule structures of this type.

The solid-state structure of these Mg complexes is formed by stacked 2D layers that are offset such that the bridgehead atom of a ligand is located in the middle of the E₆Mg₆ ring units of the adjacent layers, leading to the formation of hexagonal voids between the layers (Fig. 7b, inserts). The sizes of these hexagonal voids (Fig. 7b for **1**-Mg) also correlate directly with the covalent radii of the bridgehead atom of the E(3-py)₃ ligands (7.6156(4), 7.8837(3) and 7.9525(2) Å for **P**-Mg, **1**-Mg and **2**-Mg, respectively, Fig. 7b and 7c), further illustrating the capability of the bridgehead to modulate the supramolecular structures of these porous assemblies.

Calculations using the software Olex2⁵⁶ indicate that the solvent-accessible volume in the fully desolvated structures of the complexes **P**-Mg, **1**-Mg and **2**-Mg are 45.4, 46.1 and 46.1%, respectively, making these compounds potential candidates for gas adsorption and separation applications.^{11, 57}

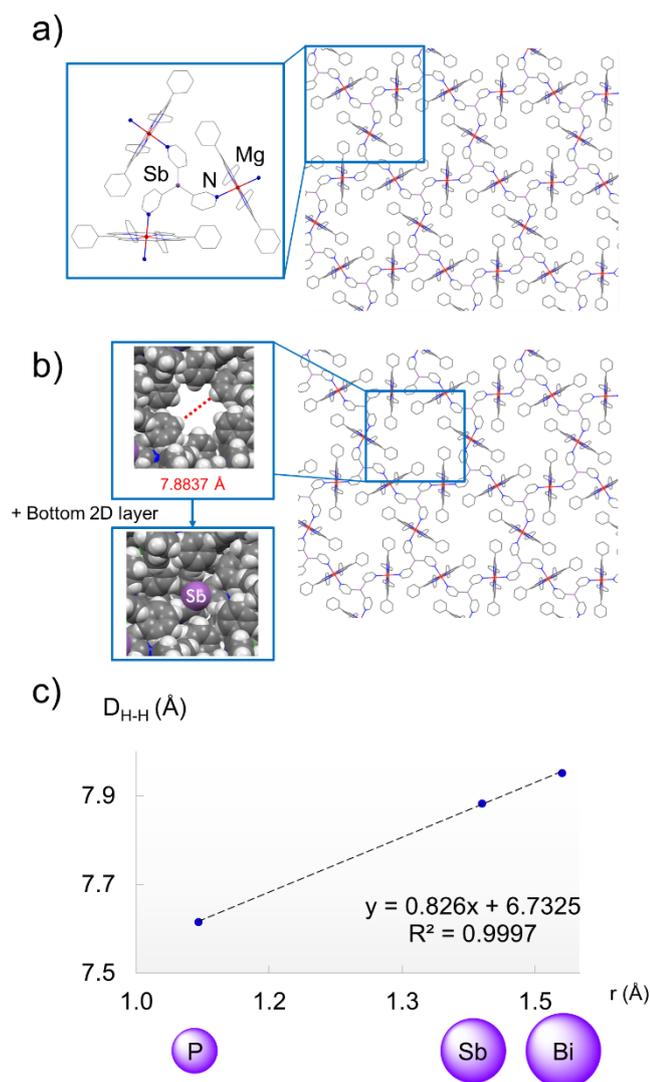


Figure 7. (a) X-ray structure showing the 2D polymeric arrangement of **1**-Mg. Pyridyl coordination at both axial positions of MgTPP results in an extended structure. The insert shows the capsule that results from the coordination of **1** to three MgTPP units. H atoms and CHCl_3 solvent molecules are omitted for clarity. Selected bond lengths (Å) and angles ($^\circ$): 1-Mg , Sb-C_{py} 2.155(4); $\text{N}_{\text{py}}\text{-Zn}$ 2.330(2); $\text{C}_{\text{py}}\text{-Sb-C}_{\text{py}}$ 94.6(2). Colour key: C (grey), N (blue), Sb (light purple), Mg (red). (b) X-ray structure of the 2D polymeric structure of **1**-Mg showing the 2-D network structure consisting of Sb_6Mg_6 ring units, which leads to the formation of hexagonal voids in the structure (insert). (c) Linear correlation between the covalent radii of the bridgehead atom and the effective size of the hexagonal voids ($D_{\text{H-H}}$) in the X-ray structures of **P**-Mg, **1**-Mg and **2**-Mg. Colour key: C (grey), N (blue), Sb (light purple), Mg (red).

^1H NMR studies of **P**-Mg, **1**-Mg and **2**-Mg in CDCl_3 show large characteristic upfield shifts in the proton signals of the pyridyl ring in the $\text{E}(3\text{-py})_3$ ($\text{E} = \text{P}, \text{Sb}, \text{Bi}$) ligand, which are indicative of the coordination of the pyridine nitrogen to the Mg(II)-TPP metalloporphyrin. The aggregation state of the Mg(II) complexes in solution was studied via ^1H DOSY experiments, which indicated the collapse of the polymeric structures observed in the solid state for all three compounds, and suggested the presence of small aggregates in solution (see ESI for details). However, the formation of discrete capsules was observed by mass spectrometry (ESI-TOF, see ESI).

Effect of the oxidation of the bridgehead

Ligands $\text{Cl}_2\text{Sb}^{\text{V}}(3\text{-py})_3$ (**3**) and $\text{Cl}_2\text{Bi}^{\text{V}}(3\text{-py})_3$ (**4**) were easily obtained by the oxidation of **1** and **2**, respectively, with 1 equiv of SO_2Cl_2 in DCM. This enables the change from a pyramidal coordination node in the E(III) ligands **1** and **2** to a trigonal planar coordination node in the E(V) ligands **3** and **4**, providing a way to modulate the coordination mode of the antimony and bismuth ligands. Compounds **3** and **4** were characterized using elemental analysis, NMR, analytical techniques and single-crystal X-ray diffraction studies (see ESI). As expected on the basis of VSEPR theory, in the solid-state structures of molecules **3** and **4**, the more electronegative Cl atoms are axial while the donor-pyridine units lie in the trigonal plane.

