

UNIVERSIDADE DA CORUÑA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA FUNDAMENTAL



**COMPLEJACIÓN DE PLOMO(II) Y
CADMIO(II) CON NUEVOS
RECEPTORES MACROCÍCLICOS
DERIVADOS DE AZACORONANDOS**



David Esteban Gómez
Noviembre 2002

UNIVERSIDADE DA CORUÑA

FACULTAD DE CIENCIAS

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA FUNDAMENTAL
ÁREA DE QUÍMICA INORGÁNICA



**COMPLEJACIÓN DE PLOMO(II) Y CADMIO(II) CON
NUEVOS RECEPTORES MACROCÍCLICOS
DERIVADOS DE AZACORONANDOS**

David Esteban Gómez

A Coruña, Noviembre 2002



UNIVERSIDADE DA CORUÑA

DEPARTAMENTO DE
QUÍMICA FUNDAMENTAL

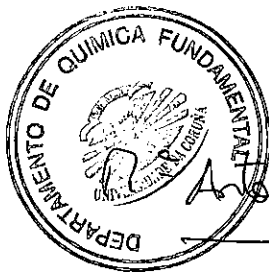
Facultade de Ciencias
Campus da Zapateira, s/n.
15071 A Coruña (España)
Teléfono 34 - 981 - 16 70 00
Fax 34 - 981 - 16 70 65

Dña. **Mª ANTONIA SEÑARÍS RODRÍGUEZ**, Profesora Titular de Universidad y Directora del Departamento de Química Fundamental de la Universidade da Coruña,

CERTIFICA:

Que la presente memoria titulada "*Complejacion de Plomo(II) y Cadmio(II) con Nuevos Receptores Macrocíclicos derivados de Azacoronandos*", ha sido realizada por el Graduado en Química D. **DAVID ESTEBAN GÓMEZ** bajo la dirección de los profesores Dres. Dña Mª TERESA RODRIGUEZ BLAS y D. ANDRES M. de BLAS VARELA en el Área de Química Inorgánica dependiente del Departamento de Química Fundamental y constituye su Tesis Doctoral.

Y para que así conste, expido y firmo la presente certificación en A Coruña, a tres de julio de dos mil dos.



Antonia Señarís R.



UNIVERSIDADE DA CORUÑA

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA FUNDAMENTAL

Facultade de Ciencias
Campus da Zapateira, s/n.
15071 A Coruña (España)
Teléfono 34 - 981 - 16 70 00
Fax 34 - 981 - 16 70 65

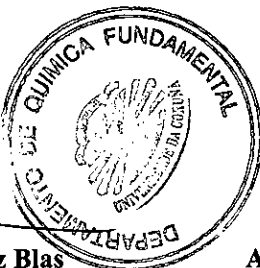
Dña. **Mª TERESA RODRIGUEZ BLAS** y D. **ANDRES M. de BLAS VARELA**,
Profesores Titulares de Universidad del Área de Química Inorgánica en la Facultad de
Ciencias de la Universidade da Coruña,

CERTIFICAN:

Que la presente memoria titulada *“Complejacion de Plomo(II) y Cadmio(II) con Nuevos Receptores Macrocíclicos derivados de Azacoronandos”*, ha sido realizada bajo su dirección por el Graduado en Química D. **DAVID ESTEBAN GÓMEZ** en el Área de Química Inorgánica dependiente del Departamento de Química Fundamental y, habiendo sido concluida, autorizan su presentación para optar al Grado de Doctor en Química.

Para que así conste, expiden y firman la presente certificación en A Coruña, a tres de julio de dos mil dos.

Mª Teresa Rodríguez Blas



Andrés M. de Blas Varela

La presente Tesis Doctoral ha sido parcialmente subvencionada con cargo a los **Proyectos de Investigación:** *"NUEVOS LIGANDOS ENCAPSULANTES PARA LA COMPLEJACION SELECTIVA DE METALES PESADOS TOXICOS"* financiado por la Universidade da Coruña y *"APLICACIÓN DE COMPUESTOS MACROCICLICOS PARA LA EXTRACCION SELECTIVA DE METALES PESADOS TOXICOS"* financiado por la Xunta de Galicia (PGIDTT00MAM10302PR)

*A mi madre, a
mi familia y a Ana
por hacerme tan
feliz , te quiero.*

AGRADECIMIENTOS

Tras 53.280 horas de trabajo, las 48 últimas de un tirón como ya han sufrido y sufrirán multitud de doctorandos, llega el momento de agradecer la ayuda y apoyo desinteresado a todos aquellos que han contribuido en diferente medida a que este trabajo haya salido adelante. Ha sido mucha la gente que ha aportado algo a lo largo de todo este tiempo...

En primer lugar, agradecer a los doctores Dña. M. Teresa Rodríguez Blas y D. Andrés M. de Blas Varela, la dirección de la presente Tesis Doctoral, labor a través de la cual me han formado como investigador, orientándome, guiándome y estando en cada momento siempre ahí, con infinita paciencia, amabilidad y dedicación absoluta para resolver cualquier duda en el camino, de verdad GRACIAS.

Al Prof. Luigi Fabbrizzi, por haberme acogido en su laboratorio en la Università di Pavia y permitirme realizar parte del trabajo de estabilidad recogido en la presente memoria, así como por su hospitalidad.

A los doctores D. Fernando Avecilla, Mr. Harry Adams, D. Alejandro Macías y D. José Mahía por la resolución de las estructuras cristalinas.

A los Servicios Xerais de Apoio á Investigación (SXAIN) de esta Universidad por su apoyo técnico y disponibilidad.

A la Universidade da Coruña y a la Xunta de Galicia por la concesión de sendas becas de investigación para la realización del presente trabajo.

Al doctor D. Carlos Platas, compañero y amigo a quien apreció como persona y admiro como investigador. Gracias "Silvers" por tus inyecciones de entusiasmo científico, por haberme enseñado tanto desde el primer día, por tus sugerencias, por tu inestimable ayuda en la resolución de problemas, por ser un magnífico compañero de viajes, por los imprescindibles coffe-break, por tanto y tanto, pero sobre todo...por tu amistad.

Al doctor D. Fernando Avecilla. Doc. Fer, gracias por todo el tiempo que nos has dedicado a mí y mis cristales. Por recibirme con tan amabilidad cada vez que llamaba a tu puerta para robarte esos minutos que se convertían en horas en las que nunca me has fallado. Por el ánimo que siempre me has transmitido desde mi aterrizaje en el laboratorio y por tu optimismo.

A Covadonga, compañera de instituto, carrera y tesis. Por tu amistad incondicional, por tantas sorpresas y vivencias compartidas, por ser uno conmigo en el laboratorio, por tener tu ayuda antes de pedirtela y por la sinceridad de la mejor de las amistades. A una "emigrante" que siempre estará muy cerca... el mayor de los besos.

A Daniel Bañobre y Susana Fernández, porque esta Tesis también es la vuestra. Por abrir la senda y ayudarme a afianzar el camino. Por los momentos en el laboratorio. Esto no sería posible sin vosotros.

A Marina, mi hombro y confidente en tantas ocasiones, por tu suministro continuo de reactivos y consejos, por tu ayuda en el laboratorio, por las charlas, las risas, por tener

siempre un momento cuando lo necesitaba y la felicidad que trasmites, este año "multiplicada". Felicidades. Ah!... recuerda que eres la próxima.

A mis compañeros marocíclicos; Leti (pero lojho muller!! quen ía disir que tiñamos tantas cousas que contar...jajaja), por todas las risas y el buen rollito Barbansa, mi compañera de "complots", porque llenes rápido ese "hueco" y puedas sentir así la libertad para hacer lo que quieres y deseas, biquiños; Tere, mi infatigable brujita sin escoba, por tu envidiable capacidad de trabajo y constancia que pronto dará su fruto, mientras tanto...prepárate para el "dance" post-tesina eeeequipo!; Raquel R., Marta y Ana, compañeras de aquellarre de Tere, gracias por el buen ambiente dentro y fuera del laboratorio (léase casa rural, etc...) que sólo las "Fernando-angels" pueden asegurar.

A Mademoiselle Suqui, por las risas y los buenos momentos durante la redacción de la Tesis, el soporte técnico y musical, por tu sentido del humor y esas lecciones de francés. A la mejor compañera de despacho, merci!.

A la sección magneto-resistente, única y diferente; a los que ya se han "superconducido" hace algún tiempo, MariPaz-Origin (por esas historias escolares asombrosas) y Diego (tanto deporte no puede ser sano); y a los que todavía resisten, Manolo (o "dandy" de Baio), Ada (¿poli-pingüi-gamia?) y Bea (Dios mío han matado a Cuaky!) por esas postales que reflejan tan bien el ambiente de un curso de verano...

A la sección ¿órganos-metálicos?; Dini por tu complicidad, por las charlas compulsivas raus vs. raus al volante con el depósito de gasolina casi vacío y el de la alegría a rebosar, eres una persona muy especial... única y con una fuerza interior admirable; Sam, el ángel informático y terror de Scotland, ánimo, es la recta final; Pili (te debo un baile) y Ester (¿dónde estás?); J.Yanes (por asombrarme...); Rober (wherever you are...); Merino (no coment) y Raquel A. (elegancia y saber estar).

Al resto de los profesores de Área de Química Inorgánica: Antonio Suárez, por estar siempre dispuesto a resolver dudas y por sus mil recursos en el laboratorio; Jotas (el querubín de Samos), sin tu scanner creo que ahora estaría en la U.V.I., gracias por echar una mano desde el primer día, por ser el pincha del laboratorio, siempre con lo último en música y por tu contagiosa simpatía; a Marga, por la paz y serenidad que trasmites, Alberto, por todos los desastrosos informáticos de los que me ha sacado y las dudas y ayudas cristalográficas de última hora y a Tona, por su sonrisa siempre a tiempo.

A tutti gli amici di Pavia, in speciale a Maurizio Liccheli e il Gruppo Lama, vi ringrazio per la vostra amicizia, mi avete fatto sentire come a casa, vi voglio tanto bene.

A mis compañeros de promoción; Vero, caminos divergentes que periódicamente se unen y seguimos siendo los de siempre, ¿verdad?, y que así sea por mucho tiempo. Gracias por toda la ayuda y apoyo durante la carrera y por saber aguantarme, un beso; a Paco e Isa, a vosotros que os voy a decir, después de tantas cosas me alegro de que sigáis ahí y de poder contar con vosotros sois irrepitibles. Al Grinch por sus software-helps, Cris, un baccione, grazie per tutto y a todos los que faltan...

A mi familia por su apoyo incondicional, su cariño y por creer siempre en mí. Sólo alguien que haya sobrevivido a alguna de nuestras "reuniones" puede ser capaz de comprender lo increíbles que sois. Las diferencias que se complementan, OS QUIERO A TODOS.

ÍNDICE

I. OBJETIVOS Y PLANTEAMIENTO	1
II. INTRODUCCIÓN	11
II.1. PLOMO Y CADMIO EN EL MEDIO AMBIENTE	13
II.1.1. Plomo en el Medio Ambiente	13
II.1.2. Cadmio en el Medio Ambiente	19
II.2. PROPIEDADES QUÍMICAS DEL PLOMO Y CADMIO	26
II.2.1. Propiedades Químicas del Plomo.....	26
II.2.2. Propiedades Químicas del Cadmio	32
II.3. QUÍMICA DE LA COORDINACIÓN MACROCÍCLICA	35
II.3.1. Síntesis de Macrociclos y de sus Complejos.....	42
II.3.1.a. Síntesis de Macrociclos.....	42
II.3.1.b. Síntesis de complejos con ligandos macrocíclicos	52
II.3.2. Factores que Influyen en la Formación de Complejos con Ligandos Macrocíclicos	53
II.3.3. Efecto Quelato, Efecto Macrocíclico y Efecto Criptato.....	65
II.4. MACROCICLOS TIPO ÉTER <i>LARIAT</i> Y MACROBÍCICLOS LATERALES	69
II.4.1. Macrociclos Tipo Éter <i>Lariat</i>	69
II.4.1.a. Factores que afectan a la estabilidad de los complejos con macrociclos tipo éter <i>lariat</i>	73
II.4.1.b. Aplicaciones de los éteres <i>lariat</i>	76
II.4.2. Macrobiciclos Laterales	79
II.5. TÉCNICAS DE MEDIDA DE CONSTANTES DE ESTABILIDAD DE COMPLEJOS	85
III. PARTE EXPERIMENTAL	89
III.1. DISOLVENTES Y REACTIVOS	91
III.1.1. Disolventes	91
III.1.2. Reactivos de Síntesis	92
III.2. SÍNTESIS DE LOS PRECURSORES ORGÁNICOS	93
III.3. SÍNTESIS DE LOS MACROCICLOS TIPO ÉTER <i>LARIAT</i> [L^1 a L^6]	95
III.3.1. Éteres <i>Lariat</i> que Incorporan Brazos con Grupos Anilina.....	95
III.3.1.a. Síntesis de los precursores con grupos nitrobenzilo	95
III.3.1.b. Síntesis de los receptores macrocíclicos L^1 a L^4	98
III.3.2. Éteres <i>Lariat</i> que incorporan Grupos Imino	100
III.3.2.a. Éter <i>lariat</i> N,N'-bis(2-salicialdiminobencil)-4,13-diaza- 18-corona-6.....	100
III.4. SÍNTESIS DE LOS COMPLEJOS DE LOS ÉTERES <i>LARIAT</i> QUE INCORPORAN BRAZOS CON GRUPOS ANILINA	101

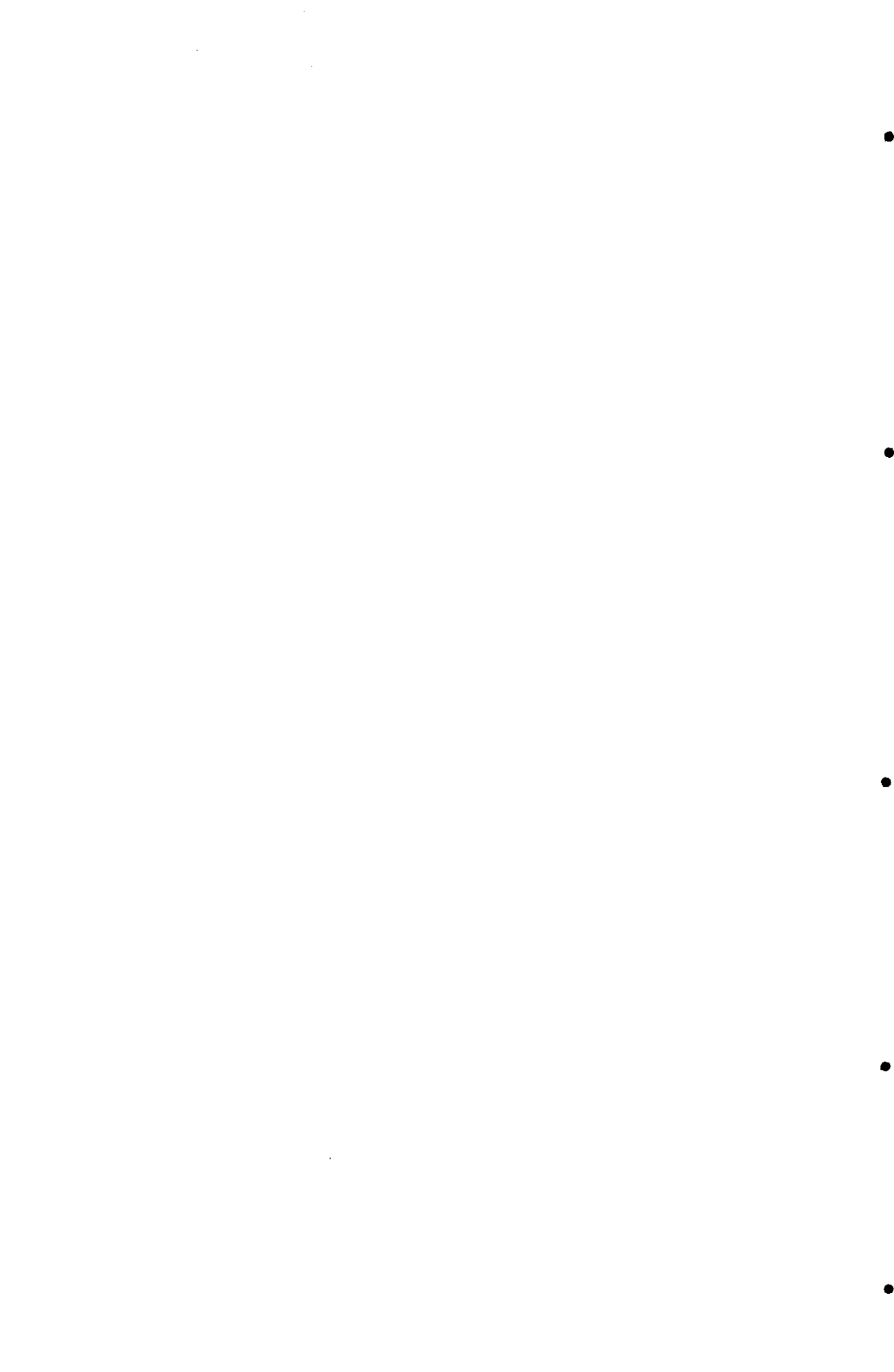
III.5. SÍNTESIS DE LOS COMPLEJOS DE LOS ÉTERES <i>LARIAT</i> QUE INCORPORAN GRUPOS IMINO	106
III.5.1. Complejos con el Éter <i>Lariat</i> L ⁵	106
III.5.2. Complejos con el Éter <i>Lariat</i> L ⁶	107
III.6. SÍNTESIS TEMPLATE DE LOS MACROBICICLOS LATERALES BASE DE SCHIFF [L⁷ a L¹⁰]	109
III.7. SÍNTESIS DE LOS COMPLEJOS DE PLOMO(II) Y CADMIO(II) CON LOS MACROBICICLOS LATERALES BASE DE SCHIFF	113
III.7.1. Ruta (i): Transmetalación	113
III.7.2. Ruta (ii): Síntesis en un solo paso (<i>template</i>).	117
III.8. SÍNTESIS DE LOS MACROBICICLOS LATERALES CON GRUPOS AMINA [L¹¹ a L¹⁴]	121
III.9. SÍNTESIS DE COMPLEJOS DE PLOMO(II) CON LOS MACROBICICLOS LATERALES CON GRUPOS AMINA	124
III.10. MÉTODOS EXPERIMENTALES PARA EL ESTUDIO DE LOS PRECURSORES Y DE LOS COMPLEJOS	127
IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	163
IV.1. ÉTERES <i>LARIAT</i> CON GRUPOS ANILINA [L¹ a L⁴]	165
IV.1.1. Complejos de Plomo(II) y Cadmio(II)	176
IV.2. ÉTERES <i>LARIAT</i> CON GRUPOS PIRIDINALDIMINO [L⁵] Y SALICILALDIMINO [L⁶]	211
IV.2.1. Complejos de Plomo(II) y Cadmio(II)	213
IV.3. MACROBICICLOS LATERALES BASE DE SCHIFF L⁷ a L¹⁰]	222
IV.3.1. Estrategia sintética	223
IV.3.2. Complejos de Plomo(II) y Cadmio(II)	269
IV.3.2.a. Caracterización estructural de los complejos de plomo(II)	274
IV.3.2.b. Caracterización estructural del complejo de cadmio(II)	314
IV.4. MACROBICICLOS LATERALES CON GRUPOS AMINA L¹¹ a L¹⁴]	320
IV.4.1. Complejos de Plomo(II)	331
IV.5. ESTUDIOS DE ESTABILIDAD TERMODINÁMICA	344
IV.5.1. Complejos derivados de los Receptores Macrocíclicos Tipo Éter <i>Lariat</i>	345
IV.5.2. Complejos derivados de los Receptores Macrobicíclicos Laterales Tipo Base de Schiff	351
IV.5.3. Complejos derivados de los Receptores Macrobicíclicos Laterales con Grupos Amina	361
V. CONCLUSIONES	367
VI. APÉNDICE	375

ABREVIATURAS

Ar:	Aromáticos
abs.:	Absoluto
BPI:	Intensidad respecto al pico base
cap.:	Capítulo
COSY:	"Correlated spectroscopy"
DEPT:	"Distortionless enhancement by polarization transfer"
descomp.:	Descompone
DMSO:	Dimetil sulfóxido
DN:	Número dador de Gutmann
ES-MS:	Espectrometría de masas con ionización sobre "electrospray".
exp.:	Experimental
FAB:	Bombardeo atómico rápido
gr.deut.mín:	Grado de deuteración mínima
GOF:	"Goodness of fit", calidad del método de ajuste
HMQC:	"Heteronuclear multiple Quantum correlation"
HMQC:	"Heteronuclear multiple Bond correlation"
IE:	Impacto electrónico
ir:	Infrarrojo
máx.:	Máximo
mín:	Mínimo
NC:	Número de coordinación
NOBA:	Alcohol <i>o</i> -nitrobencílico
PA:	Para análisis
P.f.:	Punto de fusión
ph:	Fenil
PS:	Para síntesis
ps:	Par electrónico solitario
Py:	Piridina
Rdto:	Rendimiento
rmn:	Resonancia magnética nuclear
solv:	Solvatado
teór.:	Teórico
UV-Vis	Ultravioleta visible

I. OBJETIVOS Y PLANTEAMIENTO





De todos es conocido el hecho de que los seres vivos mantienen una continua y compleja interacción con el entorno inorgánico en el que se encuentran inmersos y en el que desarrollan todos sus procesos vitales y que, como consecuencia de su evolución y desarrollo, han logrado adaptarse a ese entorno generando, al tiempo, adecuados mecanismos de defensa y protección. Como resultado de décadas de producción industrial se ha originado una contaminación por metales pesados en los suelos y acuíferos de numerosas zonas. La actividad minera acumula grandes cantidades de material sobrante que contiene diversos metales pesados en diferentes proporciones^[1] y los derrames accidentales de estos materiales pueden provocar la contaminación de sistemas subterráneos y de corrientes superficiales de agua, ocasionando que importantes fuentes para el abastecimiento de agua se hagan inapropiadas para su uso. Otras actividades que contribuyen a la contaminación por metales pesados de suelos y acuíferos incluyen la emisión de los vehículos, procesos de fundición, laminado de metales, reciclado de baterías y diversas aplicaciones agrícolas e industriales.

Estudios recientes, por ejemplo, han demostrado que la concentración de plomo en la atmósfera ha aumentado más de cien veces en los últimos 3000 años destacándose, en porcentaje, el mayor aumento en el último siglo paralelo al desarrollo industrial. Variaciones de magnitud similar o incluso superior se dan, también, para muchos otros elementos.

Debido a los profundos cambios que el medio ambiente ha venido sufriendo en determinadas zonas, como consecuencia de esta actividad humana, y de la creciente y continuada explotación de la Naturaleza, el

¹ T. E. Clevenger, "Water, Air and Soil Pollution", 50, 241 (1990).

entorno ha comenzado a plantear serios problemas ante los que la mayor parte de los mecanismos de defensa biológica desarrollada por los diferentes organismos llegan a resultar ineficaces. Este es, básicamente, el aspecto central de los problemas que plantea la creciente contaminación ambiental.

En los últimos años se ha observado un incremento del interés en los estudios encaminados a conocer la situación, así como las posibles formas de prevenir y reducir esta contaminación por metales pesados. Los motivos que han originado este interés son: **i)** la gran toxicidad de estos metales en virtud de su interacción con enzimas (inhibiendo procesos metabólicos) y tejidos (incrementándose su bioacumulación e inhibiéndose su excreción; por ejemplo, el plomo tiende a acumularse en los tejidos óseos mientras que el cadmio lo hace preferentemente en los riñones); **ii)** gran persistencia en el medioambiente, especialmente en el suelo donde son retenidos por arcillas aniónicas presentes y en general por el complejo de cambio iónico del suelo, así como en la hidrosfera por la existencia de numerosas especies solubles; y **iii)** elevado valor comercial que presentan estos metales.

La ciencia, desde muy diferentes ámbitos, trata de dar soluciones a este alarmante problema de contaminación ambiental. Por lo que respecta a la contaminación por metales y, más concretamente, a la causada por cationes de metales pesados tóxicos en aguas y suelos, la biotecnología ofrece diferentes soluciones entre las que se puede mencionar el diseño de microorganismos capaces de absorber, concentrar y almacenar algunos de esos elementos. Las soluciones químicas son bastante diferentes y pasan, en muchos casos, por el desarrollo de nuevos sistemas capaces de complejar selectivamente a dichos cationes contaminantes.

Los métodos más comunes de tratamiento utilizados para la recuperación de metales pesados incluyen la precipitación, la extracción, adsorción sobre carbón activo y el tratamiento con resinas intercambiadoras de iones. Otros métodos menos utilizados son la ósmosis inversa, electrólisis,

cementación, irradiación, adsorción sobre zeolita, evaporación, procesos a través de membranas y flotación.^[2]

Clásicamente se ha usado la extracción líquido-líquido para recuperar un soluto que se reparte entre dos fases inmiscibles en función de la solubilidad que posee en cada una de ellas. Posteriormente se introduce el concepto de catálisis de transferencia de fase líquido-líquido,^[3] en donde la solubilidad de un ion metálico se modifica por adición de un ligando orgánico. De esta forma podemos conseguir que una especie, en este caso el ion metálico, sea transferido desde la fase acuosa a la fase orgánica dentro de un sistema de dos fases (**figura I.1**).

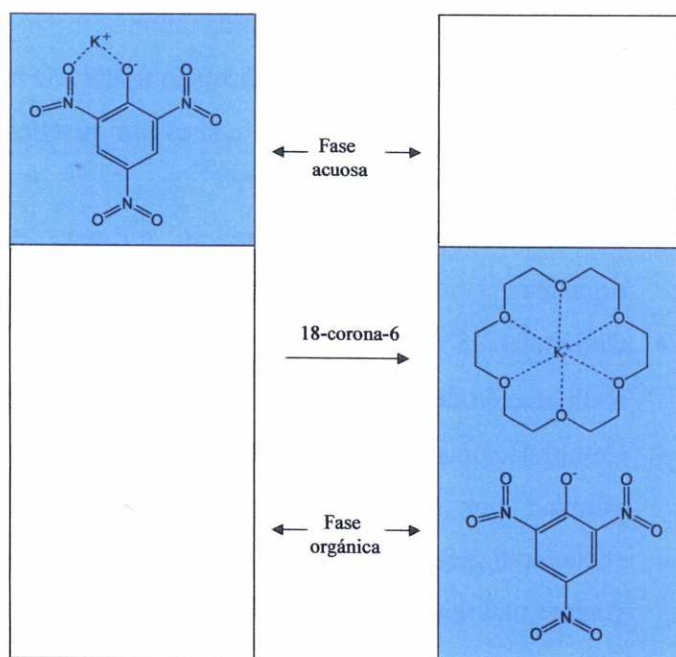


Figura. I.1. Catálisis de transferencia de fase por un éter corona.

