

**Título:** SÍNTESI I CARACTERITZACIÓ DE COMPOSTOS POLINUCLEARS DERIVATS DE LLIGANDS FOSFONATS AMB CATIONS PARAMAGNÈTICS 3D. ESTUDI MAGNÈTIC.

**Nombre:** Speed Castro, Saskia

**Universidad:** Universidad de Barcelona

**Departamento:** C- QUIMICA INORGANICA

**Fecha de lectura:** 27/09/2013

**Programa de doctorado:** Química Inorgánica Molecular

**Dirección:**

> **Director:** Ramón Vicente castillo

**Tribunal:**

> **presidente:** CARMEN DIAZ GASA

> **secretario:** LLUIS ESCRICHE MARTINEZ

> **vocal:** JESÚS SANMARTIN MATALOBOS

**Descriptores:**

> QUIMICA

> QUIMICA INORGANICA

> COMPUESTOS COORDINADOS

> ESTRUCTURA DE LOS COMPUESTOS INORGANICOS

**El fichero de tesis** no ha sido incorporado al sistema.

**Resumen:** El inicio de la utilización de los ácidos R-fosfónicos en la síntesis de compuestos de metales de transición está relacionada con el descubrimiento en los años 40 del siglo pasado de los ácidos aminofosfónicos en organismos vivos, como el ácido 2-aminoetilfosfónico en anémonas de mar. Posteriormente, se reconoció el potencial de los R-fosfonatos como miméticos de los fosfatos naturales. La sustitución del oxígeno que conecta la parte orgánica de los fosfatos por un carbono en los R-fosfonatos da lugar a que estos últimos sean químicamente más estables y resistentes al rompimiento por hidrólisis enzimática. La fuerte relación estructural con compuestos naturales, juntamente con la alta estabilidad y baja toxicidad, hace que los R-fosfonatos puedan actuar como antimetabolitos y les permite competir por los centros activos de enzimas o receptores celulares.

Los diversos usos de los R-fosfonatos en sistemas biológicos se debe a sus características combinadas: geometría tetraédrica, habilidad para formar interacciones electrostáticas y puentes de hidrogeno, y a su capacidad para enlazarse a diversos iones metálicos.

La reciente expansión en la química de coordinación de organofosfonatos metálicos ha sido estimulada por sus aplicaciones en absorción, catálisis y soportes catalíticos, intercambio de iones, sensores y medicamentos (en

los últimos 10 años se han descubierto nuevos agentes terapéuticos para diversas enfermedades tales como la diabetes, asma, inflamación, insuficiencia cardíaca, cáncer, malaria y VIH). Los tipos estructurales encontrados en los derivados metálicos de los organofosfonatos son muy variados y están representados por los complejos de coordinación mononucleares, clústeres moleculares, materiales monodimensionales, fases bidimensionales, y redes tridimensionales. Algunos metaloorganofosfonatos han ayudado a entender fenómenos magnéticos tales como el spin canting, la anisotropía, las dinámicas de relajación y las transiciones magnéticas inducidas por el campo.

Con tal de obtener compuestos moleculares derivados de organofosfonatos se siguen diversas estrategias: el método solvotermal, el método de la eliminación del alquilo, el método del ácido fosfónico voluminoso, el método del ligando auxiliar o co-ligando y el método de la expansión del clúster. Para llevar a cabo esta tesis se han seguido tres de estos métodos.

El primer método consiste en la utilización de un ligando organofosfonato voluminoso. Con esta finalidad se han utilizado: ácido metilfosfónico, ácido etilfosfónico, ácido fenilfosfónico, ácido fosfonoacético, ácido 3-fosfonopropiónico y ácido tert-butilfosfónico. Con esta familia de ligandos se han obtenido diversas familias de compuestos polinucleares de cobre y manganeso.

El segundo método consiste en utilizar ligandos auxiliares con tal de ocupar algunas de las posiciones de coordinación del metal y evitar de esta manera su polimerización. Los ligandos auxiliares utilizados son de diferente tipo: se ha utilizado un aminoalcohol (1,3-bis(dimetilamino)-2-propanol), una cetona (di(2-piridil)cetona), una cetoxima (di-2-piridilcetoxima) y diversos heterociclos N-dadores (derivados de la 2,2'-bipiridina y de la 1,10-fenantrolina).

El tercer método consiste en partir de un complejo precursor y hacerlo reaccionar con los ligandos deseados con tal de aumentar su nuclearidad. Para seguir esta estrategia se sintetizaron diversos complejos trinucleares de valencia mixta de MnII/MnIII, posteriormente se hicieron reaccionar estos complejos con ácidos fosfónicos o fosfínicos y se obtuvieron complejos hexanucleares de MnIII.

Una vez obtenidos los compuestos se procede a su caracterización mediante: resolución estructural a partir de difracción de rayos X sobre monocristal, espectro de infrarojo, análisis elemental y medidas magnéticas. Con todo esto se procede a hacer las relaciones magneto-estructurales.