With the new ligands **3** and **4** in hand, we studied their coordination with ZnTPP and MgTPP to evaluate the effect of the change in the coordination vectors on capsule formation. Attempts to coordinate the bismuth(V)-based ligand **4** to zinc tetraphenylporphyrin (ZnTPP) or magnesium tetraphenylporphyrin (MgTPP) were unfruitful, leading in both cases to the formation of complex mixtures along with the formation of a black precipitate (presumably of Bi). Reaction with the Sb(V) ligand **3** was more successful. Slow diffusion of *n*-hexane into a CHCl_3 solution of **3** (1 equiv) and zinc tetraphenylporphyrin (ZnTPP) (3 equiv) gave dark-purple hexagonal crystals of $[\{\text{Cl}_2\text{Sb}^{\text{V}}(3\text{-py})_3\}\{\text{ZnTPP}\}_3]$ (**3**-Zn) in 57% yield (Fig. 8a).

Complex **3**-Zn has a similar structure to **1**-Zn and **2**-Zn in the solid state, in which the ligand molecules link Zn^{2+} centres using the three 3-Py donor-N atoms, leading to the formation of a capsule arrangement (Fig. 8b). The change in the geometry at the Sb centre results in an increase in the C-Sb-C angles (range $115.6(2)\text{-}128.3(2)^\circ$ vs range $95.4(2)\text{-}96.0(2)^\circ$ for **3**-Zn and **1**-Zn-closed, respectively). This leads to a change in not only the shape but also the size of the capsule (average $D_{\text{Zn}\cdots\text{Zn}}$ 10.462 vs 10.249 Å for **3**-Zn and **1**-Zn-closed, respectively). The increased size of the capsule arrangement is illustrated by the presence of two CHCl_3 molecules inside the cavity instead of the one observed in the CHCl_3 solvate of **1**-Zn (cf. Fig. 8c and Fig. 6c).

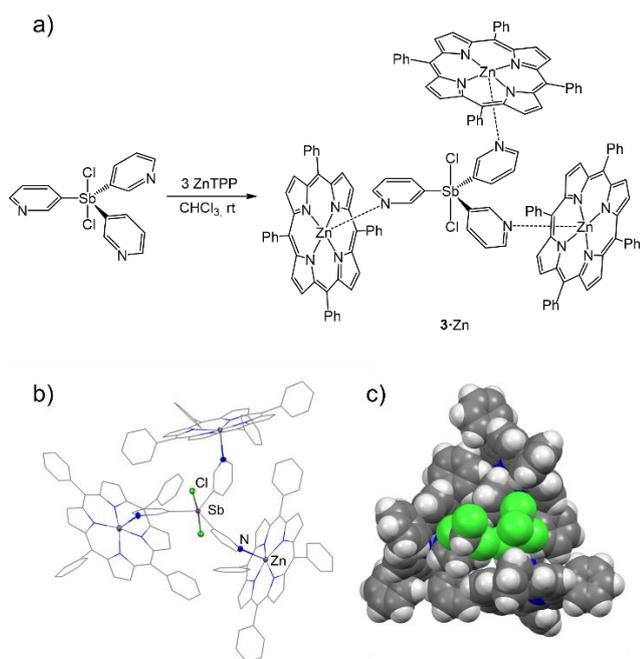


Figure 8. a) Synthesis of **3-Zn**. b) X-ray structure of the complex **3-Zn**. The ligand coordinates three porphyrins through N–Zn interactions. As a result of the coordination, the ligand is fenced by the three porphyrins, leading to the formation of a capsule-type structure. The three CHCl_3 molecules located in the unit cell are omitted for clarity. c) Space-filling view of the compound **3-Zn**, in which two CHCl_3 molecules are accommodated in the capsule cavity. Displacement ellipsoids at 50% probability. H atoms are omitted for clarity. Selected bond lengths (Å) and angles (°): **3-Zn**, Sb– C_{py} range 2.109(4)–2.119(4); $\text{N}_{\text{py}}\text{--Zn}$ range 2.178(4)–2.228(4); Sb–Cl 2.423(1) and 2.460(1); $\text{C}_{\text{py}}\text{--Sb--C}_{\text{py}}$ range 115.6(2)–128.3(2). Colour key: C (grey), Zn (dark grey), N (blue), Sb (light purple), Cl (green).

In contrast to the Sb(III) ligand **1**, the reaction of ligand **3** and magnesium tetraphenylporphyrin (MgTPP) did not form a 3D capsule arrangement, instead giving the 1D coordination polymer $[\{\text{Cl}_2\text{Sb}^{\text{V}}(\text{3-py})_3\}(\text{MgTPP})]_n$ (**3-Mg**). Although its formation was observed regardless of the stoichiometry used (**3**:MgTPP ratios of 1:2 or 1:3), better yields (34%) were obtained using the required 1:1 stoichiometry (see ESI). Fig. 9 shows the 1D polymeric structure of **3-Mg** in the solid state. The Sb(V) ligands **3** link the Mg^{2+} centres in a polymeric arrangement using two 3-Py N donor atoms (the third remains uncoordinated) (Fig. 9b). The change in geometry of the linker from pyramidal in Sb(III) **1** to trigonal planar in Sb(V) **3** precludes the formation of the hybrid 2D capsule arrangement observed for **1-Mg**, resulting in the formation of the 1D zig-zag structure of **3-Mg**.

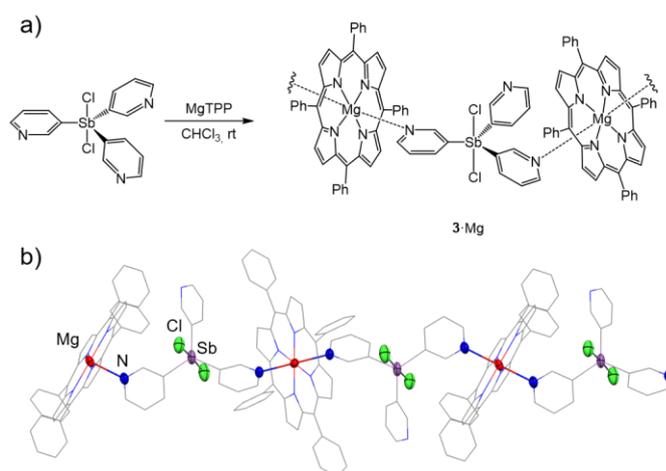


Figure 9. a) Synthesis of **3-Mg**. b) X-ray structure of the 1D polymeric structure of **3-Mg** through N–Mg interactions. Displacement ellipsoids at 50% probability. H atoms are omitted for clarity. Selected bond lengths (Å) and angles (°): **3-Mg**, Sb– C_{py} range 2.102(3)–2.123(3); $\text{N}_{\text{py}}\text{--Zn}$ 2.380(2) and 2.385(2); Sb–Cl 2.4348(9) and 2.4426(9); $\text{C}_{\text{py}}\text{--Sb--C}_{\text{py}}$ range 119.4(1)–120.6(1). Colour key: C (grey), Cl (green), N (blue), Sb (light purple) and Mg (red).