² R. F. Hammen, D. C. Pang, L. S. Van Der Sluys, C. G. Cook, E. Loftsgarden, EDP Congress, *The Mineral, Metals and Materials Soc.*, 3 (1993).

³ E. V. Dehmlow, S. S. Dehmlow, *"Phase Transfer Catalysis"*, Verlag Chemie, Weinheim, 2ª Ed., (1983).

Se pueden considerar dos tipos de catálisis de transferencia de fase: un primero en el que la sal metálica y el agente extractor son solubles en la fase acuosa y el complejo formado lo es en la fase orgánica, y otro segundo en el que el agente extractor no es soluble en la fase acuosa y la transferencia del metal se produce en la superficie de la interfase. Teniendo en cuenta esto, existe un grupo de compuestos orgánicos que han sido muy usados para la extracción de metales que son los ligandos quelatantes y los ligandos macrocíclicos.^[4,5]

Para conseguir una buena eficiencia en este proceso es necesario que se den las siguientes condiciones:

- Buena acomodación entre el ion metálico y el ligando complejante para lograr una rápida unión.
- Alta estabilidad del complejo formado frente a la hidrólisis.
- Suficiente fortaleza del enlace con el ion metálico para que éste sea extraído.
- Elevada solubilidad del complejo formado en la fase orgánica.
- Complejación reversible para que sea posible la recuperación del metal sin destrucción del ligando.^[6]
- Complejación selectiva de los iones de metales pesados y sin afinidad por iones alcalinos y alcalinotérreos, que se encuentran generalmente en elevada concentración en suelos y aguas naturales.

A pesar de que se han encontrado abundantes aplicaciones industriales de los agentes quelatantes, en ocasiones se hacen poco selectivos para el uso general debido a que, además de coordinar a metales pesados, también se unen

⁴ L. F. Lindoy, *Incl. Phenom. Mol. Recogn.*, Plenum, New York, 171 (1990).

⁵ J. J. R. Frausto da Silva, *J. Chem. Educ.* **60**, 390 (1983).

⁶ A. Deratani, B. Seville, *Anal. Chem.*, **53**, 1742 (1981).

a metales alcalinos y alcalinotérreos y a metales de transición más ligeros, por lo que se produce una disminución de su eficiencia y requieren la separación de estos metales después de procesos de extracción. En contraste, los ligandos macrocíclicos presentan una elevada selectividad por los metales pesados cuando estos contienen combinaciones de átomos de azufre, nitrógeno y oxígeno. Así, desde hace poco tiempo, se han empezado a publicar un considerable número de trabajos encaminados al estudio de las interacciones de los metales pesados con los ligandos macrocíclicos incluidos éteres corona, éteres *lariat*, criptandos y calixarenos. Merced a estos estudios se han determinado tres estrategias para conseguir una complejación selectiva:^[7]

- i) uso de un tamaño de anillo que maximice la estabilidad termodinámica del complejo ajustando el radio del ion metálico y el tamaño de la cavidad del ligando macrocíclico;
- ii) uso de diversos átomos dadores para alterar las afinidades de los sistemas de ligandos hacia determinados iones metálicos;
- iii) uso de diversos sustituyentes para conseguir ventajas sobre la selectividad de iones metálicos.

Los primeros trabajos realizados con compuestos naturales como nonactina, monactina, dinactina y trinactina para la extracción selectiva de potasio y sales de amonio como picratos fueron realizados por Eiseman *et al.*^[8] Simultáneamente Pedersen en 1957,^[9] publicó los primeros trabajos que describen el uso de receptores macrocíclicos del tipo éter corona para la extracción selectiva de metales alcalinos y alcalinoterreos. Posteriores estudios, centrados en la extracción de metales pesados, fueron realizados por Shinkai *et al.*,^[10-12] quienes sintetizaron un éter corona con un puente

⁷ L. F. Lindoy, "The Chemistry of Macrocyclic Ligand Complexes", Cambridge University Press (1989).

⁸ G. Eisenman, S. Ciani, G. Szabo, *J. Membr. Biol.*, **1**, 294 (1969).

⁹ C. J. Pedersen, *Fer. Proc. Fed. Am. Soc. Exp. Biol.*, **27**, 1305 (1968).

¹⁰ S. Shinkai, T. Kouno, Y. Kusano, O. Manabe, *J. Chem. Soc. Perkin Trans.*, **1**, 2741 (1982).

azobenceno fotoisomerizable para la extracción del Pb(II). La fotoisomerización va acompañada de un cambio acusado de la cavidad macrocíclica y consecuentemente de las propiedades coordinantes del ligando. En función del isómero que tengamos en cada momento, se producirá la extracción de iones de distinto tamaño observándose una selectividad adicional (extracción de iones de mayor tamaño cuando tenemos el isómero *trans*).

Además de ligandos macrocíclicos que incluyen combinaciones de átomos de azufre, nitrógeno y oxígeno, también se han descrito ejemplos de éteres corona con átomos de selenio usados en la extracción de metales pesados, que resultan adecuados para Cu(I), Pd(II) Hg(I) e incluso MeHg(II) en presencia de Co(II), Ni(II) y Cu(I).^[13]

La presente Tesis Doctoral tiene por objeto el diseño, la preparación y el estudio de las propiedades coordinativas de nuevos receptores macrocíclicos con potencial aplicación en la extracción de metales pesados tóxicos, en concreto de plomo(II) y cadmio(II). Así, se han preparado catorce nuevos receptores macrocíclicos que derivan estructuralmente de los coronandos 1,10-diaza-15-corona-5 y 4,13-diaza-18-corona-6 y que se pueden clasificar en:

- i) Éteres *lariat* bibraquiales (L^1, L^2, L^3, L^4, L^5 y L^6), y
- ii) Macrobianos laterales ($L^7, L^8, L^9, L^{10}, L^{11}, L^{12}, L^{13}$ y L^{14}).

El **esquema I.1** permite observar como todos los receptores seleccionados mantienen como característica común la presencia del azacoronando en su estructura. Desde el punto de vista químico, los receptores L^1, L^2, L^3 y L^4 son diaminas primarias y, como tales, pueden condensarse con aldehidos para dar lugar a iminocompuestos, de modo que la condensación de dichos receptores

¹¹ S. Shinkai, T. Minami, T. Kouno, Y. Kusano, O. Manabe, *Chem. Lett.*, 499 (1982).

¹² S. Shinkai, O. Manabe, *Top. Curr. Chem.*, 121, 27 (1984).

¹³ T. Kumagai, S. Akabori, *Chem. Lett.*, 1667 (1989).

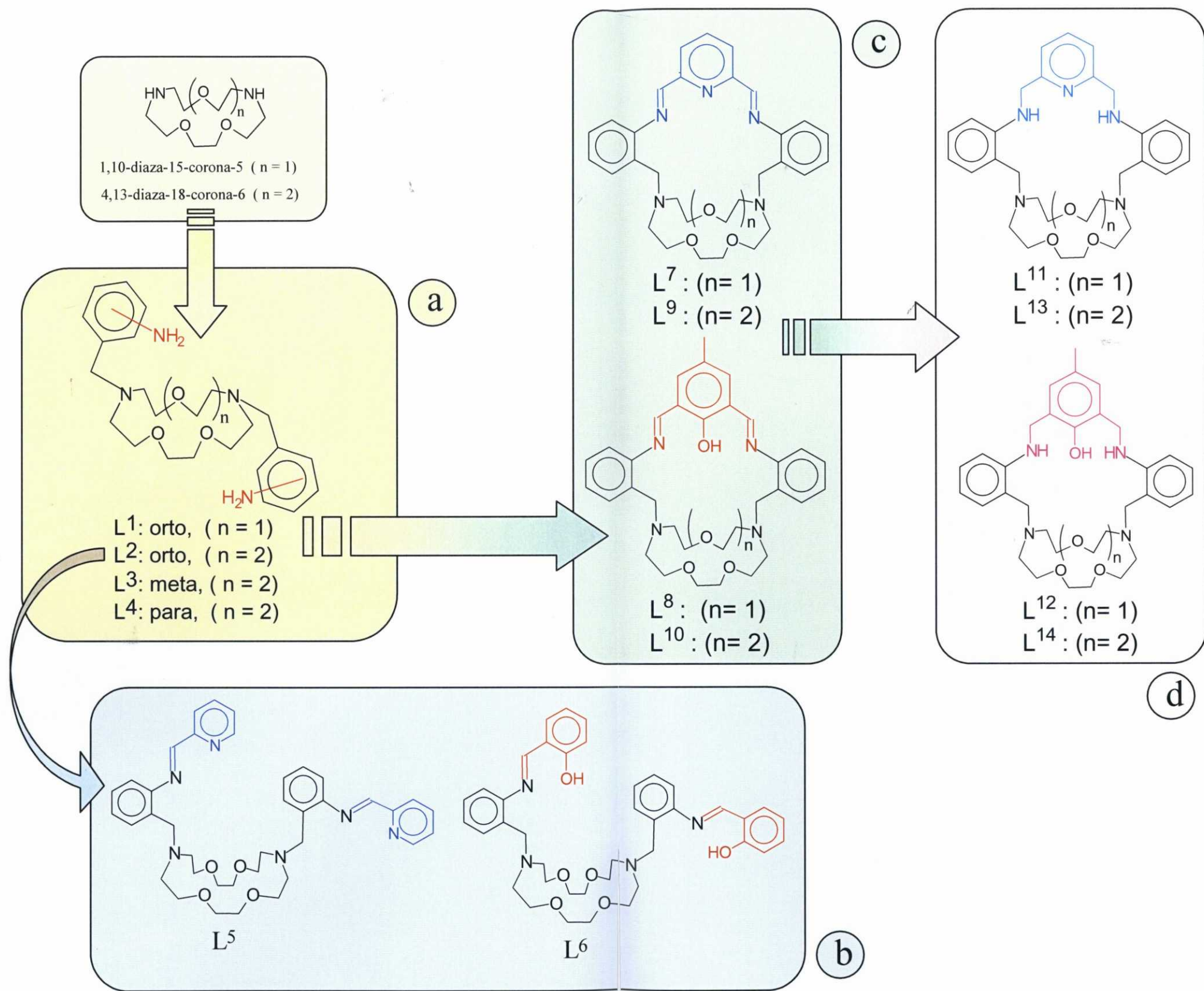
con mono y dialdehidos podrá conducir a la formación de nuevos receptores imínicos que habrán incorporado un macrociclo en su estructura. Así, los receptores L^5 y L^6 derivan de la condensación de un monoaldehido con L^2 , mientras que los macrobicclos L^7 , L^8 , L^9 y L^{10} resultan de la condensación de dialdehidos con las diaminas L^1 o L^2 y constituyen los primeros ejemplos de macrobicclos laterales base de Schiff que se describen en la bibliografía. A su vez, la reducción de los grupos imino presentes en la estructura de L^7 , L^8 , L^9 y L^{10} da lugar, respectivamente, a los nuevos receptores macrobicclicos con grupos amina L^{11} , L^{12} , L^{13} y L^{14} .

En virtud del diferente número y disposición de los átomos dadores presentes en el esqueleto de estos receptores (siempre oxígeno y nitrógeno), así como de su diferente grado de rigidez, hemos llevado a cabo un estudio comparado de la estructura y estabilidad de sus complejos de Pb(II) y Cd(II) basándose en efectos tanto electrónicos como estéricos.

Con el fin de facilitar la clasificación de los complejos que se describen en la presente Tesis, se ha ideado un código que permite reconocer fácilmente el ligando empleado y el catión metálico y contraión presentes:

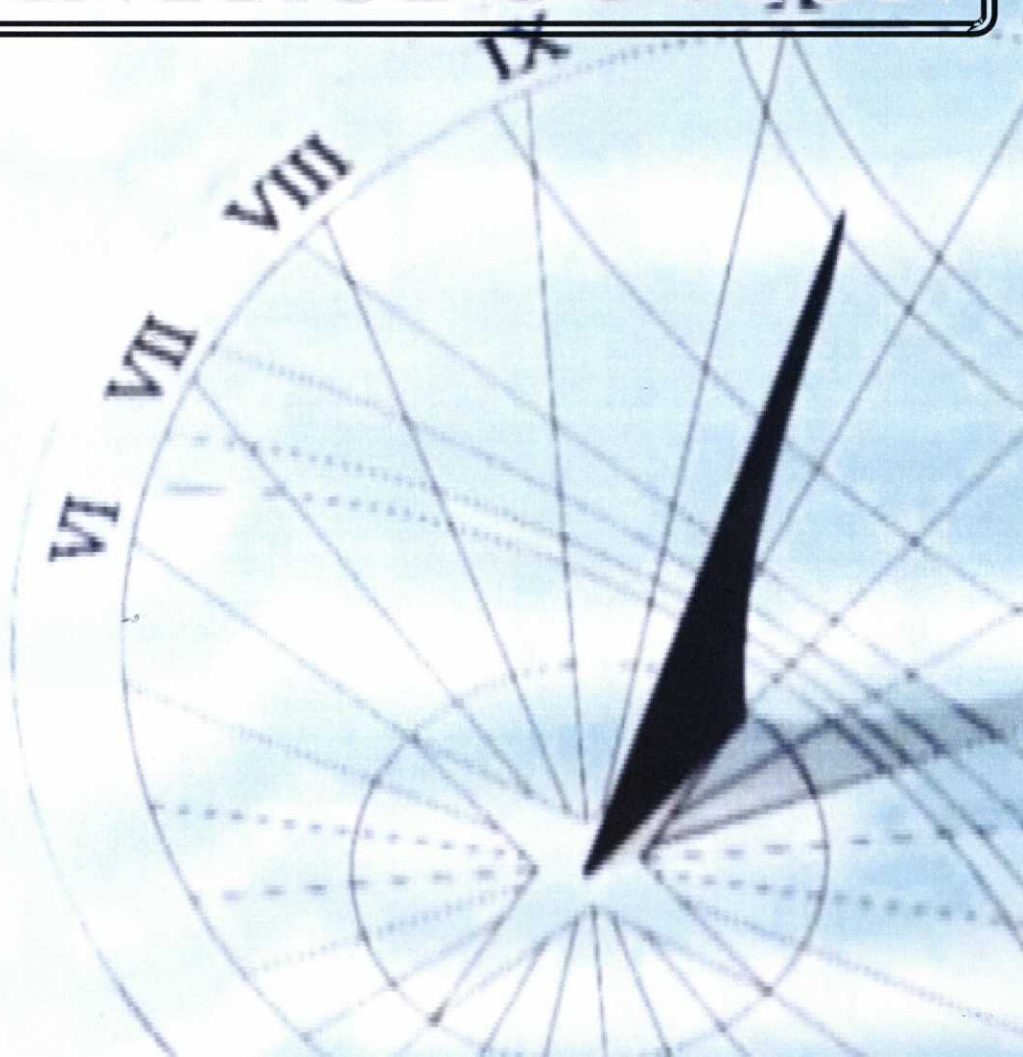
[a.b.c]	donde	a: receptor macrocíclico (1) L^1 , (2) L^2 ...
		b: catión metálico (1) Bario (II) (2) Cadmio(II) (3) Plomo(II) (4) Sodio(I)
		c: contraión (1) Perclorato (2) Tiocianato (3) Nitrato

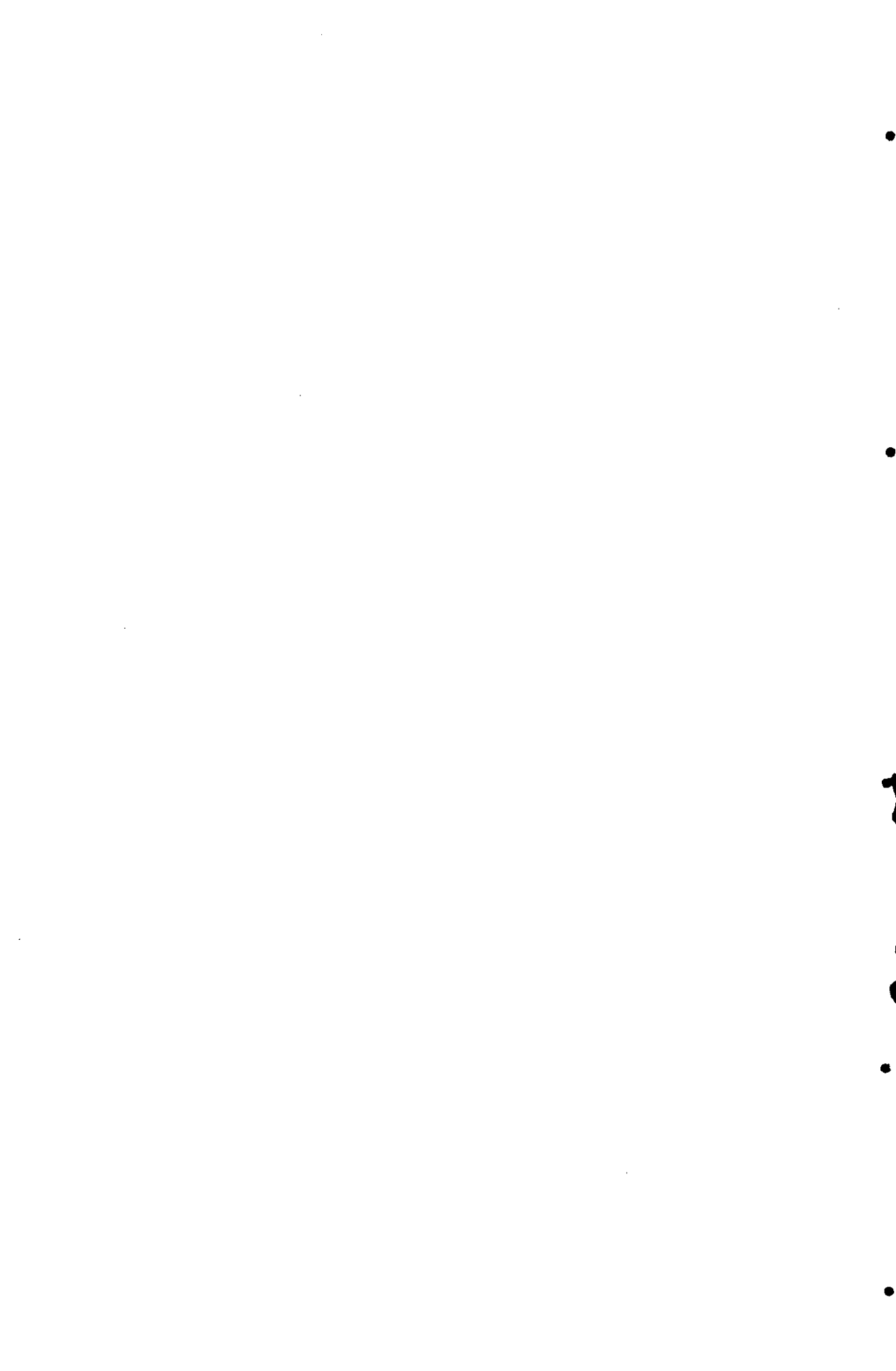
Antes de entrar a detallar el trabajo experimental realizado y los resultados obtenidos, se describen, en el Capítulo II (Introducción), algunas cuestiones relativas a la presencia del plomo y cadmio en el medio ambiente y la Química de Coordinación de los mismos, así como unas nociones básicas sobre macrobicclos, tanto desde el punto de vista de su síntesis, como de sus posibilidades coordinantes.



Esquema I.1

II. INTRODUCCIÓN





II.1. PLOMO Y CADMIO EN EL MEDIO AMBIENTE

II.1.1. Plomo en el Medio Ambiente

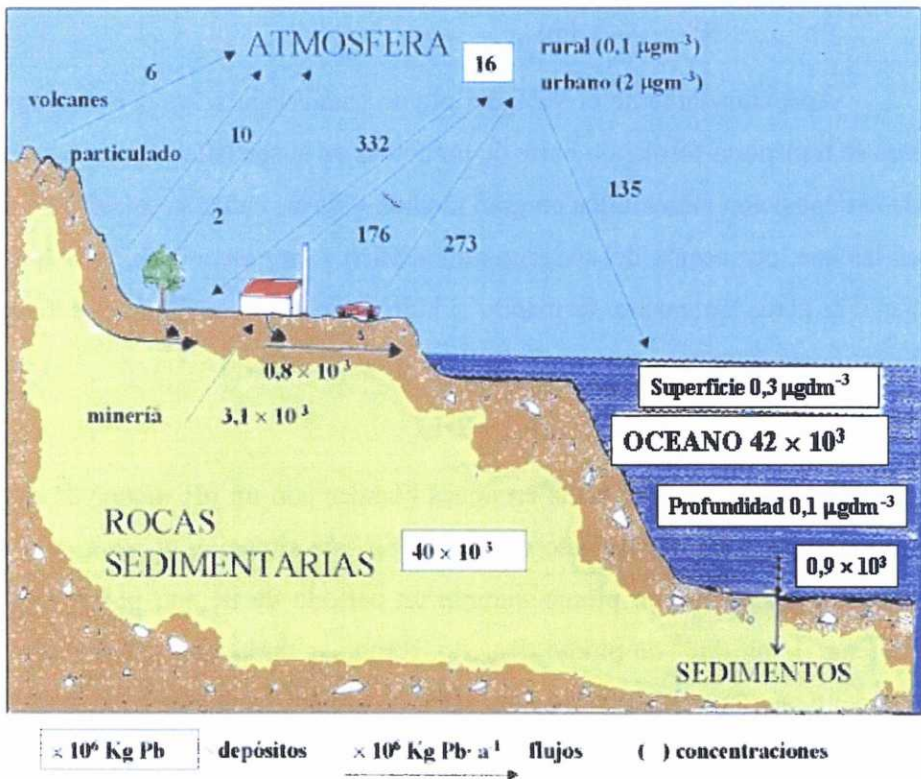
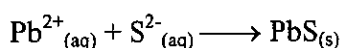
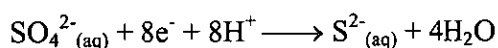


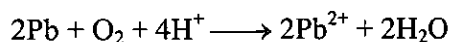
Figura II.1. Ciclo biogeoquímico del plomo.

El plomo es el metal pesado con un número atómico mayor de 60 más abundante en el medio ambiente. La velocidad de extracción del metal es aproximadamente diez veces superior a la de los procesos naturales de meteorización debido a la actividad antropogénica, tal y como muestra su ciclo biogeoquímico (figura II.1). Se encuentra en la corteza terrestre en

concentración de 13 ppm y fundamentalmente en forma de galena (como sulfuro de plomo (II)), aunque también se encuentra en cerositas (como carbonato de plomo (II)) y anglesita (como sulfato de plomo (II)).^[14] Sus niveles naturales en aguas son bajos. En condiciones anaerobias, los sulfatos se van a reducir a sulfuros precipitando.



Aproximadamente el 95% del plomo transferido a los océanos por los ríos se transporta formando parte de partículas en suspensión. El resto procede de la deposición atmosférica en gran medida y de las cañerías urbanas de agua en las que, por acción del oxígeno atmosférico y en ausencia de carbonato, el metal se ataca lentamente formando el hidróxido de plomo(II) que se disuelve ligeramente en agua:



esta reacción se ve favorecida en aguas blandas con un pH menor de 5 y de bajo contenido en bicarbonato de calcio. En esta situación el agua que haya estado en contacto con plomo durante un periodo de tiempo puede llegar a contener $1 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ de plomo disuelto. En aguas duras con pH superior a 7 que contienen aniones que originan sales de plomo insolubles como PbCO_3 y PbSO_4 se forma una capa protectora que impide la disolución del metal.

En aguas continentales, la composición de la roca madre es un factor importante ya que, por acción de la lluvia ácida, el plomo(II) de los minerales presentes se puede disolver por procesos de meteorización y ser arrastrado por las escorrentías.

Los factores más importantes que determinan la especiación del plomo en el agua son el pH junto con la dureza. El plomo se encuentra como PbOH^+ en los intervalos habituales de pH de las aguas dulces, mientras que en aguas

¹⁴ P. O'Neill, "Environmental Chemistry", Chapman & Hall (1993).

ácidas predomina el $Pb^{2+}_{(aq)}$. Sin embargo, en el agua del mar donde la concentración de cloruros es elevada, la especie predominante es $PbCl^+$. El plomo se puede encontrar complejoado tanto con ligandos orgánicos tales como ácidos húmicos y fúlvicos, como con ligandos inorgánicos, tales como OH^- , CO_3^{2-} y Cl^- , dando lugar a complejos de baja solubilidad. Además hay que tener en cuenta que cuanto mayor es el pH mayores serán las concentraciones de complejos de carbonato e hidroxilo. De los posibles estados de oxidación del plomo (0, +2, +4), el único prácticamente presente en la naturaleza es el +2, ya que el Pb^{4+} aparece en condiciones extremadamente oxidantes y el Pb^0 en condiciones reductoras, condiciones poco habituales en agua en condiciones normales de pH. Teniendo en cuenta lo dicho, la concentración de Pb^{2+} total disuelto de un sistema acuoso se puede controlar teniendo en cuenta el pH, condiciones redox e iones presentes.

Los niveles de plomo en la atmósfera han aumentado considerablemente como consecuencia del desarrollo industrial. Aproximadamente el 94% del plomo atmosférico se debe a emisiones antropogénicas,^[14] encontrándose en forma de polvo o partículas de óxido de plomo; cerca del 90% de estas partículas tienen un tamaño suficientemente pequeño como para ser retenidos por los pulmones.^[14] Entre las diferentes actividades antropogénicas causantes de este incremento del nivel de plomo en la atmósfera se pueden citar los procesos de: minería, refinado o manufactura de productos que contienen plomo como tuberías, cisternas y contenedores para el almacenamiento y producción de ácido sulfúrico o elaboración de conducciones de agua para su uso tanto a nivel doméstico como industrial; elaboración de pigmentos para pinturas y barnices como el monóxido, sulfato, cromato y titanato de plomo; estabilizadores en PVC; manufactura y reciclado inadecuado de baterías; está presente en la composición de determinados insecticidas como el arsenato de plomo; si bien, la mayor fuente de emisión antropogénica del plomo es la que se produce por la combustión de gasolinas (el 75% del plomo añadido al petróleo es emitido como aerosoles a la

atmósfera),^[15] en las que el plomo (tetraetil y tetrametil plomo) se añade como antidetonante y finalmente es descargado a la atmósfera asociado a la fracción particulada de los gases de escape de los vehículos en forma de diversas sales (PbBr_2 , PbBrCl , Pb(OH)Br , $((\text{PbO}_2)\text{PbBr}_2)$). En la atmósfera estos compuestos se transforman posteriormente en óxidos y carbonatos de plomo. Tanto estos vapores como los vapores de otros compuestos organoplúmbicos producidos a partir de él por mecanismos radicalarios son muy tóxicos y están clasificados como venenos acumulativos peligrosos; así pues, probablemente no exista región sobre la superficie de la Tierra libre de sufrir la deposición atmosférica del plomo, si bien su concentración varía en función de las zonas y, generalmente, se encuentra en concentraciones de entre 0,3 y 1,1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, en áreas urbanas, y entre 0,15 y 0,3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, en zonas rurales.^[15]

En los suelos, el plomo está fuertemente retenido formando compuestos insolubles como carbonatos, sulfatos, fosfatos, complejado con óxidos de hierro y manganeso, o bien asociado a ácidos húmicos y fúlvicos en suelos húmedos. Su concentración está influenciada por la deposición del plomo atmosférico y, por tanto, depende de la proximidad de la zona a carreteras, así como de la composición del suelo (retención grande en suelos con menos del 5% de materia orgánica y un pH 5 o superior). La concentración típica natural del plomo en suelos se encuentra entre 10 y 30 $\mu\text{g}/\text{g}$ pero se pueden encontrar concentraciones de entre 30 y 2000 $\mu\text{g}/\text{g}$ en zonas próximas a carreteras debido a las emisiones de los automóviles.^[15] Los mecanismos de adsorción del plomo en suelos y sedimentos se producen mediante intercambio de iones, coprecipitación de óxidos hidratados e incorporación de cationes en sedimentos cristalinos.

¹⁵ H.G. Seiler, H. Sigel (Eds.), *"Handbook on Toxicity of Inorganic Compounds"*, New York Basel Mercel Dekker Cop. (1988).

La toxicidad del plomo está bien documentada.^[16-25] Afecta fundamentalmente al funcionamiento de: riñones, hígado, sangre, cerebro, sistema nervioso y otros órganos del cuerpo. En general, esta toxicidad es debida a la gran afinidad coordinativa que posee el plomo por los grupos tiol y fosfato en numerosas enzimas, proteínas y membranas celulares.^[22, 24-26] La unión a estos metabolitos en organismos vivos altera su actividad o incluso provoca la pérdida de su función biológica.^[19] Uno de los principales factores que determina la toxicidad de este metal es su carácter fronterizo de acuerdo con el concepto de ácidos y bases duras y blandas de Pearson.^[27] Como ya se ha comentado anteriormente, la ausencia de una preferencia frente a los dadores permite que pueda ocupar posiciones de coordinación en diferentes biomoléculas y adaptarse a diferentes geometrías de coordinación. Se sabe que el ion plomo(II) compite con el zinc(II) y calcio(II) reemplazándolos e inhibiendo así el funcionamiento de varios enzimas como la anhidrasa

¹⁶ K. Tsuchiya, "Handbook of Toxicity of Metals"; L. Friberg, G. F. Norberg, V.B. Vouk, Eds. Elsevier: North Holland, p. 452-484 (1985)

¹⁷ H. V. Rice, D.A. Leighty, G. C. McLeod. *CRC Crit. Rev. Microbiol.*, 3, 27, (1973).

¹⁸ J. M. Ratcliffe. "Lead in Man and Environment"; John Wiley & Sons; New York, (1981).

¹⁹ T. D. Luckey, B. Venugopal, D. Hutcheson. "Heavy Metal Toxicity, Safety and Homology, Environmental Quality and Safety", F. Coulson, K. Korte, Eds. Georg Thieme Publishers: Stuttgart, Suppl. Vol. 1 (1975).

²⁰ J. J. Chilsom, Jr. "Diagnosis and Treatment of Lead Poisoning"; J.J. Chilsom, Jr. et al., Eds. Irvington, New York, (1976).

²¹ K. R. Mahaffy, R.A. Goyer. "Diagnosis and Treatment of Lead Poisoning"; J. J. Chilsom, Jr. et al., Eds. Irvington, New York, (1976).

²² G. Kazantzis. "Poisoning, Diagnosis and Treatment"; J. A. Vale, T. J. Meredith. Eds. Update Books, London, p. 171-175, (1981).

²³ V. A. Green, G. W. Wise, J. C. Callenbach. "Toxicity of Heavy Metals in the Environment", F. W. Oehme, Ed. Marcel Dekker Inc. New York, Part I, p. 123-142, (1978).

²⁴ G. A. Van Gelder. "Toxicity of Heavy Metals in the Environment", F. W. Oehme, Ed. Marcel Dekker Inc. New York, Part I, p. 101-122, (1978).

²⁵ L. K. Garrettson. "Clinical Management of Poisoning and Drug Overuse", L. M. Haddad, J. F. Winchester, Eds. Saunders, Philadelphia, PA, p. 649-655, (1983).

²⁶ D. Barltrop. "Poisoning, Diagnosis and Treatment"; J. A. Vale, J. J. Meredith, Eds., Update Books, London, p. 178-185, (1981).

²⁷ R. G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.*, 85, 3533 (1983).

carbónica, acetilcolinesterasa y fosfatasas ácidas.^[28] Interacciona también con ácidos nucleicos afectando a la síntesis de diversas proteínas e incluso se acumula y desplaza al calcio(II) en la estructura ósea de los seres vivos e inhibe la síntesis de hemoglobina e incrementa la destrucción prematura de glóbulos rojos.^[19, 23, 28, 29] Se produce de este modo una competencia con los metales esenciales en la coordinación de estas proteínas, lo que ocasiona disfunciones metabólicas al inhibir procesos enzimáticos.^[30-32]

Esta naturaleza tóxica del plomo y su amplia presencia en el medio ambiente, derivada de su uso en diferentes ámbitos, hace necesaria la búsqueda de materiales y ligandos selectivos y eficaces para coordinar a este ion. Se han probado diferentes agentes quelatantes para terapias de desintoxicación en humanos y animales.^[28] Entre ellos podemos citar: AEDT o CaAEDT;^[33] ácido N-(2-hidroxietil)etilendiaminotriacético (HAEDT),^[34,35] una combinación de AEDT y ligando con dadores tiol 2,3-dimercapto-1-propanol (BAL); 2,3-dimercapto-1-propanosulfonato sódico (NaDMPS),^[36-40] penicilamina,^[36,41] N-(2-mercaptopropionil)glicina,^[42] y 2,3-

²⁸ N. N. Greenwood, A. Earnshaw. "Chemistry of the Elements"; Pergamon Press, Oxford, GB, (1984).

²⁹ M. R. Moore, B. C. Campbell, A. Goldberg. "The Chemical Environment", J. Lenihan, W. W. Fletcher, Eds., Academic Press, New York, Vol.6, p. 64-92, (1977).

³⁰ K. Nozaki, *Ind. Health*, **4**, 118 (1966).

³¹ M. D. Rabinowitz, G. W. Wetherill y J. D. Kopple, *Environ. Health Perspect.*, **7**, 145 (1974).

³² F. W. Alexander, B. E. Clayton y H. T. Delves, *Q. J. Med.*, **43**, 89 (1974).

³³ E. Friedheim, C. Gorbi, *J. Pharm. Pharmacol.*, **27**, 624, (1975).

³⁴ S. K. Tandon, S. J. S. Flora, S. Singh, *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* **30**, 552, (1983).

³⁵ S. K. Tandon, S. J. S. Flora, S. Singh, *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* **37**, 317, (1986).

³⁶ R. A. Peter, L. A. Stucken, J. J. S. Thompson, *Nature* **156**, 616, (1945).

³⁷ J. J. Chilson Jr., *Mod. Treat.*, **8**, 593, (1971).

³⁸ H. L. Haust, H. Ali, D. S. M. Haines, *J. Biochem.*, **2**, 897, (1986).

³⁹ T. A. Twarog, M. G. Cherian, *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, **30**, 165, (1983).

⁴⁰ H. L. Haust, H. Ali, D. S. M. Haines, *Int. J. Biochem.*, **12**, 897, (1980).

⁴¹ A. Goldberg, J. A. Smith, A. C. Lockhead, *Br. Med. J.* 1270, (1963).

dimercaptoglicina.^[42-44] Se ha demostrado que estos ligandos no son específicos respecto al plomo, poseen relativa toxicidad o bien ambas cosas.^[25] Por ejemplo, AEDT forma complejos muy estables con metales traza esenciales para los seres vivos y los extrae del organismo afectado junto con el plomo. Vemos pues que no existe un agente oral quelatante de utilidad terapéutica que haya sido específicamente diseñado para el tratamiento del envenenamiento por plomo. Hechos como éste confirman el gran interés existente en el desarrollo de nuevos sistemas para su uso en "complexoterapia" que exhiban una alta selectividad y estabilidad en el plasma frente metales pesados manteniendo inalterados los niveles de los metales biológicamente importantes además de poseer bajos índices de toxicidad.

II.1.2. Cadmio en el Medio Ambiente

A diferencia del plomo, el cadmio se encuentra en el medio ambiente en unas concentraciones relativamente bajas, a excepción de aquellas zonas en las que su concentración se ha incrementado debido a la actividad humana. Su ciclo biogeoquímico, mostrado en la **figura II.2**, se encuentra estrechamente relacionado con el del zinc ya que muchas de sus menas con utilidad industrial poseen pequeñas cantidades de cadmio. La movilización de ambos metales debido a la actividad humana supera los procesos cíclicos naturales.

⁴² S. K. Tandon, S. J. S. Flora, *Biochem. Int.*, **12**, 963, (1986).

⁴³ E. Friedheim, *Lancet*, **2** (8102), 1243, (1978).

⁴⁴ J. H. Graziano, J. K. Leong, E. Friedheim, *J. Pharmacol. Exp. Ther.*, **206**, 699, (1978).

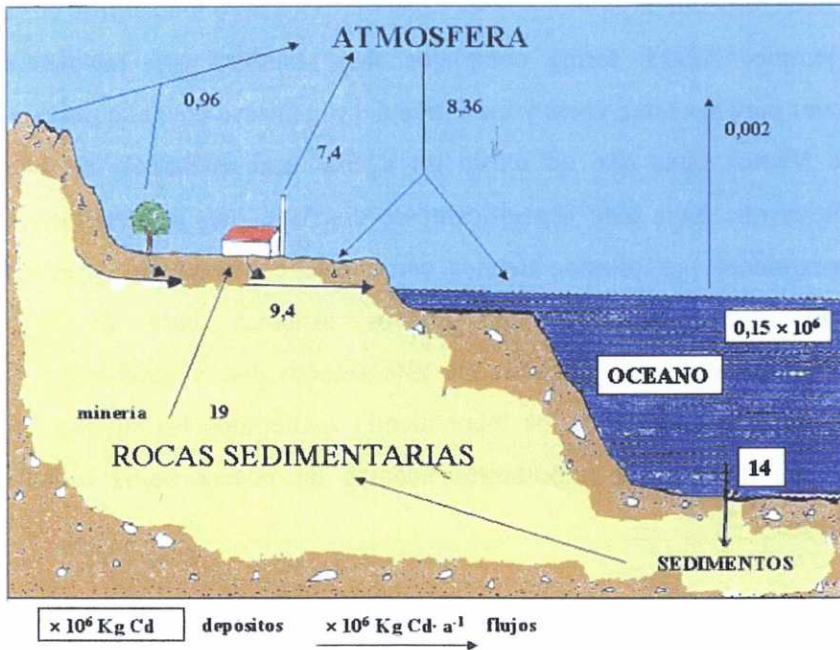


Figura II.2. Ciclo biogeoquímico del cadmio

A partir de la mitad del presente siglo, la producción y el uso del cadmio a nivel industrial se ha extendido rápidamente, y su eliminación se ha convertido en un serio problema medioambiental. La industria del galvanizado, la fabricación de baterías o la estabilización de algunos plásticos son varios de los usos más habituales de este metal, pero el cadmio se ha utilizado también en la elaboración de algunos plaguicidas y fertilizantes. Diferentes estudios sobre niveles de cadmio en suelos y vegetación próximos a vías de circulación revelan elevadas concentraciones atribuidas a la composición de los neumáticos y del aceite del motor. El ditiofosfato de zinc es utilizado como aditivo de los aceites lubricantes y en él puede estar presente el cadmio como impureza del zinc original utilizado para preparar el aditivo. De igual manera, la utilización del dietilcarbonato de zinc en el proceso de

vulcanización de neumáticos puede ser el responsable de la presencia de cadmio en los mismos.^[45]

Las concentraciones de cadmio en aguas naturales no contaminadas son menores a 1 µg/L y en océanos oscilan entre 0,04-0,30 µg/L. Los factores que influyen en la especiación del cadmio en aguas naturales son: la salinidad, dureza del agua y el pH. En aguas dulces, con valores típicos medioambientales de pH de entre 6 y 8, la especie predominante es Cd²⁺. Sin embargo en el agua del mar predominan los clorocompuestos (CdCl⁺ y CdCl₂) debido al fuerte poder complejante de los iones cloruro y a su elevada concentración en el agua del mar. Esta especiación del cadmio no se ve afectada por las concentraciones normales de los ligandos orgánicos encontradas en aguas naturales.

La movilidad del cadmio en el medio ambiente viene determinada, en gran medida, por la formación de CdS (en un amplio intervalo de pH y en condiciones reductoras en presencia de iones sulfuro) que precipita, de forma que la movilidad del cadmio es menor en condiciones reductoras que oxidantes. Por otro lado, los compuestos de cadmio con ligandos comunes son más solubles en disoluciones neutras o ácidas que en disoluciones alcalinas, por lo que la movilidad del cadmio es también mayor a pH menor o igual a 7.

Aunque generalmente los suelos contienen concentraciones de cadmio de menos de 1 mg/kg, se han llegado a alcanzar concentraciones de hasta 69 mg/kg en suelos próximos a zonas mineras e industriales.^[15] Se consideran dos mecanismos de adsorción de cadmio en suelos: **i)** intercambio de iones (relacionado con la capacidad de cambio del suelo) y **ii)** adsorciones específicas (sobre calcita y óxidos hidratados de hierro y manganeso). La adsorción sobre el suelo también viene influenciada por la presencia de ciertos ligandos; así, ligandos como tiosulfato, ácidos húmicos, glicina, tartrato y

⁴⁵ J. V. Lagerwerff, A. W. Specht, *Environ. Sci. Technol.*, 4, 583-586, (1970).

fosfato incrementan la adsorción de cadmio, mientras que el cloruro disminuye esta adsorción. Otro factor que influye en la adsorción del cadmio es su competencia con otros cationes metálicos: la presencia de Ca^{2+} , Mg^{2+} y otros cationes metálicos a niveles traza reducen la adsorción del cadmio en suelos arcillosos, óxidos de hierro y manganeso y alúmina.

El cadmio se puede encontrar en la atmósfera como polvo fino de CdO , provocado por el desgaste de las llantas de los automóviles (también los neumáticos liberan ZnO), que puede permanecer en suspensión durante largo tiempo. El humo del cigarrillo, que contiene entre 1 y 2 μg , es otra fuente de exposición de la población al cadmio muy significativa. La presencia de este metal en el tabaco está directamente relacionada con la contaminación del suelo en el que crece la planta derivada del tratamiento del mismo con fertilizantes que contienen cadmio.

Al igual que el plomo(II), el cadmio(II) posee una elevada toxicidad interfiriendo en rutas metabólicas en las que están presentes otros metales como el zinc, cobre, hierro o calcio. El cadmio que penetra en el organismo, se suele fijar rápidamente a los tejidos, combinándose de forma selectiva con la metalotioneína, una pequeña proteína compuesta de un alto número de residuos de cisteína. La mayor parte de la carga total de cadmio acumulada en el organismo se localiza en el hígado y riñones, unido a dicha proteína.^[46,47] Cuando la capacidad de estos órganos para sintetizar metalotioneína se ve sobrepasada, el cadmio podrá ejercer su efecto tóxico, cuyas primeras manifestaciones son las propias de una nefropatía. Así una vez liberado, el cadmio(II) substituye al zinc(II) en la carboxipeptidasa (y probablemente en otros metaloenzimas) y el enzima modificado es capaz de unirse al substrato peptídico pero es incapaz de hidrolizarlo.^[48] Entre los efectos de

⁴⁶ M. Jones, M. G. Cherian, *Toxicology*, 62, 1-25, (1990).

⁴⁷ C. Kelley, D. E. Sargent, J. K. Uno, *Current Pharmaceutical Design*, 5, 229-240, (1999).

⁴⁸ M. N. Hughes, *The Inorganic Chemistry of Biological Processes*, Wiley and Sons, New York, (1972).

intoxicaciones crónicas son habituales las osteopatías que parecen estar relacionadas con una alteración del metabolismo del calcio. Un caso representativo de la intoxicación por cadmio es la enfermedad de *Itai-Itai*, de la que se tiene constancia de los primeros casos en 1955 en la población japonesa de Toyoma. Los síntomas incluían dolor femoral y lumbago asociados a fuertes dolores por todo el cuerpo. A medida que progresaba la intoxicación también se manifestaron en los pacientes casos de anemia y niveles anormales del sistema inmunológico, fracturas óseas y cambios patológicos como osteoporosis y degeneración y atrofia de los riñones. La administración de vitamina D resultó efectiva en intoxicaciones severas y análisis detectándose niveles de cadmio en orina elevados en los individuos afectados. Diferentes estudios mostraron un contenido significativamente alto de cadmio en el arroz de consumo humano de esta región. La fuente de contaminación de este arroz se localizó en una mina de cadmio situada corriente arriba del río Kamiaha, el cual abastecía los regadíos y la ciudad de Toyama, y se concluyó así que la ingestión oral de cadmio jugaba un papel fundamental en el desarrollo de la enfermedad, que parecía ser el resultado de una combinación de una dieta deficitaria en calcio, movilización del calcio de esqueleto durante el embarazo y calciuria inducida por cadmio.^[15, 49-52]

Algunos tipos de cáncer relacionados con el aparato reproductor masculino también parece que pueden ser inducidos por el cadmio, así como problemas de hipertensión e inmunológicos.^[15]

Nuevamente la “*complexoterapia*” se presenta como uno de los tratamientos del envenenamiento por cadmio(II). Entre los ligandos utilizados

⁴⁹ L. Friberg, G. F. Nordberg, V. B. Vouk, “*Handbook on the Toxicology of Metals*”, Elsevier/North Holland, Amsterdam, p. 355-382 (1979).

⁵⁰ L. Friberg, M. Piscator, G. F. Nordberg, T. Kjellström, “*Cadmium in the Environment*”, 2^a ed., CRC, Boca Raton, Florida (1974).

⁵¹ J. O. Nriagu (ed.), “*Cadmium in the Environment. Part II. Health Effects*”, Wiley, New York (1981).

⁵² F. W. Oehme (ed.), “*Toxicity of Heavy Metals in the Environment. Part I*”, Marcel Dekker Inc. (1978).

en terapias de desintoxicación disponibles hasta ahora ninguno parece ser lo bastante específico en la eliminación del cadmio. El mayor inconveniente de los agentes quelatantes utilizados hasta el momento (AEDT, 2,3-dimercapto-1-propanol (BAL),^[53-55] D-penicilamina) es, al igual que sucede en el caso del plomo, su baja selectividad.^[56] Por ejemplo, la penicilamina aumenta la eliminación de zinc del organismo y AEDT como se ha comentado anteriormente forma complejos muy estables con metales traza esenciales para los seres vivos y los extrae del organismo afectado junto con el metal tóxico presente.

Como resumen a este apartado, en la **tabla II.1** se indica la concentración de plomo y cadmio en el medio ambiente.

⁵³ J. J. Chilson Jr., *Mod. Treat.*, **8**, 593, (1971).

⁵⁴ H. L. Haust, H. Ali, D. S. M. Haines, *J. Biochem.*, **2**, 897, (1986).

⁵⁵ T. A. Twarog, M. G. Cherian, *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, **30**, 165, (1983).

⁵⁶ M. D. Walker, D. R. Williams, *J. Chem. Soc. Dalton* 1186, (1974).

Tabla II.1. Concentración de cadmio y plomo en el medioambiente

Localización	Concentración	
	Plomo	Cadmio
<i>Corteza</i>	14 ppm	0.1 ppm
<i>Océanos:</i>		
Superficie	0.02 ppb	0.001 ppb
Profundidad	0.002 ppb	0.1 ppb
Costas contaminadas		> 15 ppb
<i>Aguas continentales:</i>		
Sin contaminación	1-10 ppb	< 1 ppb
Contaminadas	100- 1000 ppb	1-10 ppm
Agua de bebida (límite)	50 ppb	5 ppb
<i>Suelos:</i>		
Sin contaminación	2-200 ppb	0.35 ppm
Contaminados	1-30 ppm	> 1000 ppm
<i>Carburantes</i> ⁵⁷		
Gasolinas	2-260 ppm	0,14-0,47 ppm
Diesel	0,018-<1,00 ppm	0,009-0,039 ppm

⁵⁷ N. I. Ward, *Sci. Total Environ.*, **93**, 393-401, (1990).

II.2. PROPIEDADES QUÍMICAS DEL PLOMO Y CADMIO

II.2.1. Propiedades Químicas del Plomo

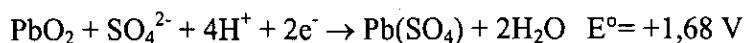
El plomo es un elemento metálico, de número atómico de 82 y peso atómico de 207,2 dalton que se sitúa en la Tabla Periódica en el grupo 14. Presenta ocho isótopos de los cuales cuatro (^{204}Pb , ^{206}Pb , ^{207}Pb y ^{208}Pb) son estables y los otros cuatro (^{210}Pb , ^{211}Pb , ^{212}Pb y ^{214}Pb) radioactivos que descomponen para dar uranio (^{92}U) y torio (^{90}Th). Las abundancias relativas de los isótopos naturales del plomo en la naturaleza son: ^{204}Pb 1,2-1,6%; ^{206}Pb 20-28%; ^{207}Pb 20-23%; ^{208}Pb 30-54%.^[15] De los isótopos naturales cabe destacar el ^{207}Pb , que posee un espín nuclear de $\frac{1}{2}$, lo cual le hace útil en rmn.

Su configuración electrónica es $[\text{Xe}] 4f^{14}5d^{10}6s^26p^2$, pudiendo presentar dos estados de oxidación: +2 y +4. El valor del radio covalente del plomo es de 1,54 Å, mientras que los radios iónicos para el Pb(II) y Pb(IV), para NC = 6, son de 1,19 Å y 0,75 Å, respectivamente.

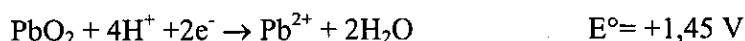
Los compuestos divalentes de plomo son, en general, más estables que los tetravalentes, lo que se puede justificar por el *efecto del par inerte*,^[58] que se refiere a la resistencia de los dos electrones 6s del Pb(II) a participar en la formación de enlaces covalentes y enlaces de hidrógeno o a ser arrancados. Este *efecto* está bien establecido para los metales más pesados del bloque *p*. Para los compuestos iónicos, debido al tamaño del ion tetravalente, es posible que la diferencia de energía de red ya no favorezca a los compuestos de Pb(IV) con respecto a Pb(II) y que la energía liberada no sea suficiente para contrarrestar el considerable gasto de energía requerido en el proceso $\text{Pb}^{2+} \rightarrow \text{Pb}^{4+} + 2e^-$. El valor aproximado para la semirreacción: $\text{Pb}^{4+}_{(\text{aq})} + 2e^- \rightarrow \text{Pb}^{2+}_{(\text{aq})}$ es de $E^\circ = +1.7 \text{ V}$. Este es un potencial artificial puesto

⁵⁸ N. N. Greenwood, A. Earnshaw, "Chemistry of the Elements", 2ª Ed., p.255, p.435 (1985).

que el Pb^{4+} no existe como ion libre en disolución acuosa y se calcula a partir de los valores medidos para las semirreacciones:



y de las solubilidades del dióxido y sulfato de plomo. La primera de estas reacciones es la pila del acumulador de plomo. De todos estos datos se obtiene:



Como puede verse, el potencial de esta semirreacción depende de la cuarta potencia de la concentración de H^+ , lo que justifica el que las estabildades relativas del $\text{Pb}(\text{IV})$ y $\text{Pb}(\text{II})$ dependan de la acidez de la disolución. Por ejemplo, el PbO_2 oxida al HCl a Cl_2 , pero el Cl_2 oxida al $\text{Pb}(\text{II})$ a PbO_2 en medios débilmente alcalinos.

El plomo metálico reacciona lentamente con el ácido clorhídrico para dar PbCl_2 (menos de un 1% a temperatura normal). Con el nítrico lo hace más rápidamente y en función de su concentración libera hidrógeno molecular u óxidos de nitrógeno formando $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$. También se disuelve en ácidos orgánicos como el acético con el que además reacciona generando $\text{Pb}(\text{OAc})_2$ en presencia de aire. El plomo metálico también puede actuar como oxidante, si bien frente a especies fuertemente reductoras y en medios no acuosos. Un ejemplo lo tenemos en su capacidad para formar clústeres aniónicos poliatómicos, Pb_5^{2-} y Pb_9^{4-} , por reducción con sodio en amoníaco líquido.

Por lo que respecta a sus compuestos halogenados, forma dos series de haluros PbX_2 y PbX_4 , siendo más estables los haluros de $\text{Pb}(\text{II})$, tanto desde el punto de vista termodinámico como cinético. Las sales de plomo son relativamente estables frente a la hidrólisis y a la oxidación. Las oxosales más importantes son el nitrato y el acetato.

De los compuestos organometálicos de plomo, los más conocidos son el tetrametilplomo, $\text{Pb}(\text{Me})_4$, y el tetraetilplomo, $\text{Pb}(\text{Et})_4$, utilizados hasta hace poco como antidetonantes en gasolinas. Este último comienza a descomponer a su temperatura de ebullición, 110°C . Tanto su vapor como los de otros compuestos organoplúmbicos producidos a partir de él por mecanismos radicalarios son muy tóxicos por lo que, aunque el uso del $\text{Pb}(\text{Et})_4$ aumenta el rendimiento energético de la combustión de gasolinas, origina una contaminación peligrosa de la atmósfera^[59] y por este motivo han sido sustituidos.

En cuanto a la química de la coordinación, de todos los elementos del bloque *p*, el plomo(II) posee un particular interés debido a la amplia variedad de geometrías que adoptan sus complejos al no poseer un poliedro de coordinación definido como sucede, por ejemplo, en los elementos del bloque *d*. Esta propiedad junto con su capacidad para coordinarse tanto a dadores duros como blandos debido a su carácter fronterizo de acuerdo con el concepto de ácidos y bases duros y blandos de Pearson,^[27] hacen que el estudio del plomo(II) sea muy interesante. Los complejos de plomo(II), debido al gran tamaño de este catión, pueden llegar a exhibir NC elevados. Diversos estudios han demostrado que de los posibles números de coordinación (de 4 a 8 para el $\text{Pb}(\text{IV})$ y de 2 a 10 para el $\text{Pb}(\text{II})$), el preferido para el $\text{Pb}(\text{IV})$ es el 4, mientras que para el $\text{Pb}(\text{II})$ los NC. más habituales son el 4 y el 6. El NC del metal así como su tendencia a la polimerización,^[60, 61] característica de metales grandes, puede ser controlada con la introducción de ligandos voluminosos o polidentados en la esfera de coordinación del metal.