Conclusions

This study has shown how changing the bridgehead atom or oxidation of the bridgehead of the $\text{E}(\text{3-Py})_3$ ligands can be used as a strategy to modulate the size and shape of supramolecular capsules formed by coordination to metalloporphyrins. Previous studies, restricted to the use of $\text{P}(\text{3-py})_3$ and Zn(II) metalloporphyrins, had shown the potential of these systems to form well-defined catalytic cavities and achieve reactivity in confined environments. In our study, we have reported the formation of the first capsules based on heavier group 15 $\text{E}(\text{3-Py})_3$ ligands. The use of the $\text{E}(\text{3-Py})_3$ linker in conjunction with the appropriate metalloporphyrin M-TPP enables the formation of discrete molecular capsules ($\text{M} = \text{Zn}(\text{II})$) or the assembly of these capsules into extended structures ($\text{M} = \text{Mg}(\text{II})$). In ongoing studies, we are exploring the way in which the size of the macrocycles and the main group bridgehead atoms present in the linker can affect reactivity and selectivity in a number of catalytic reactions.

Author Contributions

The manuscript was written through contributions of all authors.

Conflicts of interest

There are no conflicts to declare.

Acknowledgements

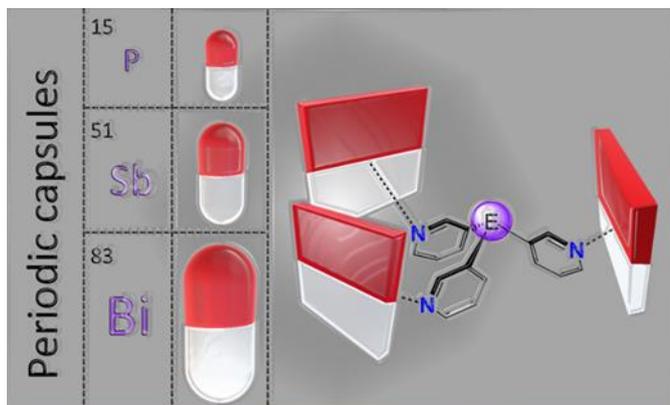
We thank the Spanish Ministry of Science and Innovation (MCIN) (PID2021-124691NB-I00, funded by MCIN/ AEI / 10.13039/501100011033 / FEDER, UE) and the Spanish Ministry of Science, Innovation and Universities (MCIU) (PGC2018-

096880-A-I00, MCIU/AEI/FEDER) for funding. A.G.-R. acknowledges the University of Valladolid and Santander Bank for a Fellowship.