En el estudio de la química de la coordinación del plomo hay que tener en cuenta el efecto del *par inerte*. El par electrónico solitario del plomo(II)

⁵⁹ D. Bryce-Smith, *Chem. Br.*, 54 (1970); M.F. Milburn, *Chem. Soc. Rev.* 8, 63 (1979).

⁶⁰ J. Parr, *Polyhedron*, 4, 551-566, (1997).

⁶¹ Yeung-Gyo Shin, M. J. Hampden-Smith, T. T. Kodas, E. N. Duesler, *Polyedron* 12, 1453-1458, (1993).

puede causar una distribución de carga no esférica alrededor de este catión y, como consecuencia de la disposición de los ligandos a su alrededor, se puede generar un “vacío”.^[62] Este “vacío” se puede considerar como una evidencia de un par de electrones solitarios (ps) estereoquímicamente activo que va a tener consecuencias en la geometría de coordinación.

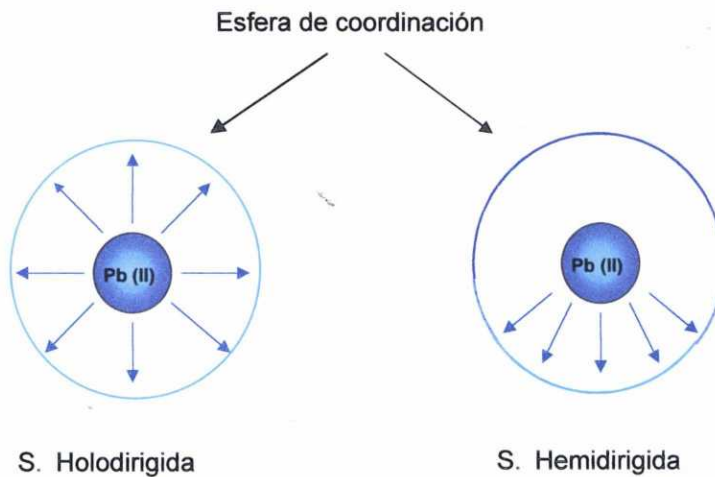


Figura II.3.

Así la disposición de los ligandos alrededor del plomo puede dar lugar a dos tipos de geometrías de coordinación (que se muestran en la **figura II.3**): **i) holodirigida**, en la cual los átomos dadores de los ligandos se encuentran distribuidos esféricamente alrededor del catión; **ii) hemidirigida**, en la cual los átomos dadores no se encuentran distribuidos en todo lo que sería la esfera de coordinación del catión, dejando un “vacío” en ésta.^[63] Además de este “vacío” presente en la esfera de coordinación, en el caso de la geometría hemidirigida, se pueden apreciar también acortamientos en la distancias de enlace Pb–X (siendo X el dador situado en el lado opuesto del par electrónico

⁶² N. V. Sidgwick, H. M. Powell, *Proc. R. Soc.*, **A176**, 153 (1940)

⁶³ L. Shimoni-Livny, J. P. Glusker, C. W. Bock, *Inorg. Chem.*, **37**, 1853-1867 (1998).

estereoquímicamente activo).^[64, 65] En geometrías claramente hemidirigidas se observa una diferencia de entre 0,3 a 1,2 Å cuando se comparan las distancias Pb(II)-X y Pb(II)-*ps*-X (siendo esta última la distancia entre el ion Pb(II) y un ligando en la dirección del par solitario, opuesta a la dirección Pb-X) (**figura II.4**); si la diferencia entre ambas distancias es pequeña, en torno a 0,1 Å, el papel del par solitario ya no es tan evidente.

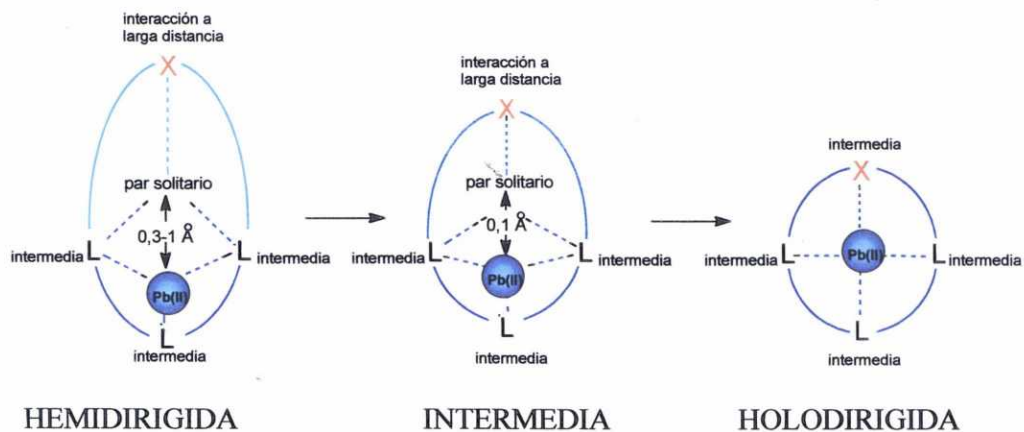


Figura II.4.

Aunque, de modo general, se puede considerar que las distribuciones hemidirigidas de dadores se encuentran en complejos de Pb(II) con números de coordinación bajos (2-5), sin embargo también se han encontrado complejos de Pb(II) con números de coordinación entre 6 y 8 presentando hemidirección, en particular, con ligandos que poseen átomos dadores duros del tipo oxígeno y/o nitrógeno,^[63] como los que están presentes en los ligandos que se estudian en la presente Tesis Doctoral.

⁶⁴ R. D. Hancock, M. S. Shaikjee, S. M. Dobson, J. C. A. Boeyens, *Inorg. Chim. Acta*, **192**, 163 (1992).

⁶⁵ R. D. Hancock, "Perspectives in Coordination Chemistry" (Eds.: A. F. Williams, C. Floriani, A. E. Merbach), Verlag HCA, Basel, p.129 (1992).

Resumiendo, y teniendo en cuenta estudios *ab initio* de orbitales moleculares en complejos de Pb(II) en fase gas, se puede concluir que :

- i) la geometría hemidirigida se ve favorecida para números de coordinación pequeños, ligandos duros, interacciones atractivas entre los ligandos, presencia de ligandos quelato que evitan las repulsiones presentes en ligandos análogos no quelatantes, y existencia de enlaces más iónicos, mientras que
- ii) la geometría holodirigida se ve favorecida para números de coordinación altos, ligandos blandos, interacciones repulsivas entre los ligandos que provocan que los ligandos ocupen un mayor espacio en el entorno del metal, y existencia de enlaces más covalentes.

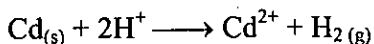
Asimismo se puede mencionar que mientras que en los complejos hemidirigidos el par solitario tiene cierto carácter *p*, éste es prácticamente nulo en geometrías holodirigidas.

El conocimiento y buen uso de todos estos factores puede ser de gran ayuda a la hora de diseñar agentes complejantes capaces de coordinar selectivamente al plomo(II) diferenciándolo de otros iones como zinc(II) y magnesio(II). Podremos diseñar ligandos que aseguren un entorno hemidirigido que modifica las correspondientes distancias y ángulos de enlace en función de su posición respecto al par solitario, o bien, generar un entorno holodirigido en el que las distancias de enlace Pb(II)-ligando sean todas del mismo orden y mayores que las correspondientes a una geometría hemidirigida. Una adecuada selección de los factores nos permitirá diseñar agentes complejantes que permitan que el par solitario del plomo(II) sea estereoquímicamente activo o suprimir efectivamente esta actividad.

II.2.2. Propiedades Químicas del Cadmio

El cadmio es un elemento metálico de número atómico 48 y peso atómico de 112,41 dalton que posee ocho isótopos naturales entre los cuales caben destacar el ^{111}Cd y el ^{113}Cd , con espín nuclear $\frac{1}{2}$. Su configuración electrónica es $[\text{Kr}] 4d^{10} 5s^2$, por lo que pertenece, junto al zinc y al mercurio, al grupo 12 de la tabla periódica. El único estado de oxidación conocido del cadmio es +2, con un valor de radio iónico de 0,95 Å (NC = 6), y un valor de radio covalente de 1,51 Å (NC = 12).

El cadmio metal manifiesta su comportamiento reductor incluso frente a ácidos no oxidantes, como el clorhídrico, desprendiendo hidrógeno gaseoso, según la reacción:



el potencial redox para la semirreacción: $\text{Cd}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Cd}^0$ es -0,403 V.

Se conocen todos los posibles haluros de cadmio, en general, higroscópicos y muy solubles en agua. El acuoión $[\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ es bastante ácido y las disoluciones diluidas de las sales de cadmio contienen la mayor parte del metal en forma de CdOH^+ solvatado o de polímeros solvatados. En disoluciones concentradas se ha encontrado la especie $\text{Cd}_2\text{OH}^{3+}$. Respecto al hidróxido $\text{Cd}(\text{OH})_2$, precipita por la adición de bases ($K_{ps} \approx 10^{-14}$). Se disuelve en bases concentradas pudiendo obtenerse cadmiatos cristalinos^[66] o bien en amoníaco líquido para formar aminocomplejos. En cuanto a las oxosales de cadmio son isomorfas con las de $\text{Mg}(\text{II})$, pero con menor estabilidad termodinámica. Los carbonatos, nitratos y sulfatos descomponen a óxidos por calentamiento. Muchas de estas sales, como nitratos, percloratos y sulfatos, son muy solubles en agua y pueden formar más de un hidrato. En disolución

⁶⁶ F. Ichikawa, T. Sato, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **35**, 2594 (1973); S.K. Sharma, M.D. Reed, *J. Inor. Nucl. Chem.*, **38**, 1971 (1976).

acuosa se hidratan a especies como $[\text{Cd}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_x]^+$ y $[\text{Cd}_2(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_x]^{3+}$ y pueden precipitar sales básicas como $\text{CdCl}_2 \cdot 4\text{Cd}(\text{OH})_2$.^[58]

Por lo que respecta a su química de coordinación, y a pesar de que es menos extensa que la de los metales de transición precedentes, todavía es apreciable. Debido a que tiene su capa *d* completa no va a existir una estabilización del campo cristal. Forma complejos con gran variedad de ligandos conteniendo átomos dadores de oxígeno, siendo aun más estables con ligandos que contengan átomos dadores de nitrógeno, como amoniaco y aminas. Debido a su carácter blando, según la definición de Pearson,^[27] forma complejos más estables con aniones del tipo cianuro y ligandos polidentados que contengan átomos dadores blandos como P, S y As. Este hecho queda confirmado a partir de los valores de distancias de enlace metal-dador en ligandos que presentan átomos dadores de diferente naturaleza, en los que se puede apreciar como el metal se aproxima a dadores de mayor carácter blando^[67] y se aleja de los dadores duros tipo oxígeno, reflejando su baja afinidad por estos últimos.^[68] Con ligandos monodentados y/o bidentados quelatantes los números y poliedros de coordinación más frecuentes son el cuatro (tetraédrico), frecuente con ligandos muy voluminosos y que suelen contener azufre en su esqueleto,^[69-71] y seis (octaédrico), con una amplia gama de ligandos y dadores,^[72-75] si bien al aumentar tanto la denticidad de los

⁶⁷ J. A. Thompson, M. E. Barr, D. K. Ford, L. A. Silks, J. McCormick, P. H. Smith, *Inorg. Chem.* **35**, 2025-2031 (1996).

⁶⁸ K. R. Adam, S. Donnelly, A. J. Leong, L.F. Lindoy, B.J. McCool, A. Bashall, M. R. Dent, B. P. Murphy, M. McPartlin, D. E. Fenton, P. A. Tasker, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1635-1643 (1990).

⁶⁹ E. S. Raper, I. W. Nowell, *Inorg. Chim. Acta*, **43**, 165 (1980).

⁷⁰ E. A. H. Griffith, N. G. Charles, P. F. Rodesiler, E. L. Amma, *Acta Crystallogr., Sect. C*, **39**, 331 (1983).

⁷¹ P. F. Rodesiler, N. G. Charles, E. A. H. Griffith, E. L. Amma, *Acta Crystallogr., Sect. C*, **39**, 1350 (1983).

⁷² J. G. Haasnoot, G. C. M. DeKeyzer, G. C. Berschoor, *Acta Crystallogr., Sect. C*, **39**, 1207 (1983).

ligandos, como su rigidez, se pueden forzar números de coordinación incluso superiores (hasta ocho)^[67, 68, 76, 77] en los que podemos encontrar poliedros de coordinación muy diferentes: cubos, dodecaedros, octaedros bipiramidados o bipirámides hexagonales.

Se han observado también poliedros atípicos como la bipirámide pentagonal^[78-81] o la bipirámide trigonal distorsionada^[82] y existen estructuras en las que el cadmio(II) presenta diferentes poliedros alternados a lo largo de cadenas lineales, por ejemplo, (tetraédrico/dodecaédrico)^[83], (tetraédrico/octaédrico)^[84] u (octaédrico distorsionado/prisma trigonal distorsionado).^[75]

A la vista de la amplia gama de poliedros encontrados se puede afirmar que el poliedro de coordinación entorno al cadmio(II) viene condicionado por la estructura y naturaleza del ligando.

-
- ⁷³ L. Bustos, J. H. Green, J. L. Hencher, M. A. Khan, D. Tuck, *Can. J. Chem.*, **61**, 2141 (1983)
- ⁷⁴ M. G. B. Drew, O. W. Howarth, G. G. Morgan, J. Nelson, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 3149 (1994).
- ⁷⁵ P. Arranz, C. Bazzicalupi, A. Bencini, A. Bianchi, S. Ciattini, P. Fornasari, C. Giorgi, B. Valtancoli, *Inorg. Chem.*, **40**, 6383-6389 (2001).
- ⁷⁶ C. R. Paige, M. F. Richardson, *Can. J. Chem.*, **62**, 332 (1984).
- ⁷⁷ M. G. B. Drew, J. de O. Cabral, M. F. Cabral, F. S. Esho, S. M. Nelson, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 575 (1979).
- ⁷⁸ H. Adams, N. A. Bailey, D. E. Fenton, I. G. Ford, S. J. Kitchen, M. g. Williams, P. A. Tasker, A. J. Leong, L. F. Lindoy, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1665 (1991).
- ⁷⁹ S. M. Nelson, S. G. McFall, M. G. B. Drew, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 575, (1979).
- ⁸⁰ S. M. Nelson, S. G. McFall, M. G. B. Drew, S. Hollis, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **40**, 1595 (1978).
- ⁸¹ S.-M. Kuang, Z.-Z. Zhang, T. C. W. Mak, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 317 (1998).
- ⁸² J. S. Casas, A. Sánchez, J. Bravo, S. García-Fontan, E. Castellano, M. M. Jones, *Inorg. Chim. Acta*, **158**, 119-126 (1989).
- ⁸³ I. G. Dance, M. L. Scudder, R. Secomb, *Inorg. Chem.*, **22**, 1794 (1983).
- ⁸⁴ J. Macicek, V. K. Trunov, R. I. Machkhoshvili, *Zh. Noerg. Khim.*, **26**, 1690 (1981).

II.3. QUÍMICA DE LA COORDINACIÓN MACROCÍCLICA

Desde 1987, año en el que C. J. Pedersen, D. J. Cram y J.-M. Lehn recibieron el Premio Nóbel en Química por sus estudios sobre poliéteres cíclicos, la *Química Macrocíclica* ha experimentado una rápida expansión, siendo cada vez más numerosos los grupos de investigación que centran su labor en estudiar las propiedades que manifiestan los complejos con ligandos cíclicos, tanto de origen natural como sintético. En particular, los estudios sobre aspectos electroquímicos, espectroscópicos, estructurales, cinéticos y termodinámicos asociados a la formación de los complejos con ligandos macrocíclicos, han recibido una considerable atención, lo que ha dado lugar al nacimiento de una novedosa área dentro de la Química Inorgánica: la *Química de la Coordinación Macrocíclica*.

Debido a la complejidad creciente de los ligandos macrocíclicos estudiados, la *Química de la Coordinación Macrocíclica* entronca con la llamada *Química Supramolecular*.^[85, 86] Esta última es una rama de la química que se ocupa del estudio de entidades organizadas de una elevada complejidad que resultan de la asociación de dos o más especies químicas unidas por fuerzas intermoleculares débiles. Los componentes de una especie supramolecular se denominan: substrato y receptor molecular. El término **substrato** se refiere a cualquier catión, molécula neutra o anión de naturaleza orgánica o inorgánica que puede formar complejos con receptores químicamente afines. Históricamente, en la química de coordinación se asoció este concepto, substrato, con un catión metálico que actúa como ácido de Lewis y puede unirse a un ligando que se comporta como base de Lewis mediante un enlace covalente dativo. En la década de los años 70, el concepto

⁸⁵ J.-M. Lehn, *Struct. Bonding (Berlin)*, **16**, 1 (1973).

⁸⁶ J.-M. Lehn, *Leçon Inaugurale, Collège de France, (Paris)* (1980).

se amplió y empezaron a considerarse también como sustratos tanto cationes moleculares,^[87-90] como moléculas neutras^[91-93] o incluso aniones.^[87, 93-96] Por su parte, se considera como **receptor** molecular a cualquier ligando que pueda establecer algún tipo de interacción con un sustrato. Los receptores moleculares envuelven al sustrato y establecen numerosas interacciones de enlace no necesariamente covalentes; los enlaces no tienen necesariamente que ser enlaces coordinados sino que pueden ser otro tipo de interacciones débiles, como por ejemplo el enlace de hidrógeno. Estas entidades pueden contener cavidades intramoleculares dentro de las cuales se puede acomodar el sustrato.

Otros dos conceptos básicos en *Química Supramolecular*, que suelen manejarse habitualmente al hacer referencia a los procesos sintéticos y de coordinación de los macrociclos, son: el **reconocimiento molecular** y el autoensamblaje.^[85] El primero se pone de manifiesto en la complementariedad entre receptor y sustrato que describió E. Fisher muy gráficamente como el principio de la “llave y cerradura” mostrando la complementariedad en forma

⁸⁷ J.-M. Lehn, *Pure Appl. Chem.*, **50**, 871 (1978).

⁸⁸ D. J. Cram, R. C. Helgeson, L. R. Sousa, J. M. Timko, M. Newcomb, P. Moreau, F. DeJong, G. W. Gokel, D.H. Hoffman, L. A. Domeier, S. C. Peacock, K. Madan y L. Kaplan, *Pure Appl. Chem.*, **43**, 327 (1975).

⁸⁹ V. Prelog, *Pure Appl. Chem.*, **50**, 893 (1978).

⁹⁰ J. F. Stoddart, *Chem. Soc. Rev.*, **8**, 85 (1979).

⁹¹ R. M. Izatt y J. J. Christensen eds., “*Synthesis of Macrocycles*”, cap. 7, John Willey & Sons., New York (1987).

⁹² H. Adams, R. Bastida, A. de Blas, M. Carnota, D. E. Fenton, A. Macías, A. Rodríguez, T. Rodríguez-Blas, *Polyhedron* **16**, 4, 567 (1997).

⁹³ F. Vögtle, H. Sieger y W. M. Muller, *Top. Curr. Chem.*, **98**, 107 (1981); y en “*Host Guest Complex Chemistry, Macrocycles*”, ed. F. Vögtle y G. Weber, Springer, 319, Berlin (1985).

⁹⁴ A. Bianchi, K. Bowman-James, E. García-España, “*Supramolecular Chemistry of Anions*”, Eds. USA, 461 pp., Wiley-VCH, New York, N. Y. (1997).

⁹⁵ C. Bazzicalupi, A. Bencini, A. Bianchi, M. Cecchi, B. Escuder, V. Fusi, E. García-España, C. Giorgi, S. V. Luis, G. Maccagni, V. Marcelino, P. Paoletti, B. Valtancoli, *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 6807-6815 (1999).

⁹⁶ T. Clifford, A. Danby, J. M. Llinares, S. Mason, N. W. Alcock, D. Powell, J. A. Aguilar, E. García-España, K. Bowman-James, *Inorg. Chem.*, **40**, 4710-4720 (2001).

y tamaño del receptor y sustrato y que en ligandos macrocíclicos se ve reflejado en la complementariedad de tamaño entre la cavidad o hueco del ligando y el sustrato; si bien no es éste el único factor con efectos críticos sobre la selectividad y estabilidad de los sistemas macrocíclicos, ya que tanto la naturaleza de los átomos dadores como su número y disposición en relación con las preferencias coordinativas del sustrato, así como la posibilidad de formar enlaces de hidrógeno también juegan un papel fundamental. Por su parte, el **autoensamblaje** es la generación espontánea de una arquitectura molecular bien definida a partir de unos fragmentos que se unen entre sí para dar una molécula más compleja. Para que ello sea posible, los fragmentos que se unen deben complementarse perfectamente tanto en el número como en la orientación de los átomos que llevan a cabo esta unión de modo que los átomos dadores coincidan frente a los aceptores sin necesidad de forzar la estructura de los fragmentos; de esta manera, la reacción de formación se verá favorecida termodinámicamente y cinéticamente frente a otras posibles competidoras. Las ideas de reconocimiento molecular y de la química del receptor han ido penetrando, cada vez con más profundidad, en la química en los últimos 25 años, debido tanto a sus implicaciones biológicas, como a su importancia en el control de las interacciones intermoleculares y en la selectividad química.

Si la *Química Supramolecular* trata de introducirnos en la imitación de los procesos biológicos más complejos como puede ser la replicación de una molécula inducida por otra idéntica para llegar a reproducir un organismo completo a partir de una célula; la *Química de la Coordinación Macrocíclica* se detiene en una etapa más sencilla, con menos pretensiones, pero que tiene una gran aplicación práctica desde el punto de vista del conocimiento de los procesos biológicos o desde el punto de vista de la aplicación tecnológica. A pesar de ello, la *Química de Coordinación Macrocíclica*, no es algo que haya inventado el hombre, ya que desde hace muchos años, casi un siglo, se sabía que en la naturaleza existían sistemas de gran importancia en procesos vitales

en cuyo centro activo jugaba un papel fundamental algún sistema macrocíclico: como por ejemplo en la hemoglobina, mioglobina, citocromos, clorofila...^[97]

Un **macrociclo** se puede definir, de manera general, como una estructura cíclica de un mínimo de nueve miembros que contiene, como mínimo, tres heteroátomos que pueden actuar como dadores.^[7]

Las estructuras macrocíclicas presentan características que confieren propiedades particulares a los complejos que forman:

- i) son grandes y contienen cavidades y huecos de tamaño y forma apropiados para alojar diferentes substratos
- ii) pueden poseer numerosas ramas, puentes y conexiones que permiten la construcción de una estructura bi o tridimensional dada dotada de ciertas características que le permiten el ordenamiento de los grupos estructurales, de las posiciones de enlace y de los grupos funcionales reactivos.

A la hora de hacer una clasificación de macrociclos podemos atender a diferentes factores. En función de las subunidades empleadas en su formación y del número de conexiones que se establecen entre las mismas,^[98] se pueden distinguir (**figura II.5**):

1. **-Macromonociclos:** resultado de la conexión de dos subunidades quelato.
2. **-Bis-macrociclos:** resultado de la unión de dos macromonociclos con una única unidad puente.
3. **-Macrobiciclos axiales:** que resultan de una disposición coaxial de dos subunidades trípede enlazadas entre sí por tres puentes.
4. **-Macrobiciclos laterales:** resultado de la conexión de una unidad quelatante a un macromonociclo.

⁹⁷ D. E. Fenton, *Chem. Soc. Rev.*, **28**, 159-168 (1999).

⁹⁸ K. B. Mertes, J.-M. Lehn, *Comprehensive Coordination Chemistry*, **2**, 915-953 (1987).

5. -Macrotricclos cilíndricos: resultado de la unión de dos macromonociclos a través de dos unidades puente.
6. -Macrotricclos esféricos (esferandos): con disposición esférica de cuatro subunidades trípode enlazadas entre sí o por seis puentes, e incluso sistemas con mayor número de ciclos.

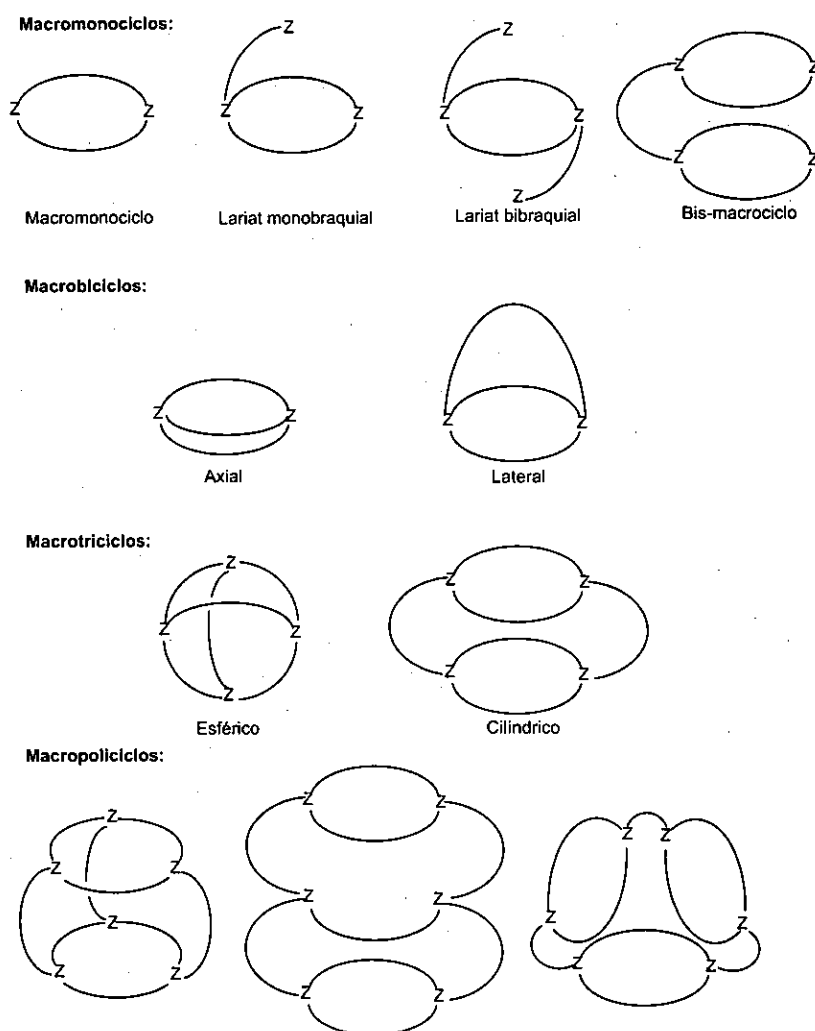


Figura II.5. Ligandos macrocíclicos resultado de la conexión de subunidades quelatantes, trípode y macrocíclicas.

Independientemente de su estructura, y atendiendo a la naturaleza de los átomos dadores que contienen, los ligandos macrocíclicos pueden clasificarse en:

1. Sistemas que contienen principalmente átomos dadores que presentan nubes electrónicas polarizables y dan lugar a interacciones covalentes, como son: nitrógeno, azufre, fósforo y/o arsénico. Estos macrociclos se caracterizan por presentar una afinidad considerable por iones metálicos de transición e iones de metales pesados y una menor tendencia a formar complejos con iones alcalinos y alcalinotérreos.
2. Sistemas que incorporan átomos dadores de oxígeno entre los que se encuentran los del tipo éter corona. Estos ligandos tienen mayor afinidad por los iones alcalinos y alcalinotérreos, así como por los iones trivalentes de los lantánidos, predominando interacciones de tipo electrostático.
3. Sistemas que incorporan en su estructura una combinación de átomos dadores de diferentes tipos entre los ya mencionados con el fin de compatibilizar las propiedades coordinativas del ligando con las exigencias estéricas y electrónicas del ion central. Así, muchos éteres corona incorporan otro tipo de heteroátomo distinto del oxígeno, como los sistemas O_4N_2 preparados por primera vez por Dietrich, Lehn y Sauvage en 1969.^[99]

Esta clasificación de los ligandos macrocíclicos está de acuerdo con el concepto de ácidos y bases duros y blandos de Pearson,^[27] según el cual los ligandos con átomos dadores más blandos (fundamentalmente átomos del tercer período y posteriores), que poseen nubes electrónicas fácilmente polarizables, forman complejos más estables con centros metálicos blandos (aquellos cuyos HOAO y LUAO están muy próximos en energía), mientras que átomos dadores duros, como el oxígeno, (con nubes electrónicas

⁹⁹ B. Dietrich, J.-M. Lehn, J.-P. Sauvage, *Tetrahedron Letters*, 34, 2885-2888 (1969).

fuertemente retenidas) forman complejos más estables con centros metálicos duros como son alcalinos, alcalinotérreos y lantánidos.

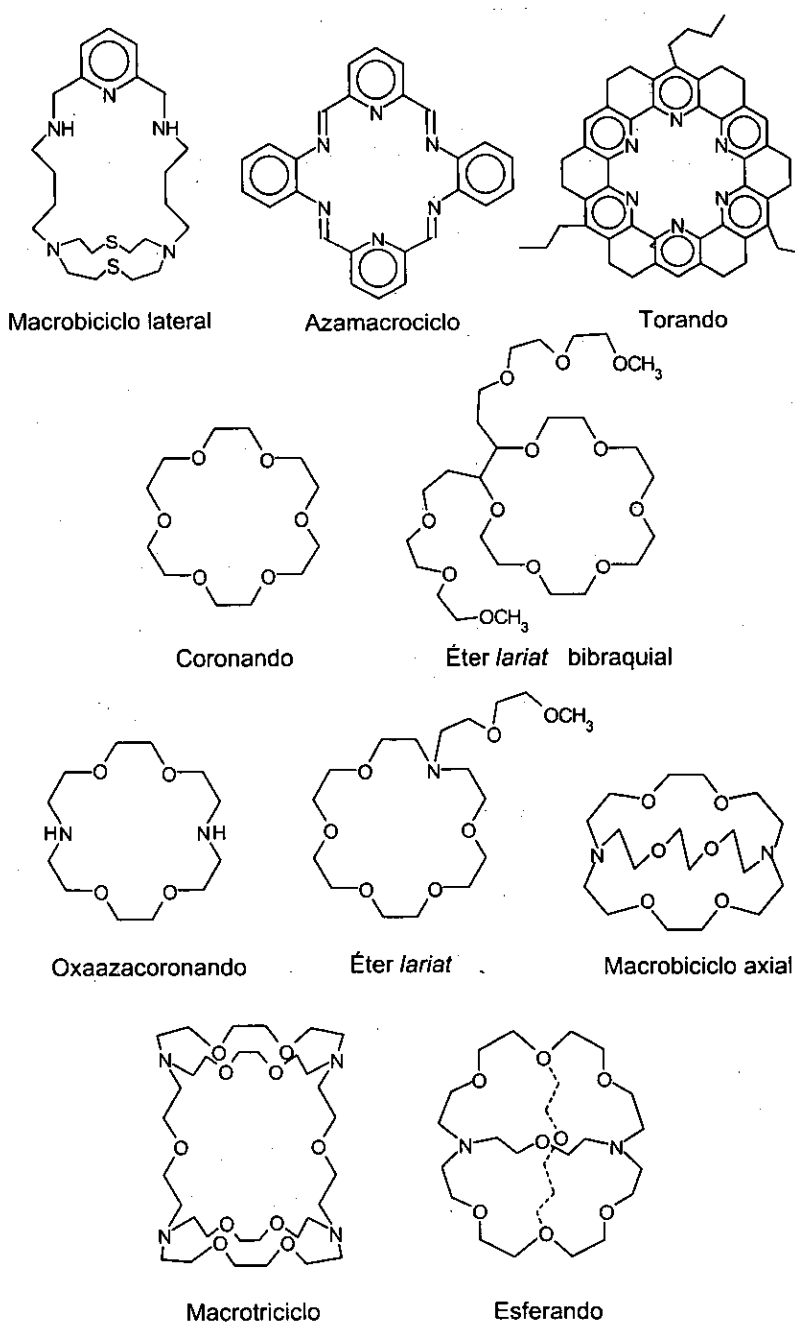


Figura.II.6. Algunos ejemplos de ligandos macrocíclicos.

La importancia concedida a la *Química Macroclíclica* es mayor día a día y se debe, en gran medida, al desarrollo de nuevos métodos de síntesis que han permitido preparar macrociclos de muy diversos tipos: polioxa y oxaazacoronandos, criptandos, cavitandos, ciclodextrinas, ciclófanos, hemisferandos, esferandos,..., algunos de los cuales se muestran en la **figura II.6**. Estos ligandos se pueden emplear como receptores para diferentes tipos de sustratos que incluyen tanto a cationes metálicos como a moléculas neutras o aniones (inorgánicos "simples", complejos u orgánicos), entre otros.

II.3.1. Síntesis de Macrociclos y de sus Complejos

II.3.1.a. Síntesis de Macrociclos

En general, las premisas por las que se rigen las síntesis de los diferentes tipos estructurales de macrociclos son las mismas, si bien los macropolíciclos suelen requerir un mayor esfuerzo sintético que los macromonociclos al tratarse de estructuras más complejas.

Las síntesis de macrociclos pueden realizarse bien partiendo de una cadena o bien a partir de un conjunto de fragmentos lineales. Independientemente del método utilizado en la síntesis de un macrociclo, o de los precursores utilizados, el último paso es, invariablemente, la conexión entre dos extremos de una cadena. Es por ello que, la prioridad en los procesos sintéticos es maximizar el rendimiento del producto resultante de la ciclación, eligiendo estrategias que inhiban reacciones competitivas como polimerizaciones lineales u otras que pudieran interferir y que son frecuentes cuando las condiciones de reacción no son las adecuadas. Para minimizar en todo lo posible este problema, se buscan rutas sintéticas que cumplan las siguientes condiciones:

- Tener el menor número de pasos posibles, incluidos los de ciclación.
- Se prefieren vías de síntesis en las que el número de enlaces a formar sea el menor posible, debido a que la formación de polímeros se incrementa con el número de enlaces formados.
- Son preferibles los caminos convergentes (dos o más precursores se preparan por separado y luego se hacen reaccionar entre sí) que los caminos lineales, intentando que el último paso sea el de mayor rendimiento.

Se ha observado que con reactivos de estructura rígida aumenta el rendimiento del producto cíclico sobre el polimérico; esto se debe a que disminuyen los grados de libertad de las posibles conformaciones, es decir, aumenta la probabilidad de una conformación favorable y, por consiguiente, aumenta la velocidad relativa de la ciclación respecto a la polimerización.

Es frecuente, también, la protección de grupos funcionales para inhibir posibles reacciones paralelas. La introducción de estos grupos reduce los grados de libertad, tales como la rotación de enlace en los reactivos o intermedios de reacción.

Las condiciones de la propia reacción, entre las que se encuentran la temperatura, naturaleza de los reactivos, contraiones presentes en la disolución o viscosidad del medio, entre otras, también pueden afectar a la reacción de ciclación. Además, el disolvente puede tener efectos sobre las conformaciones de las cavidades macrocíclicas al modificar la solvatación. Tanto los productos como los reactivos deben de ser, además, estables en las condiciones de reacción, tanto más si se requiere una adición lenta de los reactivos para mantener bajas las concentraciones. Es por todo ello que, los procedimientos que se siguen para sintetizar ligandos macrocíclicos son numerosos y muy variados si bien los principales procesos se pueden englobar en dos categorías principales: la síntesis directa y el llamado procedimiento *template* (plantilla).

i) Síntesis Directa:

En esta ruta sintética, la ciclación tiene lugar mediante una reacción orgánica convencional. En el caso más sencillo, un fragmento alquílico quelato con dos grupos terminales que puedan reaccionar entre sí se cierra.

Como hemos mencionado anteriormente, el mayor problema de la síntesis directa de macrociclos es que existe una fuerte competencia entre la reacción de ciclación y la reacción de polimerización, en la que influyen factores como la longitud y flexibilidad de las cadenas, la naturaleza de los átomos y los grupos de la cadena y la naturaleza de los grupos terminales. En la reacción de síntesis directa, una forma de minimizar las reacciones secundarias de polimerización es llevarla a cabo en condiciones de alta dilución. El concepto de alta dilución fue introducido por K. Ziegler^[100, 101] en 1933 y estudios teóricos iniciales fueron establecidos por Stoll^[102, 103] y Salomon,^[104, 105] si bien, había sido utilizado con anterioridad por P. Ruggli en la formación de amidas cíclicas.^[106] Este concepto se basa en el hecho de que la reacción de ciclación intramolecular presenta una cinética de primer orden (su velocidad es proporcional a la concentración) mientras que la reacción de condensación intermolecular presenta una cinética de segundo orden (su velocidad es proporcional al cuadrado de la concentración), por lo que a muy bajas concentraciones de reactivos (alta dilución) se tiende a favorecer la formación de productos cíclicos. En el caso de las ciclaciones [1+1] entre dos reactivos en concentraciones equimolares haciendo uso de esta estrategia, la reacción de condensación debe ser cinéticamente más rápida que la reacción

¹⁰⁰ K. Ziegler, H. Eberle y H. Ohlinger, *Liebigs Ann.Chem*, **504**, 94 (1933).

¹⁰¹ K. Ziegler, "Methoden der Organischen Chemie", Georg Thieme, Stuttgart, vol. 4/2, p. 729 (1955).

¹⁰² M. Stoll, A. Rouvé, G. Stoll-Comte, *Helv. Chim. Acta*, **17**, 1289 (1934).

¹⁰³ M. Stoll, A. Rouvé, *Helv. Chim. Acta*, **18**, 1087 (1935).

¹⁰⁴ G. Salomon, *Helv. Chim. Acta*, **17**, 851 (1934).

¹⁰⁵ G. Salomon, *Helv. Chim. Acta*, **19**, 743 (1936).

¹⁰⁶ P. Ruggli, *Liebigs Ann.Chem*, **92**, 392 (1912); **174**, 399 (1913).

de polimerización para que se pueda mantener esta alta dilución durante la reacción. Se ha observado que la presencia de componentes rígidos incrementa considerablemente los rendimientos. Esto se debe a que se reduce el número de grados de libertad de las posibles conformaciones y así se incrementa la posibilidad de una conformación favorable y, como consecuencia, aumenta la velocidad de reacción de la ciclación con respecto a las de polimerización. Recientemente, Illuminati y Mandolini han realizado estudios detallados sobre los factores que influyen en los procesos de ciclación.^[107, 108]

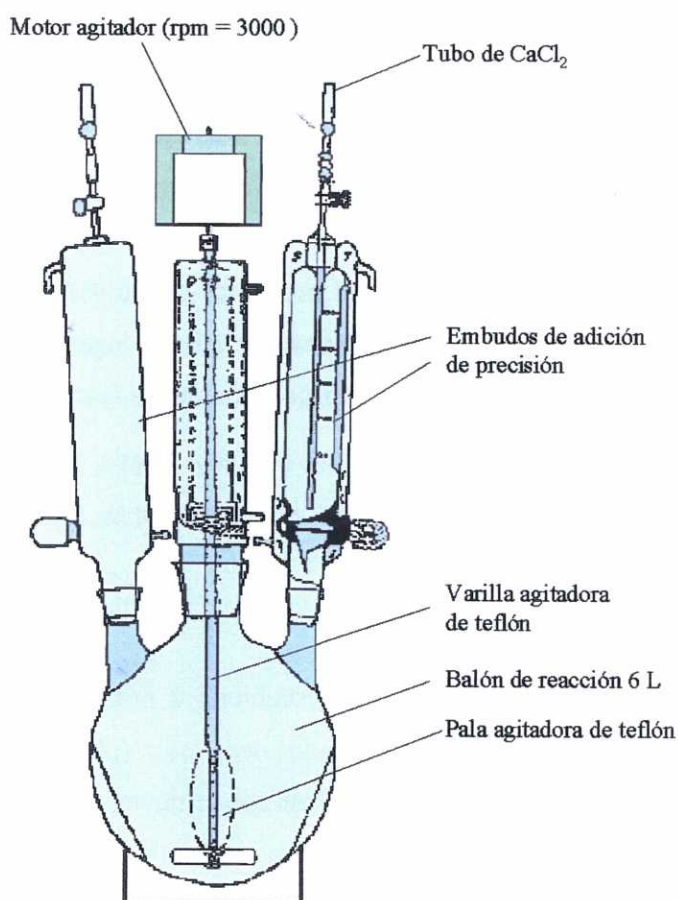


Figura II.7. Montaje para alcanzar condiciones de alta dilución.

¹⁰⁷ G. Illuminati, L. Mandolini, *Acc. Chem. Res.*, **14**, 95 (1981).

¹⁰⁸ L. Mandolini, *Adv. Phys. Org. Chem.*, **22**, 1 (1986).

Los equipos de trabajo de condiciones de alta dilución, **figura II.7**, así como el procedimiento experimental para su uso, están descritos en bibliografía^[109, 110] y se pueden encontrar en multitud de laboratorios. Los embudos de precisión pueden ser sustituidos por jeringas automáticas. El uso de celdas de flujo similares a las utilizadas para estudios de reacciones de cinética rápida disminuyen considerablemente los tiempos de ciclación manteniendo los rendimientos y disminuye también, en gran medida, el volumen de disolvente necesario respecto a la técnica clásica de alta dilución.^[111]

Independientemente del método utilizado, las reacciones que se producen durante los procesos de ciclación deben de ser lo más rápidas posible para mantener las condiciones de alta dilución, es decir, bajas concentraciones estacionarias de los reactivos. Como ya se ha mencionado, hay que tener en cuenta que tanto los reactivos como los productos deben ser estables en las condiciones de reacción, ya que reacciones que tengan lugar a alta dilución implican adiciones de reactivos lentas y largos tiempos de reacción.

En general, la síntesis directa supone procesos largos, con varias etapas y rendimientos de medios a bajos que implican etapas de separación y purificación complicadas.

ii) Síntesis Template:

En este procedimiento sintético, descubierto a principios de los años sesenta,^[112-114] se hace uso de los llamados *templates* (plantillas), especies iónicas o grupos covalentes que preorganizan los reactivos en su entorno para

¹⁰⁹ H. Stetter, J. Marx, *Liebigs Ann. Chem.*, **607**, 59 (1957).

¹¹⁰ B. Dietrich, J.-M. Lehn, J.-P. Sauvage, J. Blanzat, *Tetrahedron*, **29**, 1629 (1973).

¹¹¹ J. L. Dye, M.T. Lok, F. J. Tehan, J. M. Ceraso, K. J. Voorhees, *J. Org. Chem.*, **38**, 1773 (1973).

¹¹² N. F. Curtis, *J. Chem. Soc.*, 4409, (1960).

¹¹³ N. F. Curtis, *Coord. Chem. Rev.*, **3**, 3 (1968).

¹¹⁴ M. C. Thompson, D.H. Busch, *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 3651 (1964).

que tenga lugar la ciclación. Entre las ventajas de una síntesis *template* con respecto a la síntesis directa se pueden mencionar:

- El rendimiento, que es claramente más alto debido a que la preorganización fuerza a los precursores a disponerse de modo que la probabilidad de que se produzca la ciclación es máxima.
- Se puede trabajar a concentraciones “normales” con el consecuente ahorro de disolvente^[115]
- La posibilidad de ciclación selectiva o el control estereoquímico y conformacional.

Sin embargo, esta ruta sintética presenta algunas desventajas de entre las cuales se pueden destacar dos:

- No todos los iones metálicos pueden actuar como *template* por lo que se debe encontrar el adecuado para la reacción de interés.
- Los complejos macrocíclicos pueden no ser lábiles lo que dificultará la obtención de los ligandos libres o los complejos de metales que no hayan actuado como *template*.

Los iones metálicos son los agentes *template* más frecuentemente empleados en virtud de sus propiedades coordinativas y cuando se emplea un ion metálico como plantilla en la formación del macrociclo, se suele utilizar el término *efecto metálico template* para referirse a ese hecho. La hipótesis del *efecto metálico template* fue establecida y demostrada en la síntesis de ligandos macrocíclicos por Thompson y Busch^[116] en los años 60, aunque Curtis^[117] fue el pionero en demostrar el potencial de diferentes iones como *templates* en la formación de complejos tetraazamacrocíclicos por reacción de $[\text{Ni}(\text{en})_3(\text{ClO}_4)_2]$ en acetona. Por lo que respecta a los macropoliciclos, a pesar

¹¹⁵ Edwin C. Constable, “*Metal and Ligand Reactivity*”, Ed. Ellis Horwood (1990).

¹¹⁶ M. C. Thompson, D. H. Busch, *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 3651 (1964).

¹¹⁷ N. F. Curtis, *J. Chem. Soc.*, 4409 (1960).

de los trabajos previos de Boston y Rose,^[118] se puede considerar que el primero en aplicar la técnica *template* fue Sargeson.^[119] En la actualidad, existen un gran número de síntesis documentadas por esta vía.^[120 - 122]

Se pueden distinguir dos funciones del ion metálico en la síntesis *template*.^[123]

a) El ion metálico promueve el desplazamiento del equilibrio existente entre reactivos y productos poliméricos y macrocíclicos, ya que actúa como secuestrante del producto cíclico, pudiendo obtenerse el macrociclo como su complejo metálico. Además, el metal también puede activar grupos funcionales por coordinación y favorecer el ataque de los mismos para que ocurra la ciclación. A este efecto se le conoce como *efecto template termodinámico*.

b) El ion metálico dirige el camino estérico de forma que se facilita la condensación que dé lugar al producto cíclico deseado. A este proceso se le denomina *efecto template cinético*.

Un ejemplo ilustrativo del efecto cinético *template* se muestra en la **figura II.8**^[124] En las reacciones (1) – (3) el Ni(II) preorganiza el precursor imínico, formando un complejo planocuadrado, que posteriormente puede reaccionar con diversos haluros de alquilo. La comparación de las cinéticas de la reacción (1) con las de las reacciones (2) y (3) fue especialmente útil para demostrar el efecto cinético *template*. En el proceso no *template* (reacciones (2) y (3)), el paso (2) transcurre con una velocidad 36 veces superior al paso

¹¹⁸ D. R. Boston, N. J. Rose, *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 6859 (1968).

¹¹⁹ I. I. Creaser, J. M. Harrowfield, A. J. Herlt, A. M. Sargeson, J. Springbord, R. J. Geue, M. R. Snow, *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 3181 (1977).

¹²⁰ P. Guerriero, S. Tamburini, P. A. Vigato, *Coord. Chem. Rev.*, **139**, 17 (1995).

¹²¹ V. Alexander, *Chem. Rev.*, **95**, 273 (1995).

¹²² B. Dietrich, P. Viout, J.-M. Lehn, *"Macrocyclic Chemistry"*, VCH, Weinheim, Germany (1993).

¹²³ M.C. Thompson, D.H. Busch, *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 3651 (1964).

¹²⁴ E. L. Blinn, D. H. Busch, *Inorg. Chem.*, **7**, 820 (1968).

(3), con lo que la concentración del intermedio en el medio de reacción aumenta a medida que ésta se produce. Por el contrario, en el caso de la síntesis *template* (1) la reacción transcurre en un único paso, y por tanto no se detecta ningún producto intermedio. Por tanto, se puede concluir que el efecto *template* produce una aceleración del segundo paso comparado con el primero, con lo que la hipótesis del efecto cinético *template* queda demostrada.

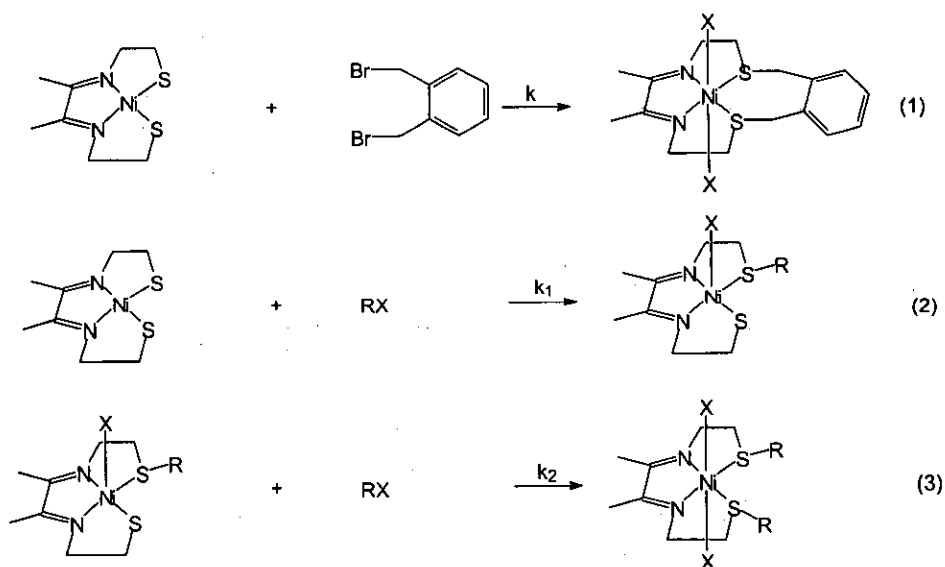


Figura II.8. Reacciones ilustrativas del efecto cinético *template*.

Un ejemplo de efecto termodinámico *template* es el de la síntesis de los tetraazamacrociclos preparados por Curtis^[125] (figura II.9). Estos macrociclos pueden sintetizarse en ausencia de iones metálicos en ciertas condiciones, pero parece claro que la presencia de iones metálicos tales como Ni(II) y Cu(II) conduce al secuestro de los macrociclos por los iones metálicos, debido a la eficacia de estos macrociclos como ligandos.

¹²⁵ N. F. Curtis, *Coord. Chem. Rev.*, 3, 3 (1968).

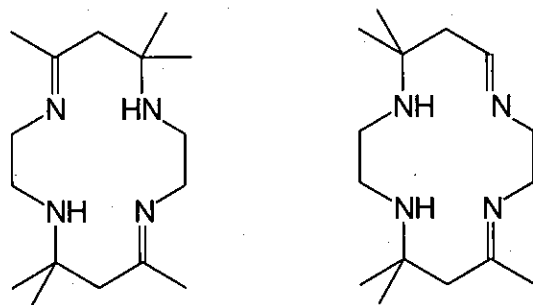


Figura II.9. Macrociclos sintetizados por el método *template*.

El principal problema que se plantea cuando se usan iones metálicos como agentes *template*, es la correcta elección de estos. En general, los iones metálicos se seleccionan en función de su carácter ácido duro o blando de Pearson,^[27] teniendo en cuenta el carácter duro o blando de los átomos dadores del ligando, y/o en función de su tamaño, ya que los ligandos macrocíclicos son relativamente poco flexibles por lo que hay un intervalo limitado de distancias posibles átomo dador-metal dentro del ligando, de forma que se puede establecer que el metal óptimo será el que mejor ajustado quede dentro del radio de la cavidad. Si el ion metálico usado como *template* no posee un tamaño similar al de la cavidad del producto macrocíclico deseado pueden tener lugar varias consecuencias:

1. que el ion metálico no actúe como un *template* y así la reacción no ocurra o tenga lugar una reacción de polimerización
2. que se formen macrociclos de tamaño mayor al deseado si el ion metálico es demasiado grande para la cavidad
3. que se forme un macrociclo de tamaño menor al deseado si el ion metálico es demasiado pequeño para la cavidad
4. que el ion metálico actúe como *template*, pero el ligando sea sometido a cambios conformacionales para que se optimicen las distancias metal-ligando

Cuando al usar un ion metálico como *template* éste queda fuertemente unido al macrociclo se habla de una "síntesis *template* permanente". Si, por el contrario, después de la reacción de ciclación el ion metálico encuentra un ambiente desfavorable y no queda complejado dentro de la cavidad macrocíclica se dice que ha tenido lugar una "síntesis *template* transitoria".^[115, 126, 127]

Por último, conviene reseñar que no sólo la presencia de un ion metálico puede promover la formación del macrociclo de forma mayoritaria, sino que ésta puede deberse a otros factores como la presencia de enlaces de hidrógeno,^[128-130] enlaces nitrógeno-nitrógeno^[131] o nitrógeno-carbono^[132] intramoleculares que obliguen al precursor a adoptar una conformación determinada. Algunos autores hacen uso del concepto *template interno* para referirse a este hecho.

Un ejemplo de la actuación de un *template interno* lo tenemos en la síntesis del macrociclo mostrado en la **figura II.10** propuesto por Montaneri;^[128] el complejo intermedio da una idea de como puede ser el mecanismo de reacción, así como de la función del enlace de hidrógeno.

¹²⁶ M. Green, J. Smith, P. A. Tasker, *Inorg. Chim. Acta.*, **5**, 17 (1971).

¹²⁷ C. St. D. Balck, C. H. Bos, C. H. Vanderzalm, L. C. H. Wong, *Aust. J. Chem.*, **32**, 2303 (1979).

¹²⁸ R. Anunziata, F. Montaneri, S. Quici, M. T. Vitalli; *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 777 (1981).

¹²⁹ N. G. Lukyanenko, A. S. Reder, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 2533 (1988).

¹³⁰ I. Stibor, P. Holy, J. Zavada, J. Koudelka, J. Novak, J. Zajicek, M. Belohradsky, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1581 (1990).

¹³¹ R. W. Alder, R. B. Sessions, J. M. Mellor, M. F. Rawlins, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 747 (1977).

¹³² R. W. Alder, R. B. Sessions, *Tetrahedron Lett.*, **23**, 1121 (1982).