Notes and references

- M. Raynal, P. Ballester, A. Vidal-Ferran and P. W. van Leeuwen, *Chem. Soc. Rev.*, 2014, **43**, 1734-1787.
- W. B. Motherwell, M. J. Bingham and Y. Six, *Tetrahedron*, 2001, **57**, 4663-4686.
- A. J. Kirby, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 1996, **35**, 707.
- N. Ahmad, H. A. Younus, A. H. Chughtai and F. Verpoort, *Chem. Soc. Rev.*, 2015, **44**, 9-25.
- X. Ma and Y. Zhao, *Chem. Rev.*, 2015, **115**, 7794-7839.
- A. Casini, B. Woods and M. Wenzel, *Inorg. Chem.*, 2017, **56**, 14715-14729.
- S. Pullen, J. Tessarolo and G. H. Clever, *Chem. Sci.*, 2021, **12**, 7269-7293.
- H. Vardhan, M. Yusubov and F. Verpoort, *Coord. Chem. Rev.*, 2016, **306**, 171-194.
- M. M. Deegan, M. R. Dworzak, A. J. Gosselin, K. J. Korman and E. D. Bloch, *Chem. - Eur. J.*, 2021, **27**, 4531-4547.
- T. Tozawa, J. T. A. Jones, S. I. Swamy, S. Jiang, D. J. Adams, S. Shakespeare, R. Clowes, D. Bradshaw, T. Hasell, S. Y. Chong, C. Tang, S. Thompson, J. Parker, A. Trewin, J. Bacsa, A. M. Z. Slawin, A. Steiner and A. I. Cooper, *Nat. Mater.*, 2009, **8**, 973-978.
- M. A. Little and A. I. Cooper, *Adv. Funct. Mater.*, 2020, **30**, 1909842.
- A. J. Gosselin, C. A. Rowland and E. D. Bloch, *Chem. Rev.*, 2020, **120**, 8987-9014.
- D. Zhang, T. K. Ronson, Y.-Q. Zou and J. R. Nitschke, *Nat. Rev. Chem.*, 2021, **5**, 168-182.
- L. Chen, P. S. Reiss, S. Y. Chong, D. Holden, K. E. Jelfs, T. Hasell, M. A. Little, A. Kewley, M. E. Briggs, A. Stephenson, K. M. Thomas, J. A. Armstrong, J. Bell, J. Busto, R. Noel, J. Liu, D. M. Strachan, P. K. Thallapally and A. I. Cooper, *Nat. Mater.*, 2014, **13**, 954-960.
- J. Trouve and R. Gramage-Doria, *Chem. Soc. Rev.*, 2021, **50**, 3565-3584.
- Y. Fang, J. A. Powell, E. Li, Q. Wang, Z. Perry, A. Kirchon, X. Yang, Z. Xiao, C. Zhu, L. Zhang, F. Huang and H. C. Zhou, *Chem. Soc. Rev.*, 2019, **48**, 4707-4730.
- E. P. W. N. M. Van Leeuwen, *Supramolecular Catalysis*, Wiley-VCH, Weinheim, 2008.
- S. S. Nurttilla, P. R. Linnebank, T. Krachko and J. N. H. Reek, *ACS Catal.*, 2018, **8**, 3469-3488.
- H. Takezawa and M. Fujita, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 2021, **94**, 2351-2369.
- G. Lloyd, R. S. Forgan, *Reactivity in Confined Spaces*, Royal Society of Chemistry, U.K., 2021.
- H. Amouri, C. Desmarts and J. Moussa, *Chem. Rev.*, 2012, **112**, 2015-2041.
- D. Fiedler, D. H. Leung, R. G. Bergman and K. N. Raymond, *Acc. Chem. Res.*, 2005, **38**, 349-358.
- T. S. Koblenz, J. Wassenaar and J. N. H. Reek, *Chem. Soc. Rev.*, 2008, **37**, 247-262.
- U. H. Brinker, J.-L. Mieusset, *Molecular Encapsulation: Organic Reactions in Constrained Systems*, John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, 2010.
- J. N. H. Reek, S. Pullen, in *Supramolecular Catalysis: New Directions and Developments*, (Eds.: P. W. N. M van Leeuwen, M. Raynal), Wiley-VCH, Weinheim, Germany, 2002, pp. 255-270.
- L. J. Jongkind, X. Caumes, A. P. T. Hartendorp and J. N. H. Reek, *Acc. Chem. Res.*, 2018, **51**, 2115-2128.
- S. H. A. M. Leenders, R. Gramage-Doria, B. de Bruin and J. N. H. Reek, *Chem. Soc. Rev.*, 2015, **44**, 433-448.
- T. Tateishi, M. Yoshimura, S. Tokuda, F. Matsuda, D. Fujita and S. Furukawa, *Coord. Chem. Rev.*, 2022, **467**, 214612.
- C. T. McTernan, J. A. Davies and J. R. Nitschke, *Chem. Rev.*, 2022, **122**, 10393-10437.
- T. R. Cook and P. J. Stang, *Chem. Rev.*, 2015, **115**, 7001-7045.
- M. M. Conn and J. Rebeck, *Chem. Rev.*, 1997, **97**, 1647-1668.
- D. L. Caulder and K. N. Raymond, *Acc. Chem. Res.*, 1999, **32**, 975-982.
- V. F. Slagt, J. N. H. Reek, P. C. J. Kamer and P. W. N. M. van Leeuwen, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2001, **40**, 4271-4274.
- V. Bocokic, A. Kalkan, M. Lutz, A. L. Spek, D. T. Gryko and J. N. Reek, *Nat. Commun.*, 2013, **4**, 2670.
- M. Kuil, T. Soltner, P. W. N. M. Van Leeuwen and J. N. H. Reek, *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, **128**, 11344-11345.
- V. F. Slagt, P. C. J. Kamer, P. W. N. M. Van Leeuwen and J. N. H. Reek, *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, **126**, 1526-1536.
- L. J. Jongkind, J. Elemans and J. N. H. Reek, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 2019, **58**, 2696-2699.
- I. Jacobs, A. C. T. van Duin, A. W. Kleij, M. Kuil, D. M. Tooke, A. L. Spek and J. N. H. Reek, *Catal. Sci. Tech.*, 2013, **3**, 1955.
- T. Besset, D. W. Norman and J. N. H. Reek, *Adv. Synth. Catal.*, 2013, **355**, 348-352.
- X. Wang, S. S. Nurttilla, W. I. Dzik, R. Becker, J. Rodgers and J. N. H. Reek, *Chem. - Eur. J.*, 2017, **23**, 14769-14777.
- L. J. Jongkind and J. N. H. Reek, *Chem. - Asian J.*, 2020, **15**, 867-875.
- A. J. Plajer, A. L. Colebatch, F. J. Rizzuto, P. Proehm, A. D. Bond, R. Garcia-Rodriguez and D. S. Wright, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2018, **57**, 6648-6652.
- A. Garcia-Romero, A. J. Plajer, L. Alvarez-Miguel, A. D. Bond, D. S. Wright and R. Garcia-Rodriguez, *Chem. - Eur. J.*, 2018, **24**, 17019-17026.
- J. E. Waters, G. Berger, A. J. Peel, R. Garcia-Rodriguez, A. D. Bond and D. S. Wright, *Chem. - Eur. J.*, 2021, **27**, 12036-12040.
- E. S. Yang, A. J. Plajer, A. Garcia-Romero, A. D. Bond, T. K. Ronson, C. M. Alvarez, R. Garcia-Rodriguez, A. L. Colebatch and D. S. Wright, *Chem. - Eur. J.*, 2019, **25**, 14003-14009.
- Á. García-Romero, J. M. Martín-Álvarez, A. L. Colebatch, A. J. Plajer, D. Miguel, C. M. Álvarez and R. García-Rodríguez, *Dalton Transactions*, 2021, **50**, 13059-13065.
- A. Garcia-Romero, A. J. Plajer, D. Miguel, D. S. Wright, A. D. Bond, C. M. Alvarez and R. Garcia-Rodriguez, *Inorg. Chem.*, 2020, **59**, 7103-7116.
- A. Garcia-Romero, J. M. Martin-Alvarez, D. Miguel, D. S. Wright, C. M. Alvarez and R. Garcia-Rodriguez, *Inorg. Chem.*, 2021, **60**, 19206-19218.
- J. M. Lipshultz, G. Li and A. T. Radosevich, *J. Am. Chem. Soc.*, 2021, **143**, 1699-1721.

50. B. Cordero, V. Gomez, A. E. Platero-Prats, M. Reves, J. Echeverria, E. Cremades, F. Barragan and S. Alvarez, *Dalton Trans.*, 2008, 2832-2838.
51. M. Mantina, A. C. Chamberlin, R. Valero, C. J. Cramer and D. G. Truhlar, *J. Phys. Chem. A*, 2009, **113**, 5806-5812.
52. V. McKee, O. C. Choon and G. A. Rodley, *Inorg. Chem.*, 1984, **23**, 4242-4248.
53. G. Wu, A. Wong and S. Wang, *Can. J. Chem.*, 2003, **81**, 275-283.
54. C. H. Devillers, A. K. D. Dimé, H. Cattey and D. Lucas, *C. R. Chim.*, 2013, **16**, 540-549.
55. N. Amiri, M. Hajji, T. Roisnel, G. Simonneaux and H. Nasri, *Res. Chem. Intermed.*, 2018, **44**, 5583-5595.
56. O. V. Dolomanov, L. J. Bourhis, R. J. Gildea, J. A. K. Howard and H. Puschmann, *J. Appl. Crystallogr.*, 2009, **42**, 339-341.
57. H. Li, C. Liu, C. Chen, Z. Di, D. Yuan, J. Pang, W. Wei, M. Wu and M. Hong, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2021, **60**, 7547-7552.



Structural and Dimensional Control of Porphyrin Capsules Using Group 15 Tris(3-pyridyl) Linkers

Changing of the bridgehead atom of the $E(3\text{-Py})_3$ ($E = \text{P}$, to Sb , to Bi) ligands can modulate the size and shape of supramolecular capsules, while the coordination to the appropriate metalloporphyrin allows the formation of discrete molecular capsules or their assembly into extended structures.

11. Bibliografía

1. Debido al gran tamaño que este documento tendría si se incluyera el material suplementario de cada publicación, se ha decidido prescindir de todos ellos y reunirlos en un fichero electrónico por separado. Adicionalmente se podrán encontrar como información suplementaria en la página web correspondiente a la editorial de cada artículo.
2. D. Seyfert, *Organometallics* **2001**, *20*, 1488-1498.
3. (a) A. G. Walden, A. J. M. Miller, *Chem. Sci.* **2015**, *6*, 2405-2410; (b) H. Martínez-García, D. Morales, J. Pérez, M. Puerto, I. del Río, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 5821-5834; (c) T. Gneuß, M. J. Leitl, L. H. Finger, N. Rau, H. Yersin, J. Sundermeyer, *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 8506-8520; (d) A. Maleckis, J. W. Kampf, M. S. Sanford, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 6618-6625, (e) N. M. Camasso, M. S. Sanford, *Science*. **2015**, *347*, 1218-1220; (f) J. Gülzow, G. Hörner, P. Strauch, A. Stritt, E. Irran, A. Grohmann, *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 7009-7023; (g) J. S. Derrick, M. Loipersberger, R. Chatterjee, D. A. Iovan, P. T. Smith, K. Chakarawet, J. Yano, J. R. Long, M. Head-Gordon, C. J. Chang, *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 20489-20501; (h) M. Kodera, K. Katayama, Y. Tachi, K. Kano, S. Hirota, S. Fujinami, M. Suzuki, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 11006-11007; (i) C. Y. Liu, X. R. Chen, H. X. Chen, Z. Niu, H. Hirao, P. Braunstein, J. P. Lang, *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 6690-6697; (j) M. K. Wojnar, D. W. Laorenza, R. D. Schaller, D. E. Freedman, *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 14826-14830; (k) S. Treiling, C. Wang, C. Förster, F. Reichenauer, J. Kalmbach, P. Boden, J. P. Harris, L. M. Carrella, E. Rentschler, U. Resch-Genger, C. Reber, M. Seitz, M. Gerhards, K. Heinze, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 18075-18085.
4. M. Cernerud, H. Adolfsson, C. Moberg, *Tetrahedron: Asymmetry* **1997**, *8*, 2655-2662.
5. J. Reglinski, M. D. Spicer, *Coord. Chem. Rev.* **2015**, *297-298*, 181-207.
6. S. Trofimenko, *Chem. Rev.* **1972**, *72*, 497-509; (b) S. Trofimenko, *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 943-980; (c) S. Trofimenko, in *Progress in Inorganic Chemistry*, eds. K. M. Kadish, S. J. Lippard, John Wiley & Sons, Ltd, **1986**, p. 435; (d) N. Kitajimaj, W. B. Tolman, in *Progress in Inorganic Chemistry*, ed. K. D. Karlin, John Wiley & Sons, Ltd, **1995**.
7. J. M. Muñoz-Molina, T. R. Belderrain, P. J. Pérez, *Coord. Chem. Rev.* **2019**, *390*, 171-189.
8. P. J. Pérez, M. Brookhart, J. L. Templeton, *Organometallics* **1993**, *12*, 261-262.
9. H. V. Rasika Dias, W. Jin, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 3687-3694.
10. M. Kodera, K. Katayama, Y. Tachi, K. Kano, S. Hirota, S. Fujinami, M. Suzuki, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 11006-11007; (b) A. J. Canty, N. J. Minchin, P. C. Healy, A. H. White, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1982**, 1795-1802; (c) A. J. Canty, N. J. Minchin, L. M. Engelhardt, B. W. Skelton and A. H. White, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1986**, 645-650; (d) F. Richard Keene, P. J. Stephenson, M. R. Snow, E. R. T. Tiekink, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 2040-2045; (e) F. R. Keene, E. R. T. Tiekink, *Acta Crystallogr.* **1990**, *C46*, 1562-1563; (f) A. J. Canty, N. J. Minchin, B. W. Skelton, A. H. White, *Aust. J. Chem.* **1992**, *45*, 423-427; (g) F. W. Lee, M. C. W. Chan, K. K. Cheung, C. M. Che, *J. Organomet. Chem.* **1998**, *563*, 191-200; (h) P. A. Anderson, T. Astley, M. A. Hitchman, F. R. Keene, B. Moubaraki, K. S. Murray, B. W. Skelton, E. R. T. Tiekink, H. Toftlund, A. H. White, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 3505-3512; (i) A. J. Canty, B. W. Skelton, P. R. Traill, A. H. White, *Acta Cryst.* **2004**, *c60*, m305-m307.
11. R. McWhinnie, G. C. Kulasingam, J. C. Draper, *J. Chem. Soc. A.* **1966**, 1199-1203; (b) E. S. Kucharski, W. R. McWhinnie and A. H. White, *Aust. J. Chem.* **1978**, *31*, 53-56; (c) P. A. Anderson, F. R. Keene, *Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials* **1993**, *206*, 275-278; (d) K. K. Mosny, S. R. De Gala, R. H. Crabtree, *Transition Met. Chem.* **1995**, *20*, 595-599; (e) W. Yang, H. Schmider, Q. Wu, Y. S. Zhang, S. Wang, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 2397-2404; (f) Y. Xie, X. Liu, J. Ni, H. Jiang, Q. Liu, *Appl. Organometal. Chem.* **2003**, *17*,