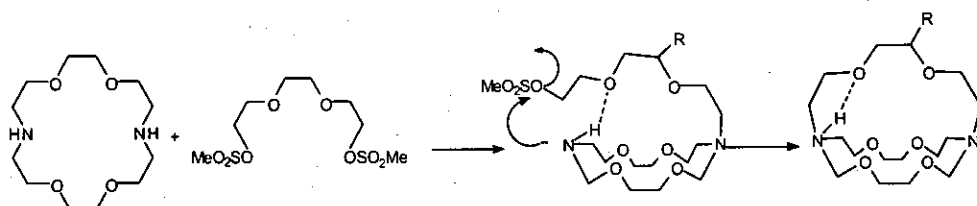


Figura II.10. Ejemplo ilustrativo del efecto *template* interno.

II.3.1.b. Síntesis de complejos con ligandos macrocíclicos

Existen diversos métodos para preparar complejos con ligandos macrocíclicos. Si el macrociclo se puede obtener por síntesis directa, éste suele aislarse previamente y posteriormente se procede a su complejación con el catión metálico deseado. Si es necesario recurrir al método *template* para la preparación del macrociclo, se puede utilizar como agente *template* el propio metal que se desea complejar. Si esto no fuese posible, se prepara el macrociclo empleando otro catión que tenga probada efectividad como agente *template* en la misma y, posteriormente, se realiza la correspondiente transmetalación o complejación del macrociclo libre, según el catión *template* permanezca enlazado al macrociclo o se haya extraído previamente.

En algunas ocasiones, aún cuando el macrociclo se pueda preparar por síntesis directa con un buen rendimiento, puede resultar más efectivo el preparar el complejo *vía* síntesis del macrociclo y complejación catiónica al tiempo, en lo que sería un proceso en una única etapa. En este caso no es estrictamente acertado hablar de síntesis *template* ya que el macrociclo puede prepararse por síntesis directa y es más conveniente referirse al mismo etiquetándolo como síntesis en un solo paso.

II.3.2. Factores que Influyen en la Formación de Complejos con Ligandos Macrocíclicos

La formación de complejos proviene de la interacción de, al menos, dos especies químicas. En la formación de estos hay que tener en cuenta tanto las características del receptor como las propiedades del substrato que se va a complejar. En el caso particular de la formación de complejos macrocíclicos se deben de tener en los siguientes factores relacionados con el receptor:

- el tamaño de la cavidad
- el número y la naturaleza de los átomos dadores
- la arquitectura macrocíclica.

Además de estos factores, hay que considerar otros, como las propiedades coordinantes del ion metálico o el efecto del medio de reacción y/o del contraión presente.

Teniendo en cuenta todos estos factores, que se describen en detalle a continuación, podremos llegar a diseñar ligandos adecuados y específicos para las propiedades coordinativas de un centro metálico determinado y regular así la selectividad de los mismos frente a diferentes cationes. Para un grupo de cationes con características coordinativas similares se puede observar un aumento brusco de la estabilidad de un complejo cuando un ligando es selectivo frente a uno de ellos. Este aumento de estabilidad suele estar relacionado con lo que se conoce como “*dislocación estructural*”, que consiste en un cambio brusco de la estructura del complejo al pasar de un centro metálico a otro. Este cambio estructural está directamente relacionado con el balance existente entre los requerimientos coordinativos del metal y la flexibilidad del ligando que culminan en un cambio brusco de la geometría de coordinación entre los complejos estudiados.^[133-138] La estabilidad de los

¹³³ L. F. Lindoy, *Prog. Macrocyclic Chem.*, **3**, 53 (1987).

complejos resultantes de la reacción de un mismo ligando con diferentes sales metálicas nos permite "cuantificar" la selectividad de un ligando frente a un metal.

a) Tamaño relativo de la cavidad macrocíclica y del ion metálico:

La dimensión de la cavidad macrocíclica es un parámetro extraordinariamente importante que puede llegar a justificar determinadas propiedades que presentan los complejos metálicos con receptores macrocíclicos. En particular, la relación de tamaños entre el catión metálico y la cavidad macrocíclica receptora es capaz de justificar por sí misma, por ejemplo, la secuencia de estabilidad de los complejos derivados del 18-corona-6 con Na^+ , K^+ , Ca^{2+} y NH_4^+ .^[139] De estos cationes, el K^+ es el que posee un mejor ajuste entre el tamaño de la cavidad del macrociclo y el tamaño del catión, hecho que se refleja en un mayor valor de la constante para este complejo. La relación de tamaños entre el catión metálico y la cavidad macrocíclica tiene importantes consecuencias de tipo estructural (**figura II.11.**):

1. Cuando el catión metálico presenta un tamaño idéntico o muy similar al de la cavidad macrocíclica, tiende a situarse en el centro de la cavidad con los átomos dadores en disposición planar o muy

¹³⁴ K. R. Adam, A. J. Leong, L. F. Lindoy, H. C. Lip, B. W. Skelton, A. H. White, *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 4645 (1983).

¹³⁵ K. R. Adam, K. P. Dancey, A. J. Leong, L. F. Lindoy, B. J. McCool, M. A. McPartlin, P. A. Tasker, *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 8471 (1988).

¹³⁶ K. R. Adam, C. W. G. Ansell, K. P. Dancey, L. A. Drummond, A. J. Leong, L. F. Lindoy, P. A. Tasker, *J. Chem. Soc. Commun.*, 1011 (1986).

¹³⁷ K. R. Adam, B. J. McCool, A. J. Leong, L. F. Lindoy, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 3435-3444 (1991).

¹³⁸ H. Adams, N. A. Bailey, D. E. Fenton, I. G. Ford, S. J. Kitchen, M. G. Williams, P. A. Tasker, A. Leong, L. F. Lindoy, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1665-1674 (1991).

¹³⁹ G. Gokel, "Monographs in Supramolecular Chemistry: Crown Ethers and Cryptands", Ed. J.F. Stoddart, University of Birmingham, U. K., p. 74 (1991).

ligeramente desplazados.^[140] De todas formas el catión permanece accesible desde ambos lados del macrociclo y su esfera de coordinación podría completarse con moléculas del disolvente o aniones presentes en la disolución.

2. Cuando el catión metálico posee un tamaño mayor al de la cavidad del macrociclo, se han observado diferentes posibilidades para la estabilización del complejo: i) que se formen complejos con una relación metal/ligando 1:1 en los que el catión metálico se sitúa por encima de la cavidad completando su índice de coordinación con moléculas de disolvente o, más comúnmente, con aniones.^[140, 141] ii) Que se formen complejos con una relación metal/ligando 1:2 en donde el catión metálico se coordina a dos moléculas de ligando dando lugar a estructuras tipo sándwich.^[140, 142, 143] iii) Que se formen complejos con relación 2:2 en los que el catión metálico dé lugar a estructuras binucleares, donde incluso diversos contraiones pueden llegar a actuar como puente entre ambos centros metálicos.
3. Por otra parte, cuando el tamaño del ion metálico es menor que el tamaño de la cavidad macrocíclica, y siempre que lo permita la flexibilidad del macrociclo, éste puede plegarse sobre el catión,^[144] quedando en algunos casos átomos dadores sin coordinar. También puede ocurrir, si el tamaño relativo del ion metálico y del catión lo permiten, que se formen complejos binucleares con dos o más cationes

¹⁴⁰ R. D. Rogers, A. H. Bond, *Inorg. Chim. Acta*, **192**, 162-171 (1992).

¹⁴¹ M. R. Turtell et al., *J. Chem. Soc. Perkin II*, 341 (1972).

¹⁴² P. D. Beer, H. Sikanyika, C. Blackburn, J. F. McAleer, M. G. B. Drew, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 3295 (1990).

¹⁴³ M. R. Turtell et al., *J. Chem. Soc. Perkin II*, 1812 (1972).

¹⁴⁴ R. Hilgenfeld et al., *Topics in Current Chem.*, **1**, 101 (1982).

metálicos en el interior de la cavidad macrocíclica.^[145] Finalmente es posible que el complejo formado desmetale con facilidad.

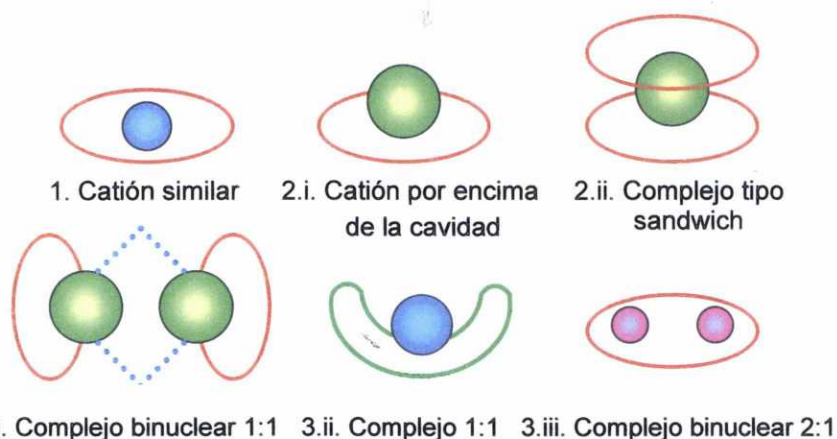


Figura.II.11. Distintas disposiciones en función de tamaños relativos de catión metálico y cavidad macrocíclica.

Pese a todo lo comentado, la estequiometría final del tándem substrato-receptor no depende únicamente de la relación de tamaños entre la cavidad macrocíclica y el catión metálico sino que también van a influir otros factores como pueden ser: las energías de estabilización de las conformaciones del macrociclo, la densidad electrónica del metal o la naturaleza del contraión.

b) Naturaleza y número de átomos dadores:

La selectividad de un ligando frente a diferentes cationes depende en gran medida de la naturaleza de los átomos dadores presentes en la estructura macrocíclica. Los átomos dadores más frecuentes son O, N, S y P. Según el concepto de ácidos y bases duros y blandos de Pearson,^[27] el oxígeno es una base dura y por lo tanto interaccionará preferentemente con iones de metales alcalinos y alcalinotérreos, que son ácidos duros. Así, si para un mismo anillo reemplazamos el O por el N, se produce una leve reducción de la constante de

¹⁴⁵ D. L. Hughes, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2374 (1975).

estabilidad de los complejos con los cationes duros, ya que el N es un dador de menor dureza. Finalmente, la inclusión de S y P, que son típicos centros blandos da lugar a una fuerte desestabilización de los complejos de cationes duros y una marcada preferencia por iones blandos como Ag^+ o Hg^{2+} . Otros factores, como la hibridación del átomo dador o el que forme parte de anillos aromáticos puede modificar sus propiedades dadoras. También es importante el número de átomos dadores que posee el macrociclo; a este respecto, se ha establecido que la mayor estabilidad de los correspondientes complejos se consigue cuando el número máximo de centros coordinativos del ligando están disponibles para reemplazar a todas las moléculas de disolvente complejadas con el catión metálico^[146]

c) Arquitectura macrocíclica:

La arquitectura del receptor macrocíclico es uno de los factores más influyentes en el tamaño y forma de la cavidad macrocíclica, pudiendo determinar la distribución en el espacio de los átomos dadores, al tiempo que puede dar lugar a barreras estéricas capaces de afectar a su selectividad y estabilidad.

Dentro de la arquitectura macropolicíclica se incluyen: la geometría, ordenamiento cíclico, número y disposición, orientación y distancia entre las subunidades enlazantes, dinámica interna (flexibilidad vs rigidez) de los sistemas policíclicos, naturaleza, número y flexibilidad de los puentes que unen las subunidades,... Cuando el receptor es flexible, el tamaño y forma de la cavidad vienen determinados por las interacciones entre el ion metálico y el anillo macrocíclico, de manera que este último puede distorsionarse para adaptarse a los requerimientos estéricos y electrónicos del metal. Teniendo en cuenta esto, los átomos con hibridación sp^3 aportan mayor flexibilidad y suelen adaptarse a varios tamaños al mismo tiempo mientras que átomos con hibridación sp^2 , aportan una mayor rigidez y selectividad a la estructura y,

¹⁴⁶ B. G. Cox, H. Schneider, "Coordination and Transport Properties of Macrocyclic Compounds in Solution", Elsevier, Amsterdam (1992).

además, pueden introducir una posible componente π al enlace metal-ligando. Así, cuando el ligando posee un esqueleto rígido la capacidad de adaptación del anillo macrocíclico al catión metálico se ve restringida y, en consecuencia, los valores para las distancias entre el metal y los átomos dadores se ven limitadas. Un ejemplo de esto lo constituyen los esferandos que poseen una estructura severamente forzada.

La rigidez de la cavidad influye en la selectividad del ligando. Cuando se produce un aumento de la rigidez, se aumenta la energía conformacional del sistema y, con ello, la estabilidad cinética de los complejos puesto que se reducen las posibles vías de disociación del ligando debido a que no serán posibles aquellas conformaciones que impliquen una deformación del receptor en el estado de transición en el que se intercambian moléculas de disolvente durante el proceso de solvatación/desolvatación.

Por otra parte, el centro de enlace debe tener, topológicamente, la forma del substrato que va a recibir y una óptima distribución de los átomos dadores. Cuando se produce el emparejamiento entre el ion central y la cavidad macrocíclica, el plegamiento del ligando genera un estado estructural y/o electrónico forzado alrededor del centro metálico, que puede mostrar asimismo una deformación de su esfera de coordinación. Incluso, se han descrito casos en los que el macrociclo estabiliza al metal en un estado de oxidación distinto al correspondiente en un ligando acíclico, compuestos binucleares en los que el diferente entorno modifica las propiedades de los iones metálicos y también compuestos mononucleares en los que el ligando rodea completamente al ion metálico aislándolo del medio e impidiendo la solvatación.^[7]

Como se ha comentado, en función del tamaño de la cavidad macrocíclica y del centro metálico, el ligando puede plegarse adquiriendo diferentes conformaciones con el fin de coordinar al metal a través de todos los dadores de su estructura con unas distancias M-L óptimas. El diseño de

ligandos selectivos haciendo uso de un perfecto “ajuste” entre el tamaño de la cavidad macrocíclica y el centro metálico ha sido en el pasado, y continúa siendo en la actualidad, el criterio de mayor peso. Sin embargo, utilizándolo como único criterio, a menudo no se obtiene el resultado deseado. Un ejemplo lo encontramos en los estudios de estabilidad realizados en la complejación de plomo(II) con tetra-azamacrociclos de diferentes tamaños, en los que se aprecia una mayor estabilidad con macrociclos de menor tamaño y una disminución progresiva de la misma a medida que se aumenta el tamaño de la cavidad.^[147] Para alcanzar una distancia óptima entre dadores y metal es necesario que los dadores se dispongan y orienten en el ligando de tal forma que al contactar con el centro metálico no se produzca una tensión excesiva en la estructura del complejo. Así pues, aunque el “ajuste” entre cavidad y centro metálico es necesario, no es condición suficiente y deben de considerarse otros factores estructurales como:

1. Topografía del centro metálico: Algunos cationes metálicos poseen direcciones de enlace preferentes, como los metales de transición, o la presencia de un par electrónico estereoquímicamente activo, como en el caso del plomo(II) y el bismuto(II). Las preferencias coordinativas de los cationes metálicos se traducen, en estos casos, en el diseño de ligandos con dadores en posiciones prefijadas o dotados de gran flexibilidad para adaptarse a los requerimientos del metal.
2. Orientación de los átomos dadores: La orientación correcta es un factor determinante a la hora de obtener una interacción máxima con el metal. A menudo, se supone que para alcanzar la máxima interacción basta con situar los dadores a la distancia idónea y satisfacer el número de coordinación del metal. Esto, que es cierto cuando el enlace es de carácter iónico (interacción electrostática),

¹⁴⁷ A. E. Martell, R. D. Hancock, “*Metal Complexes in Aqueous Solutions*”, Plenum Press, New York (1996).

deja de serlo cuando los enlaces son de carácter covalente. En ese caso, debe de existir un correcto alineamiento entre los orbitales de los dadores y los del metal para maximizar la interacción.

Para evaluar la orientación es adecuado el estudio de los ángulos de enlace (M-D-X) y de torsión o diedros (M-D-X-X), donde D es el átomo dador, X suele ser un átomo de carbono y M representa al substrato metálico. Colocando un vector apuntando en la dirección del par electrónico de los dadores de la estructura podremos visualizar su orientación relativa. El centro metálico interacciona con los dadores cuando se encuentra situado en la dirección de los vectores, resultando una interacción máxima cuando el metal se encuentra en el punto en el que intersecan todos los vectores. Estudios de Mecánica Molecular^[147] concluyen que en el caso de dadores nitrógeno sp^3 , el par electrónico apunta hacia el metal ofreciendo un ángulo de enlace M-N-C de $109,5^\circ$ y ángulo diedro de ± 60 o 180° para mantener una conformación alternada, mientras que los oxígenos de grupos éter la mayor interacción se produce cuando el oxígeno está en una conformación trigonal planar con ángulo de enlace M-O-C de $123,5^\circ$ y ángulo de torsión M-O-C-C de 0 y $\pm 120^\circ$ (figura II.12).

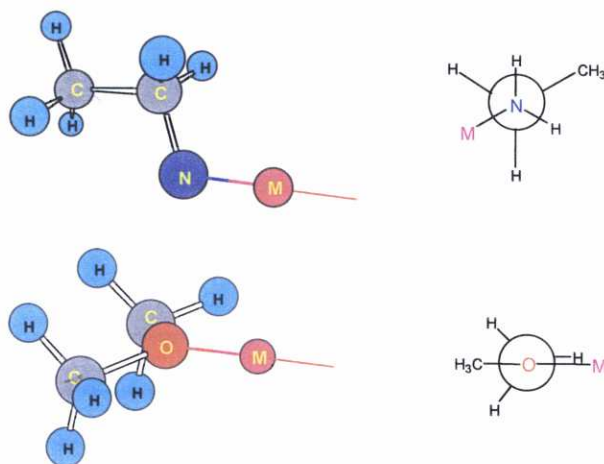


Figura.II.12. Orientación de dadores nitrógeno sp^3 y oxígeno éter en interacción máxima con un centro metálico.

En el caso de anillos quelatos de cinco o seis miembros se puede observar que los vectores no intersecan a ninguna distancia del ligando siendo la divergencia más acusada en el caso de quelatos con dadores oxígeno éter (figura II.13).

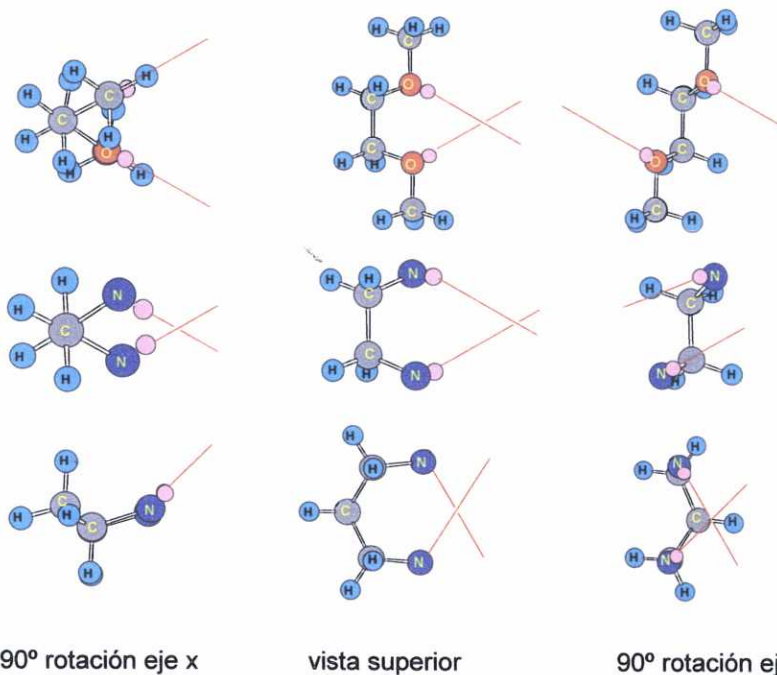


Figura.II.13. Orientación de dadores nitrógeno sp^3 y oxígeno éter en anillos quelatos de cinco y seis miembros.

Para que los vectores converjan a través de la rotación de enlaces es necesaria la distorsión de la estructura del ligando llegando a una situación de compromiso entre los requerimientos del centro metálico y la tensión estructural que alcanza el ligando. Así, rotaciones en los ángulos de enlace de 10-15° para quelatos amina y 45-50° para quelatos éter permiten maximizar la interacción con el centro metálico durante la complejación.^[147] Así por ejemplo, en un éter corona las zonas de convergencia de los vectores se encuentran por encima y por debajo del plano del anillo, y ninguno de estos vectores está orientado hacia el centro de la cavidad. Con la coordinación a un

centro metálico el ligando orienta sus dadores desplazando los puntos de intersección sobre el eje central de la cavidad (**figura II.14**). Cuanto menor sea la tensión estructural que soporta el ligando una vez que coordina al centro metálico más favorable será la reacción de complejación.

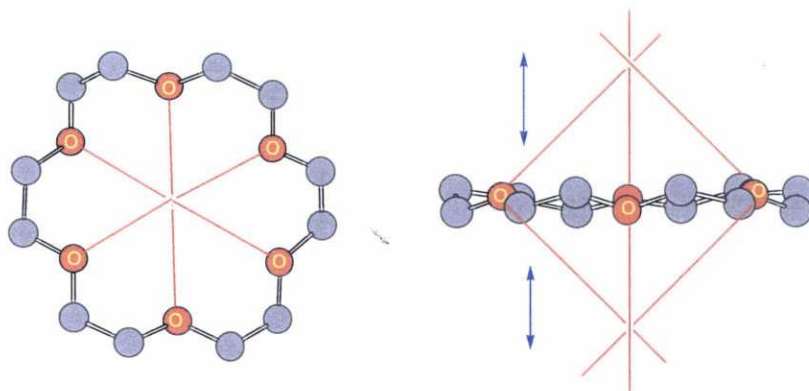


Figura.II.14. Orientación de dadores oxígeno éter en conformero D_{3d} del macrociclo 18-corona-6.

Finalmente debemos indicar que las propiedades de las subunidades enlazantes empleadas en la síntesis del receptor macrocíclico también se deben tener en cuenta al estudiar la arquitectura macrocíclica. Así, su naturaleza y geometría, así como la posible presencia de átomos dadores adicionales determinará la geometría de la esfera de coordinación, la topo-selectividad, el número de centros coordinantes y su posición relativa.

d) Efecto del medio y del contraión:

Las constantes de estabilidad de los complejos macrocíclicos varían apreciablemente con el medio debido a que se pueden producir reacciones de desplazamiento de ligandos que forman parte de la esfera de coordinación del metal por moléculas del disolvente u otros iones presentes en la disolución. Entre los efectos inducidos por el disolvente, se encuentran los derivados de su polaridad, de sus propiedades ácido-base de Lewis, su capacidad para formar

enlaces de hidrógeno y si es prótico o no. Con respecto a la polaridad del disolvente, ésta puede llegar a afectar a la capacidad coordinativa de un ligando macrocíclico; un ejemplo típico lo constituyen los éteres corona, macrociclos que poseen dadores oxígeno, con un carácter hidrofílico, unidos por cadenas etilénicas de marcado carácter lipofílico. El equilibrio entre este carácter lipofílico e hidrofílico es el que justifica la solubilidad en ambos medios de los éteres corona y sus derivados. Esta solubilidad se puede explicar a través de las distintas conformaciones que adoptan los éteres corona en función del medio (**figura II.15**). En un medio hidrofílico, los átomos de oxígeno orientan parte de sus pares electrónicos hacia afuera, adoptando una conformación C_i y dando lugar a la formación de un núcleo lipofílico carbonado en el interior del anillo. En un medio lipofílico, sin embargo, si las polaridades se invierten, los átomos de oxígeno se orientan hacia el interior de la cavidad, conformación D_{3d} , formándose una cavidad hidrofílica rica en electrones en la que se pueden incorporar los cationes metálicos con mayor facilidad.

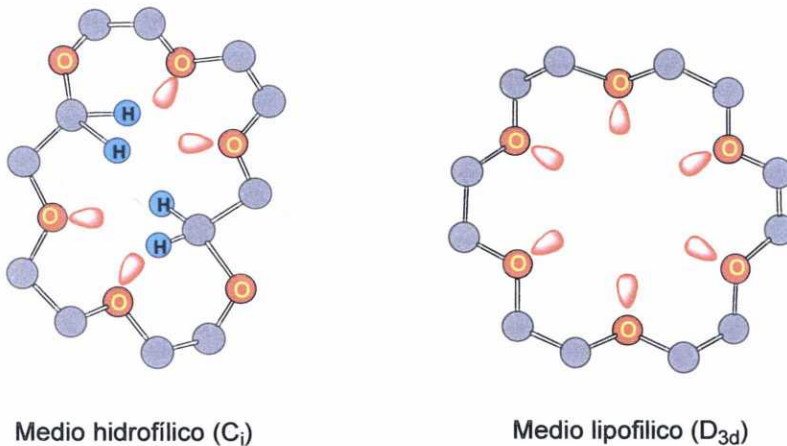


Figura II.15. Solubilidad de éter corona en disolvente hidrofílico y en disolvente lipofílico.

Por su parte, durante la reacción de formación de un complejo, tanto el ligando como el disolvente compiten por unirse al ion metálico. Un catión pequeño con elevada densidad de carga atrae al ligando pero también a las moléculas de disolventes polares por lo que en un medio polar estará fuertemente solvatado y el ligando deberá competir con las moléculas de disolvente. La situación contraria, se da en cationes grandes de baja densidad de carga. Una medida conveniente de la capacidad de los disolventes para solvatar a un catión es el número dador de Gutmann (D_N). Este es un parámetro empírico que mide la tendencia a donar pares de electrones de las moléculas de disolvente y se define como la entalpía negativa de formación del aducto entre una molécula de disolvente y un ácido de Lewis de referencia, $SbCl_5$, en 1,2-dicloroetano como disolvente. En disolventes polares y para iones monovalentes, donde la formación de pares iónicos es despreciable, las energías libres de solvatación muestran una dependencia prácticamente lineal con el D_N . Así, en la formación de los complejos de dibenzo-18-corona-6 con Na^+ y K^+ en distintos disolventes polares apróticos se encuentra una disminución de las constantes de estabilidad a medida que se incrementa el D_N (debido a la competencia entre el ligando y las moléculas de disolvente por el ion metálico). Cuando el catión es mayor esta variación no es tan evidente, mientras que en el caso de disolventes polares próticos, y en especial el agua, la formación de enlaces de hidrógeno juega un papel muy importante.

Cuando se estudian los factores que influyen en la complejación con receptores macrocíclicos, se deben de tener también muy presentes las características del anión presente en el medio, ya que su capacidad coordinativa pueden influir en la formación del complejo. Así, si el contraión tiene propiedades fuertemente quelatantes, el catión metálico puede variar su posición pudiendo ser empujado hacia fuera de la cavidad debido a su fuerte interacción con el anión. En otros casos, puede formarse una molécula tipo sándwich, una distorsión del ligando o incluso el anión podría llegar a promover la formación de complejos binucleares. Por otro lado, se ha

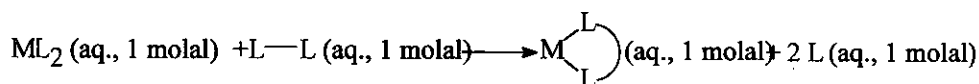
observado que pueden tener lugar reacciones de disociación catalizadas por aniones, especialmente para cationes metálicos con cargas altas (M^{2+} y M^{3+}) y para reacciones en disolventes de baja polaridad. Por ejemplo, se ha observado que la formación de complejos de metales alcalinotérreos con diazaéteres corona en metanol están catalizadas por la presencia de iones nitrato, mientras que las constantes de velocidad son independientes de la concentración de iones perclorato.

II.3.3. Efecto Quelato, Efecto Macroclíclico y Efecto Criptato

Un catión metálico rodeado por un mismo número de átomos dadores experimenta un gran incremento en la estabilidad según el siguiente orden de estructura de ligandos:

L monodentados < L acíclicos quelato < L monocíclicos < L policíclicos

El incremento de la estabilidad puede justificarse respectivamente para los sucesivos pares de tipos de ligandos en términos de los llamados: efecto quelato, efecto macroclíclico y efecto criptato. Así, el **efecto quelato** se puede definir como la estabilización adicional que se produce en la complejación de un ion metálico por un ligando polidentado acíclico con respecto a la complejación del mismo metal con los correspondientes ligandos monodentados, manteniendo las mismas condiciones:



Por su parte, el término **efecto macroclíclico**, introducido por Cabbiness y Margerum^[148] en 1969, se refiere a la estabilización adicional observada (termodinámica y/o cinética) cuando se forma un complejo con un ligando macroclíclico con respecto a la formación de un complejo metálico análogo

¹⁴⁸D. K. Cabbiness, D. W. Margerum, *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 6540 (1969).

cuando el ligando es de cadena abierta, teniendo en cuenta el número de anillos quelato formados. El efecto macrocíclico termodinámico se aprecia en los valores de las constantes de estabilidad de los complejos del ion K^+ con el macrociclo 18-corona-6 (1) y con el ligando acíclico (2) de la **figura II.16**, calculados en metanol anhidro, que presentan valores de $1,2 \cdot 10^6$ ($\log \beta = 6,08$) y 200 ($\log \beta = 2,3$), respectivamente.

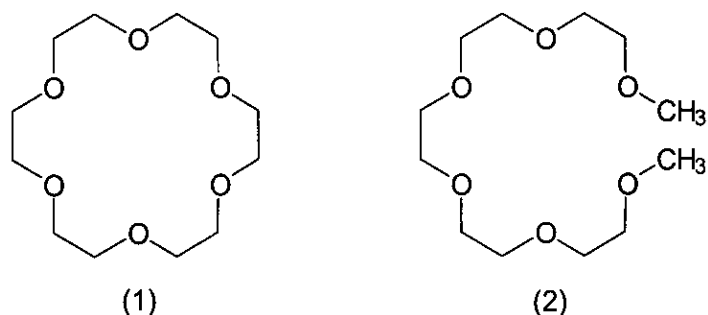


Figura II.16. Ligandos ilustrativos en la explicación del efecto macrocíclico.

Por extensión, se define **el efecto criptato** como la estabilidad adicional de un complejo con un ligando macropolicíclico cuando se compara a la de otro complejo teniendo dos macromonociclos sin conexiones entre sí y similares a los presentes en el criptando y se manifiesta por aspectos como: un menor grado de solvatación de los complejos cíclicos, una alta estabilidad de los complejos formados debido a la gran dificultad para disociar el catión cuando este se ajusta perfectamente a la cavidad, una alta repulsión electrostática entre los pares solitarios de los átomos dadores a causa de la mutua proximidad que se alivia con la coordinación o el hecho de que el catión complejado esté fuertemente apantallado del entorno. Este efecto puede ilustrarse comparando las constantes de formación de los complejos con los ligandos (3) y (4) mostrados en la **figura II.17** con el ion K^+ . El logaritmo de la constante de formación del complejo con el criptando-[2.2.2] (4) en metanol

al 95 % es $\log \beta = 9,75$. Sin embargo, para el análogo de cabeza abierta (3) en las mismas condiciones vale $\log \beta = 4,80$.

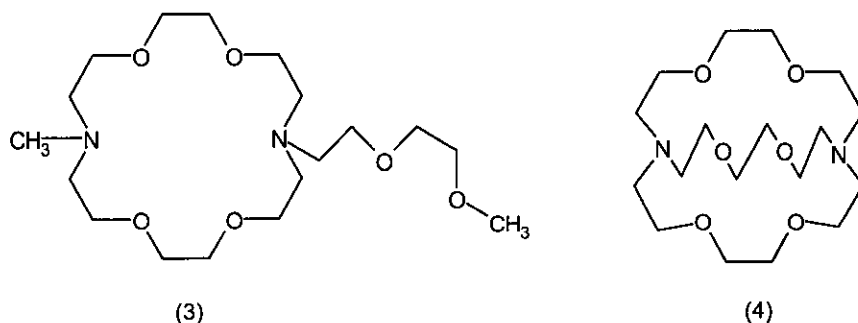


Figura II.17. Ligandos ilustrativos en la explicación del efecto criptato.

Teniendo en cuenta ambos factores termodinámicos, entrópico y entálpico, se puede considerar que el efecto quelato es un efecto fundamentalmente entrópico.

En los otros dos efectos (macrocíclico y criptato), sin embargo, ya no es tan evidente el peso de uno de los factores sobre el otro y es necesario considerar ambas contribuciones a la estabilidad del complejo. Así, en el efecto macrocíclico, la estabilidad termodinámica adicional se ha asignado, en ciertas ocasiones, al factor entrópico,^[149] considerando que el aumento del desorden producido en el sistema tras la coordinación, al desplazar las moléculas de disolvente, es el responsable del aumento de la constante de estabilidad. Sin embargo, en otras ocasiones es el término entálpico^[150](ΔH) el que se considera el responsable del efecto macrocíclico y se ha encontrado que, para algunos compuestos, a medida que la interacción entre el ligando y el ion metálico aumenta, el disolvente también se ordena. Por tanto el aumento en ΔH se compensa en parte por la disminución de ΔS , con lo que la

¹⁴⁹ M. Kodama, E. Kimura, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2341 (1976).

¹⁵⁰ F. P. Hinz, D. W. Margerum, *Inorg. Chem.*, 13, 2941 (1974).

estabilidad del complejo no aumenta sustancialmente. Esto es lo que se denomina compensación entalpía-entropía.^[151]

Finalmente debemos indicar que, tanto en complejos con ligandos macromonocíclicos, como en criptatos, se ha encontrado que las cinéticas de disociación son muy lentas lo que permite hablar también de una estabilidad cinética ligada a ambos efectos, macrocíclico y criptato.

¹⁵¹ G. Goekel, "*Crown Ethers and Cryptands*", The Royal Soc. Chem. (1991).

II.4. MACROCICLOS TIPO ÉTER LARIAT Y MACROBICICLOS LATERALES

Acabamos de ver que los ligandos macrocíclicos presentan una gran variedad estructural. El estudio de todos los tipos de ligandos presentados en el apartado anterior excede del objeto de la presente memoria, por ello procederemos a describir únicamente las características de los diferentes tipos de macrociclos con los que hemos trabajado en la presente Tesis Doctoral:

- Éteres *Lariat*.
- *Macrobiciclos Laterales*.

II.4.1. Macrociclos Tipo Éter *Lariat*

Los éteres *lariat* son macrociclos derivados de los éteres corona, en los que se incorporan cadenas laterales flexibles que contienen átomos dadores que suponen potenciales posiciones de coordinación adicionales. Los primeros macrociclos de este tipo fueron sintetizados por Schultz, Dirhong y Gokel^[151] en 1982 cuando buscaban portadores que permitiesen una mayor efectividad en el transporte de determinados cationes a través de membranas. Basándose en el hecho de que el proceso de complejación de estos compuestos (cuando los brazos laterales que contienen a los átomos dadores envuelven al catión) recuerda al acto por el cual los ganaderos del antiguo oeste americano atrapaban al ganado, sugirieron el término *lariat* (“lazo”) para referirse a ellos.

Estructuralmente, los éteres *lariat* se pueden estudiar tanto como pertenecientes al grupo de los coronandos cíclicos como al de los ligandos de cadena abierta, en el caso de que la coordinación del metal se produzca a través de los átomos dadores de las cadenas colgantes. Desde el punto de vista coordinativo, poseen una gran capacidad encapsulante merced a los grupos

dadores existentes en sus brazos que pueden participar en la complejación ocupando posiciones de coordinación en el entorno del ion metálico. Están dotados de cierta flexibilidad, lo que les permite adaptar su estructura a los requerimientos estéricos y electrónicos del ion central. Esto es lo que les diferencia principalmente tanto de los criptandos como de los éteres corona: los primeros disponen de la estructura tridimensional necesaria para dar lugar a complejos estables pero carecen de flexibilidad, mientras que los segundos son aceptablemente flexibles pero carentes de la capacidad de envolver al catión.

Los éteres *lariat* pueden clasificarse, bien en función del átomo que actúe como pivote, o bien en función del número de brazos que posea la estructura. De este modo, en función del número de brazos laterales que posea la estructura, pueden existir éteres mono-, bi-, tri- y en general polibraquiales, mientras que en función del tipo de átomo que actúe como pivote podrán establecerse dos grupos básicos de éteres *lariat*: por una parte aquellos en los que el átomo que actúa como pivote es el carbono y, por otra, aquellos en los que el pivote es el nitrógeno. Se muestran algunos ejemplos de éteres *lariat* en la **figura II.18**.

Desde el punto de vista de sus características coordinantes, se observa que la incorporación de las cadenas laterales hace que los éteres *lariat* coordinen a los cationes con mayor rapidez que los éteres corona precursores. Un posible mecanismo de complejación, se muestra en la **figura II.19**. En un primer paso el catión sería complejado inicialmente por el anillo macrocíclico. Aunque las colisiones con los grupos dadores de las cadenas colgantes también se podrían producir, el hecho de que exista un mayor número de dadores preorganizados en el anillo sugiere que las colisiones con el mismo resultarían más efectivas. Ya en un segundo paso, se produciría un cambio

conformacional y la desolvatación de la cadena colgante que se aproximaría a la esfera de coordinación del centro metálico coordinándolo.^[152 - 154]

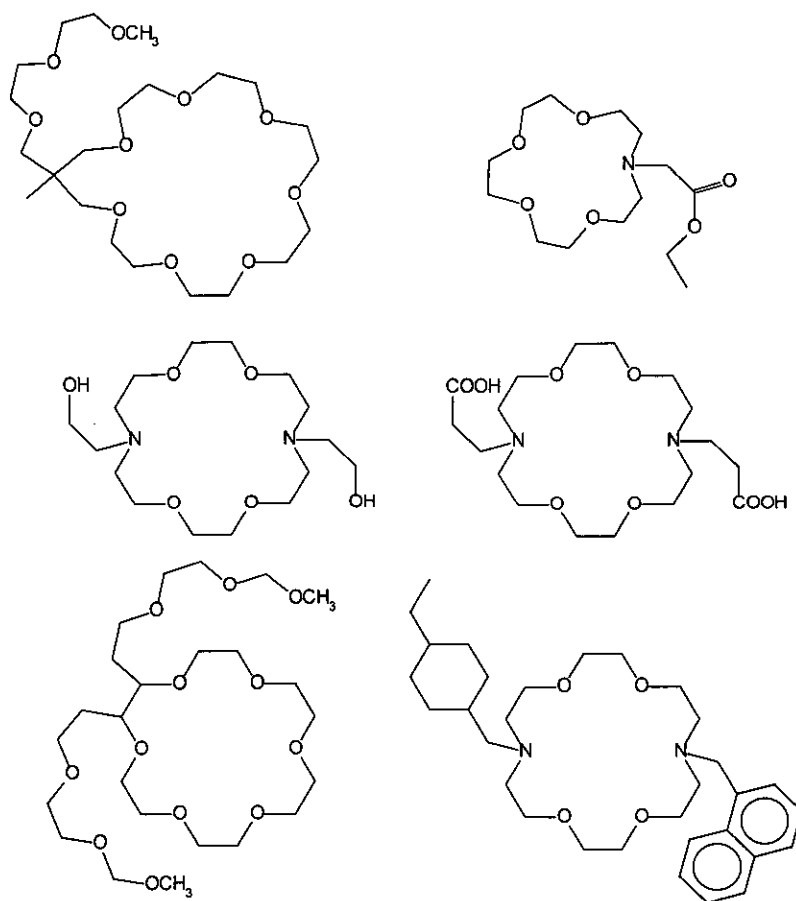


Figura II.18. Ejemplos de éteres *lariat*.

¹⁵² G. W. Gokel, O. F. Schall, *Compr. Supramol. Chem.*, **1**, p.97-152 (1996).

¹⁵³ L. Echegoyen, G. W. Gokel, M. S. Kim, E. M. Eyring, S. Petrucci, *J. Phys. Chem.*, **3854** (1987).

¹⁵⁴ G. W. Gokel, L. Echegoyen, M. S. Kim, E. M. Eyring, S. Petrucci, *Biophys. Chem.*, **26**, 225 (1987).

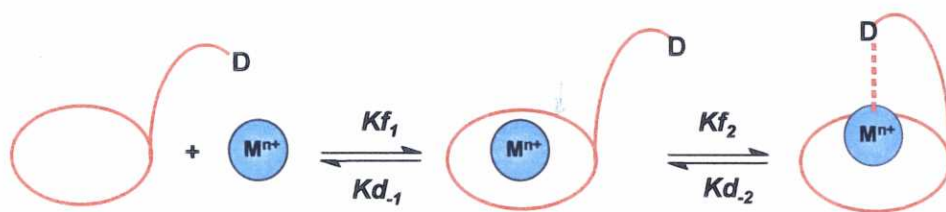


Figura.II.19. Esquema de complejación de los éteres *lariat*

Por su parte, y desde el punto de vista conformacional, los éteres *lariat* bibraquiales pueden adoptar dos tipos de conformaciones: *sin* (en la que los brazos se disponen hacia el mismo lado) y *anti* (en la que los brazos se disponen hacia lados opuestos). (figura II.20). En su forma complejada, se ha observado una mayor tendencia hacia las conformaciones *anti* cuando el metal se encuentra en el interior del hueco, mientras que las conformaciones *sin* suelen presentarse preferentemente cuando el metal sale fuera de él debido a su mayor tamaño, si bien puede darse la situación en la que, por repulsiones estéricas, las dos cadenas no puedan enfrentarse y una no coordine o se vea forzada a hacerlo en disposición *anti*.

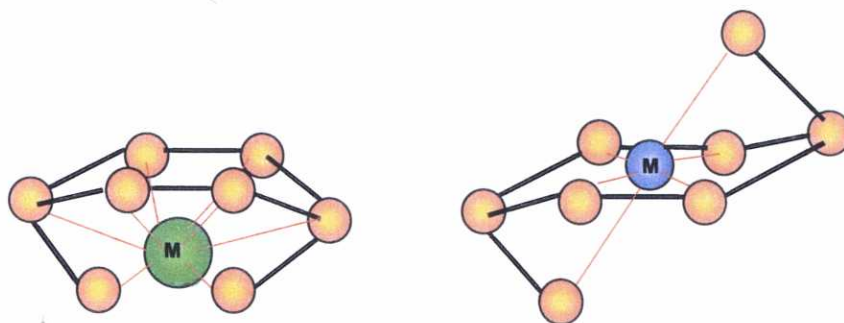


Figura II.20. Conformación *sin* (izquierda) y conformación *anti* (derecha).

II.4.1.a. Factores que afectan a la estabilidad de los complejos con macrociclos tipo éter *lariat*

La estabilidad de los complejos con éteres *lariat* se ve afectada por un mayor número de factores que los que afectan a los complejos de criptandos o de éteres corona debido a los grandes cambios conformacionales que puede sufrir el ligando (dada la elevada flexibilidad que presentan los brazos laterales colgantes y el macrociclo). Entre los factores que más influyen en la estabilidad de los complejos con ligandos de este tipo se pueden destacar los siguientes:

1. Naturaleza del macromonociclo. La elección del mismo se debe realizar atendiendo al tamaño de la cavidad, número y tipo de los dadores presentes en su estructura. Muchos de ellos son comerciales o de fácil preparación. Con respecto a las subunidades presentes en el macrociclo, se ha observado que la subunidad $(-O-CH_2-CH_2-O-)$ puede adoptar una conformación *gauche* con un coste energético menor que en el caso del butano debido a que los impedimentos estéricos existentes entre dos átomos de oxígeno son considerablemente menores que entre dos grupos metilo. Cuando aumenta el número de grupos metilénicos entre oxígenos, $(-O-(CH_2)_n-O-)$, $n \geq 3$, aparecen interacciones conformacionales desfavorables, mientras que la subunidad que contiene sólo a uno de dichos grupos, $(-O-CH_2-O-)$, es hidrolíticamente inestable.
2. Longitud de la cadena colgante. Para lograr una máxima interacción se debe elegir el tamaño adecuado de la cadena colgante que debe permitir la coordinación del centro metálico y su encapsulación selectiva. Modelos moleculares de Corey-Pauling-Koltun (CPK) sugieren que cuando la cadena lateral posee como pivote a un átomo de nitrógeno la estabilidad del complejo sería mayor cuando la

distancia entre los dadores es de tres carbonos. La longitud de la cadena determinará el tamaño del anillo quelato formado y por tanto la estabilidad del complejo.

3. *Número de átomos dadores y su disposición.* En la figura II.21, donde se muestran estas distintas estructuras para complejos que poseen seis átomos de oxígeno y un átomo de nitrógeno (cada ligando contiene un mínimo de seis átomos dadores que aparentemente se requieren para la complejación 1:1), se puede apreciar como la topología del éter *lariat* (esto es, la distribución de un mismo número de átomos dadores a lo largo del mismo) tiene un efecto muy importante sobre las estructuras de sus complejos. Este efecto se extiende también a sus estabilidades a la vista de los diferentes valores de sus constantes de estabilidad. En las estructuras (b) y (c) parece obligada la presencia del anión a fin de completar la esfera de coordinación del metal.

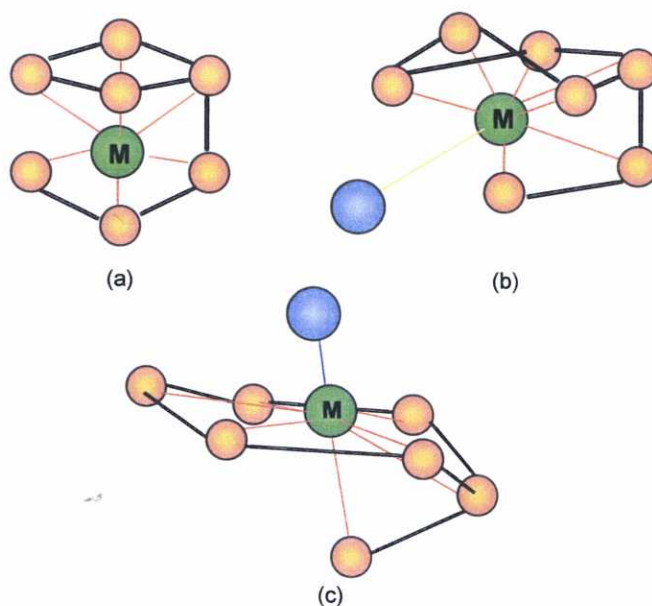


Figura.II.21. Diferentes disposiciones estructurales para un mismo número de átomos dadores.

4. Naturaleza de los átomos dadores que forman parte del brazo colgante. En general, se puede establecer que aquellos grupos que se solvatan con facilidad son menos efectivos en la complejación que los grupos que se solvatan débilmente. Los dadores más comunes incorporados en las cadenas laterales contienen oxígeno, nitrógeno y azufre (éste último en menor medida), los cuales pueden estar en una amplia variedad de subestructuras heterocíclicas. Así, por ejemplo, para aumentar la rigidez de una cadena colgante es frecuente la introducción de fragmentos aromáticos en la misma.
5. Naturaleza del átomo pivote. Cuando el átomo pivote es nitrógeno, el éter *ariat* presenta mejores condiciones para enlazarse al catión metálico que cuando es un átomo de carbono el que actúa como tal. Esto se debe a que la fortaleza del enlace de los dadores de la cadena colgante en el caso del primero es mucho mayor que en el caso del segundo. Además, el átomo de nitrógeno otorga mayor flexibilidad a los éteres *ariat* que lo contienen en su estructura,^[155] permitiendo que se acomoden mejor a las exigencias estructurales del catión. Esta flexibilidad también afecta a la conformación del ligando durante la coordinación y consecuentemente al número total de átomos dadores implicados en la misma. Estructuralmente, en el caso del carbono hay que tener en cuenta la formación de estereoisómeros, situación no relevante en ligandos monobraquiales pero que condiciona decisivamente la conformación de los ligandos polibraquiales. Asimismo, debe de tenerse en cuenta la capacidad coordinativa del nitrógeno pivote gracias a su carácter dador y su basicidad, propiedades que no presenta el átomo carbono pivote. En referencia a esto último hay que mencionar que el nitrógeno es susceptible de protonarse en medio acuoso a un pH mayor que el oxígeno, lo cual

¹⁵⁵ A. Kaifer, H. Dupont Durst, L. Echegoyen, D. M. Dishong, R. E. Schultz, G. W. Gokel, *J. Org. Chem.*, **47**, 3197-3198, (1982).

restringe su capacidad coordinativa e impide su inversión, fijando la orientación de la cadena lateral tal como sucede en el caso de éteres *lariat* con átomos de carbono actuando como pivote.

6. Número de cadenas colgantes. En general, se puede establecer que los éteres *lariat* bibraquiales ("BiBLE") presentan una mayor facilidad para complejar cationes metálicos que los éteres *lariat* monobraquiales. Ahora bien, para el caso de los metales de transición, un aumento excesivo en el número de cadenas colgantes puede disminuir la capacidad de complejación,^[156, 157] ya que se produce un aumento del impedimento estérico sin que el aumento del número de brazos suponga la formación de más enlaces metal-ligando.

II.4.1.b. Aplicaciones de los éteres *lariat*

Como ya se ha mencionado, los primeros macrociclos de este tipo fueron sintetizados en 1982 buscando portadores que permitiesen una mayor efectividad en el transporte de determinados cationes a través de membranas. El problema fundamental en el diseño de estos transportadores radica en conseguir diferentes propiedades en cada una de las tres regiones químicas (fase fuente, membrana lipídica interior, fase receptora) puestas en contacto por el ionóforo. En la fase fuente es necesaria una interacción fuerte con el catión y una alta velocidad de complejación. Si lo expresamos a través de un equilibrio químico:

$$K_E = k_{\text{complej}} / k_{\text{descomplej}} = k_1 / k_{-1}$$

K_E y k_1 deben de ser elevadas. La situación contraria debe de producirse en la fase receptora, en la que K_E debe de ser baja y k_{-1} elevada. La obtención de

¹⁵⁶ T. A. Kaden, *Top. Curr. Chem*, **121**, 1571 (1984).

¹⁵⁷ J. P. Dix, F. Vögtle, *Chem. Ber.*, **114**, 638 (1981).

ligandos que cumplan estos requisitos y mantengan un sistema dinámico no es sencilla. La elección de los criptandos para este fin tiene el inconveniente de la elevada estabilidad de los complejos resultantes con bajas velocidades de descomplejación. Los coronandos son sistemas dinámicos pero la baja estabilidad y la ausencia de estructura tridimensional para envolver efectivamente al catión son sus principales desventajas. Una solución de compromiso entre las dos elecciones anteriores son los éteres *lariat*. En ellos la presencia de dadores adicionales en las cadenas laterales aumenta la estabilidad de los complejos, y la flexibilidad de su estructura los convierte en candidatos ideales *a priori*. Para regular los mecanismos complejación-decomplejación existen diferentes técnicas que se utilizan como “interruptor”, entre ellas: el uso de gradientes de pH, que permite protonar los nitrógenos dadores en la fase receptora, disminuyendo su capacidad coordinativa y aumentando las velocidades de liberación del metal;^[158-161] otra alternativa es el “interruptor redox”, un grupo dador que correctamente situado en la cadena colgante interaccionando con el centro metálico es susceptible de ser oxidado (más positivo, interacción débil, decomplejación) o reducido (más negativo, interacción fuerte, complejación).^[162-164]

Otras aplicaciones de interés son el uso de éteres *lariat* con cadenas hidrofóbicas para formar agregados o vesículas que actuarían como

¹⁵⁸ S. Shinkai, H. Kinda, T. Sone, O. Manabe, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 125 (1982).

¹⁵⁹ S. Shinkai, H. Kinda, Y. Araragi, O. Manabe, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **56**, 559 (1983).

¹⁶⁰ R. A. Bartsch, J. S. Kim, U. Olsher, D. W. Purkiss, V. Ramesh, N. K. Dalley, T. Hayashita, *Pure Appl. Chem.*, **65**, 399 (1993).

¹⁶¹ R. A. Bartsch, T. Hayashita, J. H. Lee, J. S. Kim, M. G. Hankins, *Supramol. Chem.*, **1**, 305 (1993).

¹⁶² A. Kaifer, L. Echegoyen, D. A. Gustowski, D. M. Goli, G. W. Gokel, *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 7168 (1983).

¹⁶³ D. A. Gustowski, L. Echegoyen, D. M. Goli, A. Kaifer, R. A. Schultz, G. W. Gokel, *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 1633 (1984).

¹⁶⁴ A. Kaifer, D. A. Gustowski, L. Echegoyen, V. J. Gatto, R. A. Schultz, T.P. Cleary, C. R. Morgan, A. M. Ríos, G. W. Gokel, *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 1958 (1985).

transportadores lipofílicos,^[165] formación de canales para “conducir” cationes a través de membranas (figura II.22).^[166 - 168]

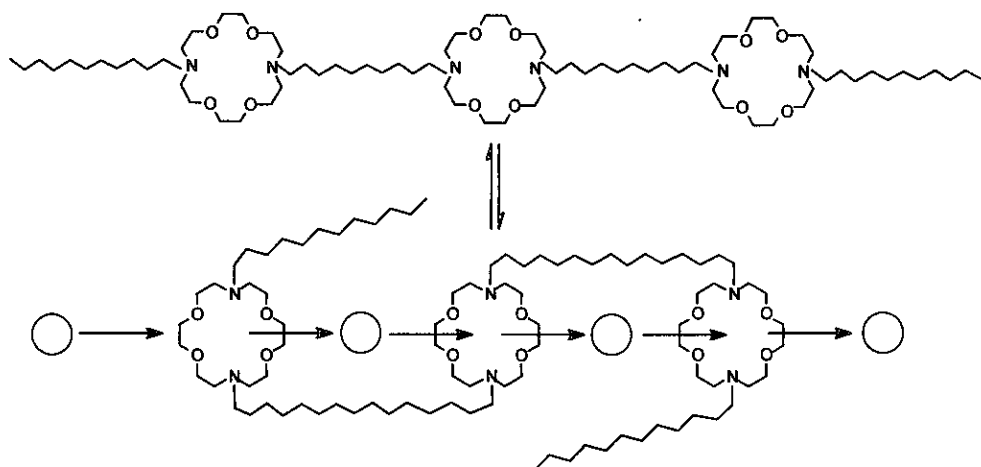


Figura II.22. Compuestos sintéticos con utilidad como canales catiónicos.