- 800; (g) Y. Xie, J. Ni, H. Jiang, Q. Liu, *J. Mol. Struct.* **2004**, *687*, 73-78.
12. T. Astley, H. Headlam, M. A. Hitchman, F. R. Keene, J. Pilbrow, H. Stratemeier, E. R. T. Tiekink, Y. C. Zhong, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1995**, 3809-3818; (b) K. W. Yang, Y. Q. Yin, Z. X. Huang, Y. H. Wang, *Polyhedron* **1996**, *15*, 79-81; (c) T. Astley, M. A. Hitchman, F. Richard Keene, E. R. T. Tiekink, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1996**, 1845-1851; (d) F. Pruchnik, M. Zuber, *Journal of Organometallic Chemistry* **1996**, *508*, 75-81; (e) K. R. Adam, P. A. Anderson, T. Astley, I. M. Atkinson, J. M. Charnock, C. D. Garner, J. M. Gulbis, T. W. Hambley, M. A. Hitchman, F. R. Keene, E. R. T. Tiekink, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1997**, 519-530; (f) R. Gregorzik, J. Wirbser, H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 1575-1581; (g) Y. U. N. Xie, Y. Yang, S. J. Rettig, B. R. James, *Can. J. Chem.* **1992**, *70*, 751-762; (h) P. Espinet, R. Hernando, G. Iturbe, F. Villafañe, A. G. Orpen, I. Pascual, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 1031-1038. (i) J. A. Casares, P. Espinet, J. M. Martín-Alvarez, G. Espino, M. Pérez-Manrique, F. Vattier, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 289-296.
13. A. J. Peel, J. E. Waters, A. J. Plajer, R. García-Rodríguez, D. S. Wright, in *Adv. Organomet. Chem.*, Academic Press Inc., **2021**, Vol. 75, pp. 193-244.
14. C. Cui, R. A. Lalancette, F. Jäkle, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 6930-6932.
15. J. Qian, R. J. Comito, *Inorg. Chem.* **2022**, *61*, 10852-10862.
16. S. Y. Jeong, R. A. Lalancette, H. Lin, P. Lupinska, P. O. Shipman, A. John, J. B. Sheridan, F. Jäkle, *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 3605-3615.
17. J. Qian, R. J. Comito, *Organometallics* **2021**, *40*, 1817-1821.
18. F. García, A. D. Hopkins, R. A. Kowenicki, M. Mcpartlin, M. C. Rogers, D. S. Wright, *Organometallics* **2004**, *23*, 3884-3890.
19. (a) T. H. Bullock, W. T. K. Chan, D. J. Eisler, M. Streib, D. S. Wright, *Dalton Trans.* **2009**, 1046-1054; (b) H. R. Simmonds, D. S. Wright, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 8617-8624; (c) R. García-Rodríguez, D. S. Wright, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 14949-14957; (d) R. García-Rodríguez, T. H. Bullock, M. McPartlin, D. S. Wright, *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 14045-14053; (e) R. García-Rodríguez, S. Kopf, D. S. Wright, *Dalton Trans.* **2018**, *47*, 2232-2239; (f) C. S. Alvarez, F. García, S. M. Humphrey, A. D. Hopkins, R. A. Kowenicki, M. McPartlin, R. A. Layfield, R. Raja, M. C. Rogers, A. D. Woods, D. S. Wright, *Chem. Commun.* **2005**, 198-200; (g) R. García-Rodríguez, S. Hanf, A. D. Bond, D. S. Wright, *Chem. Commun.* **2017**, *53*, 1225-1228; (h) R. García-Rodríguez, H. R. Simmonds, D. S. Wright, *Organometallics* **2014**, *33*, 7113-7117.
20. R. García-Rodríguez, D. S. Wright, *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 14529-14532.
21. F. García, A. D. Hopkins, R. A. Kowenicki, M. McPartlin, M. C. Rogers, J. S. Silvia, D. S. Wright, *Organometallics* **2006**, *25*, 2561-2568.
22. K. Zeckert, D. Fuhrmann, *Inorg. Chem.* **2019**, *58*, 16736-16742.
23. J. P. Wibaut, A. P. de Jonge, H. G. P. van der Voort, P. P. H. L. Otto, *Recl. Des Trav. Chim. des Pays-Bas*, **1951**, *70*, 1054-1066.
24. (a) A. J. Canty, N. Chaichit, B. M. Gatehouse, E. E. George, *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 4293-4300; (b) D. L. White, J. W. Faller, *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 3119-3122.
25. (a) Y. Zhao, X. Wang, R. Kaneyama, K. Kodama, T. Hirose, *ChemistrySelect* **2020**, *5*, 4152-4159; (b) K. Anandababu, R. Ramasubramanian, H. Wadepohl, P. Comba, N. Johnee Britto, M. Jaccob, R. Mayilmurugan, *Chem. Eur. J.* **2019**, *25*, 9540-9547.
26. E. S. Zvargulis, I. E. Buys, T. W. Hambley, *Polyhedron* **1995**, *14*, 2267-2273.
27. F. García, A. D. Hopkins, S. M. Humphrey, M. McPartlin, M. C. Rogers, D. S. Wright, *Dalton Trans.* **2004**, 361-362.

28. A. J. Plajer, A. L. Colebatch, M. Enders, Á. García-Romero, A. D. Bond, R. García-Rodríguez, D. S. Wright, *Dalton Trans.* **2018**, 47, 7036-7043.
29. F. Reichart, M. Kischel, K. Zeckert, *Chem. Eur. J.* **2009**, 15, 10018-10020.
30. K. Zeckert, S. Zahn, B. Kirchner, *Chem. Commun.* **2010**, 46, 2638-2640.
31. M. A. Beswick, C. J. Belle, M. K. Davies, M. A. Halcrow, P. R. Raithby, A. Steiner, D. S. Wright, *Chem. Commun.* **1996**, 2619-2620.
32. M. A. Beswick, M. K. Davies, P. R. Raithby, A. Steiner, D. S. Wright, *Organometallics* **1997**, 16, 1109-1110.
33. J. P. Wibaut, J. L. C. La Bastide, *Recl. Des Trav. Chim. des Pays-Bas* **1933**, 664, 493-498.
34. (a) E. S. Kucharski, W. R. McWhinnie and A. H. White, *Aust. J. Chem.* **1978**, 31, 53-56; (b) E. S. Kucharski, W. R. McWhinnie, A. H. White, *Aust. J. Chem.* **1978**, 31, 2647-2650; (c) S. Wang, W. He, W. Huang, *Acta Crystallogr. Sect. E Struct. Reports Online* **2011**, 67, m78.
35. M. A. Gonzalez, M. A. Yim, S. Cheng, A. Moyes, A. J. Hobbs, P. K. Mascharak, *Inorg. Chem.* **2012**, 51, 601-608.
36. (a) A. V. Artem'ev, N. K. Gusarova, S. F. Malysheva, N. A. Belogorlova, O. N. Kazheva, G. G. Alexandrov, O. A. Dyachenko, B. A. Trofimov, *Mendeleev Commun.* **2015**, 25, 196-198; (b) B. A. Trofimov, A. V. Artem'ev, S. F. Malysheva, N. K. Gusarova, N. A. Belogorlova, A. O. Korocheva, Y. V. Gatilov, V. I. Mamatyuk, *Tetrahedron Lett.* **2012**, 53, 2424-2427; (c) A. V. Artem'ev, E. P. Doronina, M. I. Rakhmanova, A. O. Sutyryna, I. Y. Bagryanskaya, P. M. Tolstoy, A. L. Gushchin, A. S. Mazur, N. K. Gusarova, B. A. Trofimov, *New J. Chem.* **2016**, 40, 10028-10040; (d) A. V. Artem'ev, N. K. Gusarova, S. F. Malysheva, O. N. Kazheva, G. G. Alexandrov, O. A. Dyachenko, B. A. Trofimov, *Mendeleev Commun.* **2012**, 22, 294-296.
37. W.C. Davies, F.G. Mann, *J. Chem. Soc.* **1944**, 276-283.
38. S. Hanf, R. García-Rodríguez, A. D. Bond, E. Hey-Hawkins, D. S. Wright, *Dalton Trans.* **2016**, 45, 276-283.
39. A. J. Plajer, A. L. Colebatch, F. J. Rizzuto, P. Pröhm, A. D. Bond, R. García-Rodríguez, D. S. Wright, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, 57, 6648-6652.
40. J. P. Wibaut, P. P. H. L. Otto, *Recl. des Trav. Chim. des Pays-Bas* **1958**, 1048-1063.
41. M. S. Deshmukh, A. Yadav, R. Pant, R. Boomishankar, *Inorg. Chem.* **2015**, 54, 1337-1345.
42. M. S. Deshmukh, V. S. Mane, A. S. Kumbhar, R. Boomishankar, *Inorg. Chem.* **2017**, 56, 13286-13292.
43. E. S. Yang, A. J. Plajer, Á. García-Romero, A. D. Bond, T. K. Ronson, C. M. Álvarez, R. García-Rodríguez, A. L. Colebatch, D. S. Wright, *Chem. Eur. J.* **2019**, 25, 14003-14009.
44. A. M. Kluwer, I. Ahmad, J. N. H. Reek, *Tetrahedron Lett.* **2007**, 48, 2999-3001.
45. (a) H. Takezawa, M. Fujita, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2021**, 94, 2351-2369; (b) H. Amouri, C. Desmarets, J. Moussa, *Chem. Rev.* **2012**, 112, 2015-2041. (c) G. Lloyd, R. S. Forgan, *Reactivity in Confined Spaces*, Royal Society of Chemistry, U.K., **2021**.
46. (a) E. P. W. N. M. Van Leeuwen, *Supramolecular Catalysis*, Wiley-VCH, Weinheim, **2008**; (b) D. Fiedler, D. H. Leung, R. G. Bergman, K. N. Raymond, *Acc. Chem. Res.* **2005**, 38, 349-358; (c) T. S. Koblenz, J. Wassenaar, J. N. H. Reek, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, 37, 247-262; (d) Udo H. Brinker, J. L. Mieusset, Eds., *Molecular Encapsulation: Organic Reactions in Constrained Systems*, John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, **2010**; (e) L. J. Jongkind, X. Caumes, A. P. T. Hartendorp, J. N. H. Reek, *Acc. Chem. Res.* **2018**, 51, 2115-2128; (f) S. H. A. M. Leenders, R. Gramage-Doria, B. De Bruin, J. N. H. Reek, *Chem. Soc. Rev.* **2015**, 44, 433-448; (g) J. N. H. Reek, S. Pullen, in *Supramolecular Catalysis: New Directions and*

- Developments*, (Eds.: P. W. N. M van Leeuwen, M. Raynal), Wiley-VCH, Weinheim, Germany, **2002**, pp. 255-270.
47. V. F. Slagt, J. N. H. Reek, P. C. J. Kamer, P. W. N. M. Van Leeuwen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 4271-4274.
48. V. Bocokic, A. Kalkan, M. Lutz, A. L. Spek, D. T. Gryko and J. N. Reek, *Nat. Commun.* **2013**, *4*, 2670.
49. (a) M. Kuil, T. Soltner, P. W. N. M. Van Leeuwen, J. N. H. Reek, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 11344-11345; (b) V. F. Slagt, P. C. J. Kamer, P. W. N. M. Van Leeuwen, J. N. H. Reek, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 1526-1536; (c) I. Jacobs, A. C. T. Van Duin, A. W. Kleij, M. Kuil, D. M. Tooke, A. L. Spek, J. N. H. Reek, *Catal. Sci. Technol.* **2013**, *3*, 1955-1963; (d) T. Besset, D. W. Norman, J. N. H. Reek, *Adv. Synth. Catal.* **2013**, *355*, 348-352.
50. (a) B. Olenyuk, M. D. Levin, J. A. Whiteford, J. E. Shield, P. J. Stang, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 10434-10435; (b) C. J. Kuehl, Y. K. Kryschenko, U. Radhakrishnan, S. Russell Seidel, S. D. Huang, P. J. Stang, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2002**, *99*, 4932-4936.
51. (a) L. J. Jongkind, J. N. H. Reek, *Chem. Asian J.* **2020**, *15*, 867-875 (b) L. J. Jongkind, J. Elemans, J. N. H. Reek, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 2696-2699.
52. C. Miao, T-E. Su, *Inorg. Chem. Commun.* **2020**, *112*, 107733-107738.
53. L. Dubovan, A. Pollnitz, C. Silvestru, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2016**, *2016*, 1521-1527.
54. J. E. Waters, G. Berger, A. J. Peel, R. García-Rodríguez, A. D. Bond, D. S. Wright, *Chem. Eur. J.* **2021**, *27*, 12036-12040.
55. A. W. Kleij, M. Kuil, D. M. Tooke, A. L. Spek, J. N. H. Reek, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 7696-7698.
56. C. F. MacRae, I. Sovago, S. J. Cottrell, P. T. A. Galek, P. McCabe, E. Pidcock, M. Platings, G. P. Shields, J. S. Stevens, M. Towler, P. A. Wood, *J. Appl. Crystallogr.* **2020**, *53*, 226-235.
57. CrysAlisPro-Data Collection and Integration Software; Agilent Technologies U.K. Ltd.: Oxford, U.K., **2011**.
58. Sheldrick, G. M, *Acta Crystallogr. Sect. C: Struct. Chem.* **2015**, *71*, 3-8.
59. O. V Dolomanov, L. J. Bourhis, R. J. Gildea, J. A. K. Howard, H. Puschmann, *J. Appl. Crystallogr.* **2009**, *42*, 339-341.
60. M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, X. Li, M. Caricato, A. V. Marenich, J. Bloino, B. G. Janesko, R. Gomperts, B. Mennucci, H. P. Hratchian, J. V. Ortiz, A. F. Izmaylov, J. L. Sonnenberg, D. Williams-Young, F. Ding, F. Lipparini, F. Egidi, J. Goings, B. Peng, A. Petrone, T. Henderson, D. Ranasinghe, V. G. Zakrzewski, J. Gao, N. Rega, G. Zheng, W. Liang, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, K. Throssell, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. J. Bearpark, J. J. Heyd, E. N. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. A. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. P. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, J. M. Millam, M. Klene, C. Adamo, R. Cammi, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, O. Farkas, J. B. Foresman, D. J. Fox, *Gaussian 16*, revision C.01; Gaussian, Inc.: Wallingford, CT, **2019**.
61. R. Dennington, T. A. Keith, J. M. Millam, *GaussView*, version 6.1; Semichem Inc.: Shawnee Mission, KS, **2016**.
62. (a) M. S. Seo, H. Kim, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 14190-14195; (b) L. Martin, H. Akutsu, P. N. Horton, M. B. Hursthouse, R. W. Harrington, W. Clegg, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2015**,

- 1865-1870; (c) S. Benz, A. I. Poblador-Bahamonde, N. Low-Ders, S. Matile, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 5408-5412.
63. J. Lewiński, J. Zachara, I. Justyniak, *Chem. Commun.* **1997**, *20*, 1519-1520.
64. A. J. Plajer, S. Kopf, A. L. Colebatch, A. D. Bond, D. S. Wright, R. García-Rodríguez, *Dalton Trans.* **2019**, *48*, 5692-5697.
65. (a) D. Li, I. Keresztes, R. Hopson, P. G. Williard, *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 270-280; (b) D. Li, G. Kagan, R. Hopson, P. G. Williard, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 5627-5634.
66. (a) R. Neufeld, D. Stalke, *Chem. Sci.* **2015**, *6*, 3354-3364; (b) S. Bachmann, R. Neufeld, M. Dzemski, D. Stalke, *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 8462-8465; (c) S. Bachman, B. Gernert, D. Stalke, *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 12861-12864.
67. R. Tatara, D. G. Kwabi, T. P. Batcho, M. Tulodziecki, K. Watanabe, H. M. Kwon, M. L. Thomas, K. Ueno, C. V. Thompson, K. Dokko, Y. Shao-Horn, M. Watanabe, *J. Phys. Chem. C* **2017**, *121*, 9162-9172.
68. T. X. Gentner, R. E. Mulvey, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 9247-9262.
69. (a) S. D. Robertson, M. Uzelac, R. E. Mulvey, *Chem. Rev.* **2019**, *119*, 8332-8405; (b) R. E. Mulvey, S. D. Robertson, *Top. Organomet. Chem.* **2013**, *47*, 129-158; (c) B. Haag, M. Mosrin, H. Ila, V. Malakhov, P. Knochel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 9794-9824.
70. (a) C. Tschersich, C. Limberg, S. Roggan, C. Herwig, N. Ernsting, S. Kovalenko, S. Mebs, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 4989-4992; (b) I. S. Ke, F. P. Gabbai, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 7145-7151; (c) C. Tschersich, S. Hoof, N. Frank, C. Herwig, C. Limberg, *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 1837-1842; (d) K. Materne, S. Hoof, N. Frank, C. Herwig, C. Limberg, *Organometallics* **2017**, *36*, 4891-4895.
71. (a) A. Bondi, *J. Phys. Chem.* **1964**, *68*, 441-451; (b) M. Charton, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 615-618.
72. J. E. Parks, B. E. Wagner, R. H. Holm, *J. Organomet. Chem.* **1973**, *56*, 53-66.
73. G. M. Whitesides, C. P. Casey, J. K. Krieger, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 1379-1389.
74. Y. Matano, H. Nomura, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 3028-3031.
75. (a) M. A. Beswick, Y. G. Lawson, P. R. Raithby, J. A. Wood, D. S. Wright, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 1921-1922; (b) C. Janiak, A. C. Chamayou, A. K. M. Royhan Uddin, M. Uddin, K. S. Hagen, M. Enamullah, *Dalton Trans.* **2009**, 3698-3709.
76. M. Mantina, A. C. Chamberlin, R. Valero, C. J. Cramer, D. G. Truhlar, *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 5806-5812.
77. G. A. Bowmaker, Effendy, R. D. Hart, J. D. Kildea, B. W. Skelton, E. N. de Silva and A. H. White, *Aust. J. Chem.* **1997**, *50*, 539-552.
78. A. M. Hill, W. Levason, M. Webster, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 3428-3430.
79. M. Yamada, H. Hagiwara, H. Torigoe, N. Matsumoto, M. Kojima, F. Dahan, J. P. Tuchagues, N. Re, S. Iijima, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 4536-4549.
80. (a) T. P. Lin, I. S. Ke, F. P. Gabbai, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 4985-4988. (b) C. Tschersich, C. Limberg, S. Roggan, C. Herwig, N. Ernsting, S. Kovalenko, S. Mebs, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 4989-4992.
81. X. Wang, S. S. Nurttala, W. I. Dzik, R. Becker, J. Rodgers, J. N. H. Reek, *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 14769-14777.
82. B. Cordero, V. Gómez, A. E. Platero-Prats, M. Revés, J. Echeverría, E. Cremades, F. Barragán, S. Alvarez, *Dalton Trans.* **2008**, 2832-2838.
83. (a) V. Mckee, C. C. Ong, G. A. Rodley, *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 4242-4248; (b) C. H. Devillers, A. K. D. Dimé, H. Cattey, D. Lucas, *Comptes Rendus Chim.* **2013**, *16*, 540-549; (c) G. Wu, A.

- Wong, S. Wang, *Can. J. Chem.* **2003**, *81*, 275-283; (d) N. A. M. Hajji, *Res. Chem. Intermed.* **2018**, *44*, 5583-5595.
84. (a) M. A. Little, A. I. Cooper, *Adv. Funct. Mater.* **2020**, *30*, 1909842; (b) H. Li, C. Liu, C. Chen, Z. Di, D. Yuan, J. Pang, W. Wei, M. Wu, M. Hong, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 7547-7552.