En la actualidad se ha producido un incremento del interés hacia el desarrollo de éteres *lariat* cromóforos con aplicaciones como sensores de cationes. Diferencias de color asociadas a transiciones de transferencia de carga en el grupo cromóforo o variaciones de potencial de reducción asociados a la complejación de diferentes especies son utilizadas para la detección de los diferentes cationes presentes en el medio.

¹⁶⁵ L. E. Echegoyen, J. C. Hernández, A. Kaifer, G. W. Gokel, L. Echegoyen, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 836 (1988).

¹⁶⁶ T. M. Fyles, T. D James, K. C. Kane, *J. Am. Chem. Soc.*, 115, 12315 (1993).

¹⁶⁷ A. Nakano, Q. Xie, J. V. Mallen, L. Echegoyen, G. W. Gokel, *J. Am. Chem. Soc.*, 112, 1287 (1990).

¹⁶⁸ O. Murillo, S. Watanabe, A. Nakano, G. W. Gokel, *J. Am. Chem. Soc.*, 117, 7665 (1995).

II.4.2. Macrobiciclos Laterales

Estructuralmente, los macrobiciclos laterales pueden describirse como la entidad resultante de la unión de una unidad quelatante a un macromonociclo, de forma que dos de las cadenas sean iguales y distintas a la tercera. La mayor parte de los macrobiciclos laterales descritos en la bibliografía derivan de azacoronandos y, en este caso, presentan (al igual que los macrobiciclos axiales con pivotes de la misma naturaleza) una forma particular de isomería. Así, el par solitario del nitrógeno pivote puede estar dirigido hacia el interior de la cavidad o hacia fuera dando lugar a tres formas isoméricas: *exo-exo*, *exo-endo* y *endo-endo* (figura II.23).

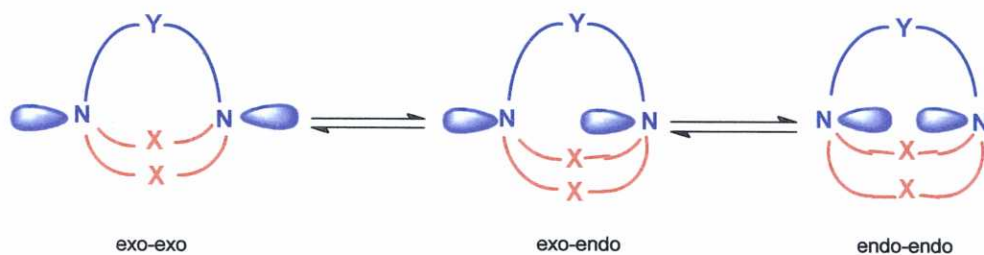


Figura II.23. Conformaciones *endo* y *exo*.

Los primeros macrobiciclos laterales que se prepararon poseían una cadena que contenía una unidad quelatante relativamente corta con^[169] o sin grupos amida.^[170] Estos macrobiciclos muestran una elevada selectividad por los cationes de metales alcalinos y alcalinotérreos en agua. Algunos ejemplos de estos macrobiciclos se representan en la **figura II.24**:

¹⁶⁹ W. Wehner, F. Vögtle, *Tetrahedron Lett.*, 2603 (1976).

¹⁷⁰ a) J.-M. Lehn, J.-P. Sauvage, *Struct. Bonding*, **16**, 1 (1973); b) J.-M. Lehn, J.-P. Sauvage, *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 6700 (1975).

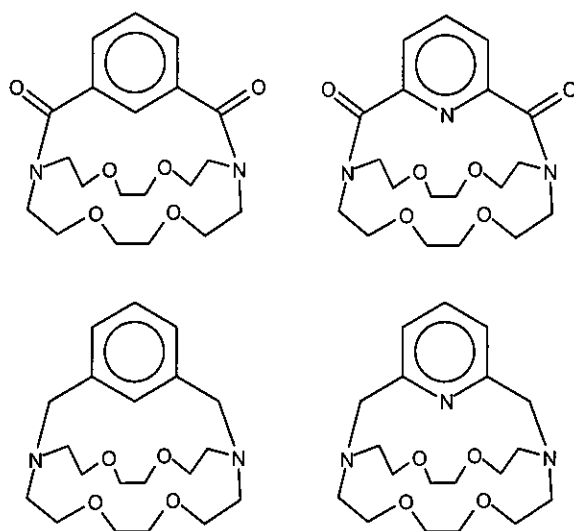


Figura II.24.

La selectividad de los macrobicyclos laterales puede variar en función de la naturaleza y longitud de la unidad quelatante. Variando la longitud de esta unidad quelatante y manteniendo el resto de los parámetros constantes, se pueden generar familias de compuestos (figura II.25).^[171]

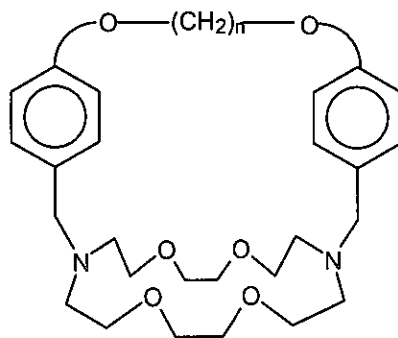


Figura II.25.

¹⁷¹ a) N. Wester, F. Vögtle, *J. Chem. Res. (S)*, 400 (1978); b) *J. Chem. Res (M)*, 4856 (1978).

Manteniendo el tamaño de la cavidad, pero modificando el tamaño y lipoficidad o cambiando el número de centros coordinantes se puede controlar la complejación selectiva de M^+/M^{2+} para cationes alcalinos vs. alcalinotérreos. También se puede ver afectada significativamente la selectividad reemplazando átomos de oxígeno por átomos de nitrógeno o azufre en el coronando, ya que la unión con metales de transición se ve favorecida por átomos de nitrógeno y azufre. Así, por ejemplo, macrobiciclos del tipo poliaminas incorporan fácilmente metales de transición dentro de la cavidad molecular, imponiéndoles geometrías de coordinación inusuales y modificando sus propiedades espectrales, redox y magnéticas llegando a estabilizarse estados de oxidación poco comunes.^[172]

Se han sintetizado macrobiciclos laterales que pueden encapsular a varios iones metálicos al mismo tiempo. En este tipo de complejos resultan interesantes las interacciones catión-catión (**figura II.26a**) y la inclusión de substratos (si la separación entre los cationes es la apropiada) para originar los compuestos tipo *cascada* (**figura II.26b**).

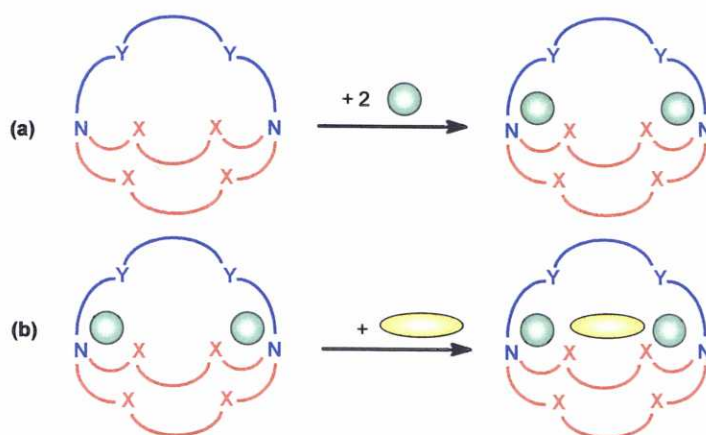


Figura II.26.

¹⁷² J.-M. Lehn, *Acc. Chem. Res.*, **11**, 48 (1978).

Así, J.-M. Lehn diseñó y preparó el macrobiciclo mostrado en la **figura II.27**, obteniendo con él complejos binucleares de cobre.^[173] En complejos binucleares de este tipo uno de los cationes puede estar coordinado en la parte superior del macrobiciclo y otro estabilizado en la cavidad del coronando. De esta forma tanto en complejos homonucleares como heteronucleares, los dos cationes diferirán en el número de posiciones de coordinación y propiedades redox. Además, una zona blanda con actividad redox puede llegar a ser conectada con un centro duro ácido de Lewis y los cationes pueden interaccionar directamente a distancias cortas modulables, según la longitud de las cadenas que enlazan las subunidades.^[174,175] El estado de oxidación que se establezca para cada catión dependerá del número y tipo de átomos dadores presentes en la estructura.

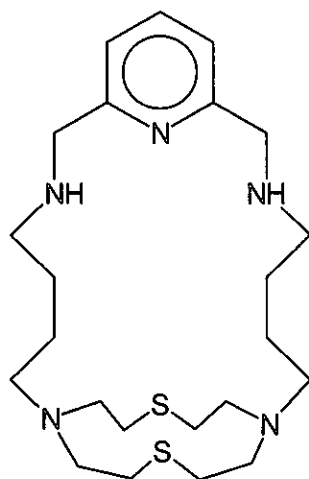


Figura II.27.

Hay que tener en cuenta que la topología bicíclica presenta una mayor rigidez que los ligandos macrocíclicos, lo que les hace más selectivos.

¹⁷³ J.-M. Lehn, *Pure Appl. Chem.*, **52**, 2441 (1980).

¹⁷⁴ A. Carroy, J.-M. Lehn, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1232 (1986).

¹⁷⁵ J. A. Wytko, J. Weiss, *J. Org. Chem.*, **55**, 5200-5202 (1990).

P. Paoletti y colaboradores publicaron un macrobiciclo lateral, mostrado en la **figura II.28**, que contiene una subunidad cíclica N_2O_4 y otra quelatante N_3 conectadas por puentes que poseen grupos aromáticos.^[176] Con él han preparado complejos binucleares de cobre. La introducción de estos grupos aromáticos provoca un aumento de la rigidez en las conexiones que conlleva un aumento de la selectividad de la cavidad.

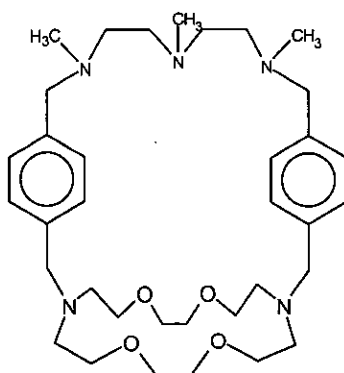


Figura II.28.

Por otra parte, algunos grupos de investigación han centrado su interés en la preparación de macrociclos que puedan actuar como receptores de moléculas orgánicas y de aniones. Los macrobiciclos laterales con grupos amida mostrados en la **figura II.29** se prepararon^[177] con idea de encapsular moléculas orgánicas neutras, si bien no dieron los resultados esperados. Recientemente, J. D. Kilburn y col.^[178] han preparado el macrobiciclo lateral mostrado en la **figura II.30** capaz de actuar como receptor para varios ácidos dicarboxílicos.

¹⁷⁶ C. Bazzicalupi, A. Bencini, A. Bianchi, V. Fusi, C. Giorgi, P. Paoletti, B. Valtancoli, J. *Chem. Soc. Dalton Trans.*, 3535 (1997).

¹⁷⁷ N. Wester, F. Vögtle, *Chem. Ber.*, **112**, 3723 (1979).

¹⁷⁸ S. S. Flack, J.-L. Chaumette, J. D. Kilburn, G. J. Langley, M. Webster, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 399 (1993).

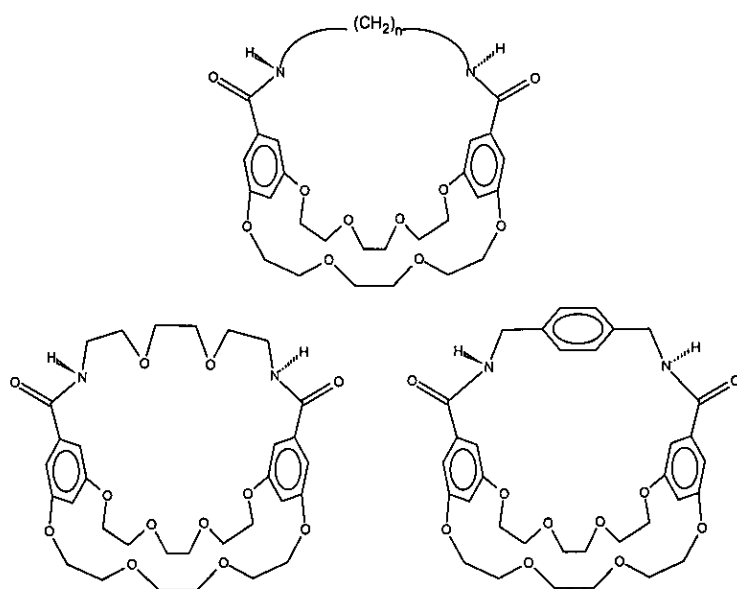


Figura II.29.

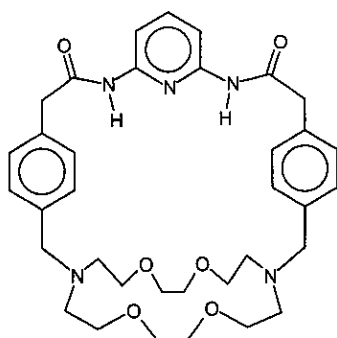
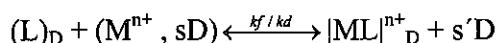


Figura II.30.

Sorprende el hecho de que, a pesar de que las bases de Schiff son ligandos muy frecuentes y versátiles en la Química de la Coordinación (tanto en sistemas cíclicos como acíclicos), hasta la fecha sólo se hayan descrito los macrobicyclos laterales base de Schiff presentados en esta Tesis Doctoral.

II.5. TÉCNICAS DE MEDIDA DE CONSTANTES DE ESTABILIDAD DE COMPLEJOS

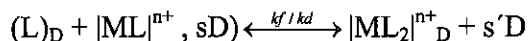
La complejación de un catión metálico M^{n+} por un único ligando L en un disolvente D se puede representar mediante el equilibrio:



donde k_f y k_d son las constantes de velocidad de formación y descomposición, respectivamente. La constante de estabilidad K_1 , expresada en términos de concentración se define con la ecuación:

$$K_1 = \frac{[|ML|^{n+}]}{[M^{n+}][L]}$$

Si se añade una molécula más de ligando:



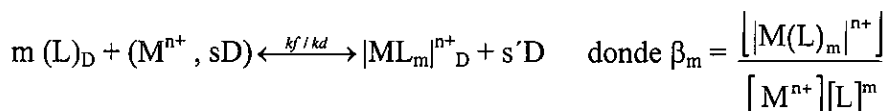
la expresión de la constante de equilibrio en este caso será:

$$K_2 = \frac{[|M(L)_2|^{n+}]}{[|ML|^{n+}][L]}$$

En general, la constante de equilibrio de formación de un complejo $|ML_m|^{n+}$ se puede escribir como:

$$K_m = \frac{[|M(L)_m|^{n+}]}{[|M(L)_{m-1}|^{n+}][L]}$$

donde las constantes K_1, K_2, \dots, K_m reciben el nombre de *constantes termodinámicas sucesivas* o *de etapa*. De una forma alternativa, se puede considerar la constante de equilibrio para la reacción global:



β_m recibe el nombre de *constante termodinámica global* y está relacionada con las *constantes de etapa* K_1, K_2, \dots, K_m a través de la expresión:

$$\beta_m = K_1 \times K_2 \times \dots \times K_m$$

o lo que es lo mismo:
$$\beta_m = \prod_{i=1}^m K_i$$

En todo proceso existen el mismo número de *constantes termodinámicas globales* que de *constantes de etapa*:

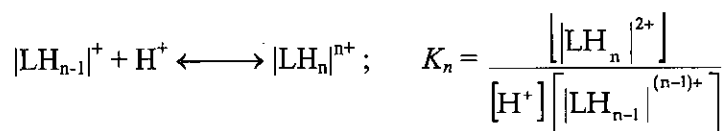
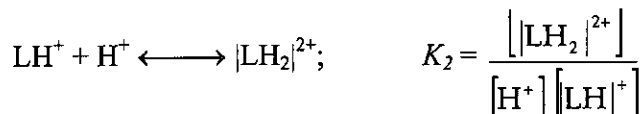
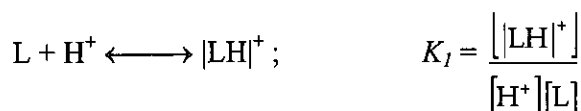
$$\beta_1 = K_1; \quad \beta_2 = K_1 \times K_2; \quad \beta_3 = K_1 \times K_2 \times K_3 \quad \text{etc}$$

Para determinar los valores de las m constantes de formación es necesario realizar $m+2$ medidas de concentración independientes entre sí. Así, es necesario disponer de las concentraciones de M^{n+} y L utilizadas durante la medida y obtener las concentraciones de las n especies presentes $|ML|^{n+}$, $|M(L)_2|^{n+}$, ..., $|M(L)_m|^{n+}$. Cuando se forma una única especie, de fórmula empírica conocida, la medida de la concentración de M^{n+} o L no complejo es suficiente para determinar la constante de formación.

La formación del complejo $|ML|^{n+}$ puede ser monitorizada por diferentes técnicas. La más común es la resonancia magnética nuclear, bien de protón o bien de otros núcleos como ^{13}C , ^{15}N , ^7Li , ^{23}Na , ^{113}Cd , ^{207}Pb ,... Otras técnicas de estudio que podemos citar son: espectroscopía UV-Vis, espectroscopía ir, espectrometría de masas, calorimetría, polarografía, potenciometría... Se pueden distinguir hasta un total de treinta técnicas diferentes que nos permiten calcular las constantes de estabilidad.^[179] Cada técnica se adapta a las propiedades o limitaciones del sistema. Así, por ejemplo, utilizaremos una valoración potenciométrica cuando un ligando posea grupos susceptibles de protonarse o desprotonarse y se establezcan, en

¹⁷⁹ K. A. Connors, "Binding Constants", Wiley, New York (1987).

función de su número, los diferentes equilibrios ácido-base (cuyas constantes de acidez debemos conocer):



El análisis de las curvas de las valoraciones ácido-base nos permite determinar las constantes de protonación. La adición de un catión metálico a la disolución de ligando afectará a la curva de valoración y la constante de estabilidad podrá ser determinada mediante un cálculo relacionando ambas. Este método potenciométrico ha sido ampliamente utilizado en la determinación de constantes de estabilidad.

Para ligandos con menor solubilidad en agua se recomiendan otros métodos alternativos y, en concreto en la presente Tesis Doctoral se ha empleado la espectroscopía UV-V. Esta técnica se basa en las modificaciones que sufre el espectro de absorción de una disolución de un ligando a medida que se añade una sal metálica o viceversa. Estas modificaciones nos permiten realizar un seguimiento de la reacción de formación de un complejo y, a través de un cálculo que relaciona la variación absorción a una longitud de onda o intervalo de longitudes de onda con la concentración de las especies presentes en disolución, se extraen los valores de las diferentes constantes.

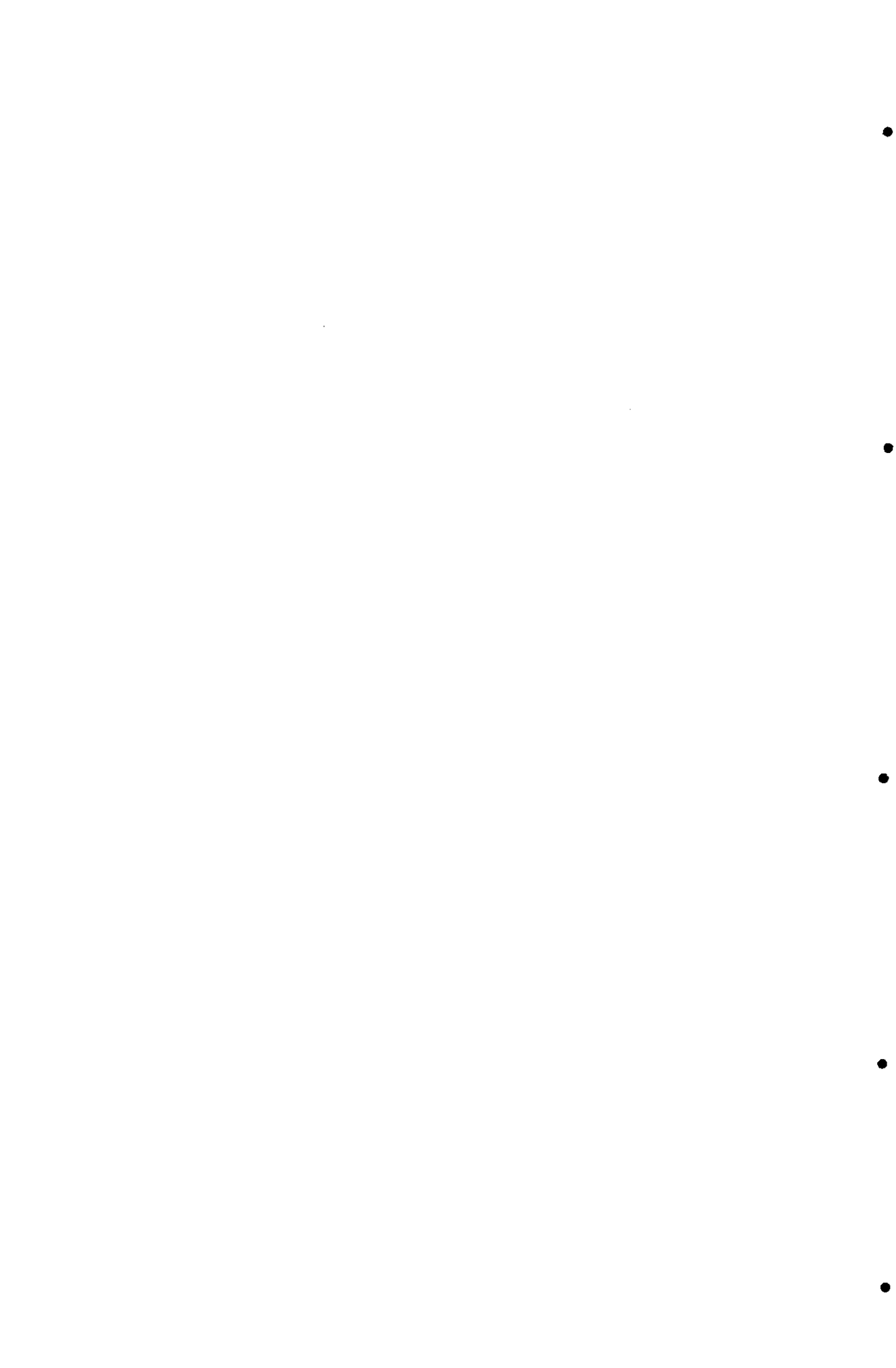
En el equilibrio de formación de un complejo es obvio que el ligando compite con las moléculas del disolvente por el catión en la disolución. Así pues, cabe esperar que la naturaleza del disolvente produzca cambios significativos en las propiedades coordinantes del ligando y que se observe

Introducción

una mayor estabilidad para un mismo complejo en disolvente de baja constante dieléctrica y débil poder coordinante.



**III. PARTE
EXPERIMENTAL**



III.1. DISOLVENTES Y REACTIVOS

III.1.1. Disolventes

Todos los disolventes se utilizaron sin purificación previa, excepción hecha de la DMF utilizada en medidas de conductividad que se purificó por destilación a vacío sobre hidruro cálcico y el acetonitrilo empleado también en dichas medidas que se purificó por destilación sobre P_2O_5 .

Disolventes empleados en síntesis:

Acetonitrilo de la casa SCHARLAU (PS).

Alcohol etílico de la casa SCHARLAU (PS).

1,4-dioxano suministrado por PROLABO (PA).

Disolventes utilizados en medidas cualitativas de solubilidad:

Acetonitrilo de la casa SCHARLAU (PS).

Acetona suministrada por SCHARLAU (PS).

Alcohol etílico absoluto de la marca SCHARLAU (PS).

Alcohol metílico de la casa SCHARLAU (PS).

Cloroformo suministrado por SCHARLAU (PS).

Diclorometano de la marca SCHARLAU (PS).

Dimetilsulfóxido de la casa MERK (PA).

Éter dietílico suministrado por PANREAC (PS).

n-Hexano de la marca SCHARLAU (PS).

Éter de petróleo 40/60 suministrado por PROBUS (PS).

Disolventes empleados en espectroscopía de rmn:

Acetona- d_6 de la casa ALDRICH (gr.deut.mín. 99,6%).

Acetonitrilo- d_3 de las casas SCHARLAU y MERK (gr.deut.mín. 99%).

Dimetilsulfóxido-d₆ suministrado por SCHARLAU (gr.deut.mín. 99,8%).

Cloroformo-d suministrado por SCHARLAU (gr.deut.mín. 99,8%).

Disolventes empleados para espectroscopía UV-Visible:

Acetonitrilo suministrado por SCHARLAU (PS).

Disolventes usados para la realización de medidas de conductividad:

Acetonitrilo de la casa PROBUS.

N,N-dimetilformamida de la marca PROBUS.

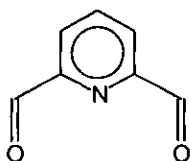
III.1.2. Reactivos de Síntesis

Exceptuando la 2,6-diformilpiridina y el 2,6-diformil-4-metilfenol que se sintetizaron previamente, tal como se describe en la sección III.3, todos los demás reactivos empleados en la síntesis de los precursores orgánicos, ligandos y complejos son comerciales y se utilizaron sin purificación previa.

III.2. SÍNTESIS DE LOS PRECURSORES ORGÁNICOS

2,6-Diformilpiridina^[180, 181]

Se mezclaron 15,534 g (0,140 moles) de dióxido de selenio y 19,481 g (0,140 moles) de 2,6-bis(hidroximetil)-piridina en 400 mL 1,4-dioxano seco y se dejó refluir durante 4 horas. El selenio metal que precipitó se separó por filtración, y las aguas madres se concentraron en el rotavapor, obteniéndose un producto "crudo" que se purificó por recristalización de una mezcla de cloroformo/éter de petróleo 40/60 (1:1). Se obtuvieron 13,230 g (0,098 mol). (Rdto. 70%).



P. f.: 105 °C.

Análisis elemental: C: 61,7%; N: 10,3%; H: 3,7%. Calculado para C₇H₅O₂N:
C: 62,2%; N: 10,8%; H: 3,7%.

Espectrometría de masas (IE): 135 *m/z* ([C₇H₅NO₂]⁺).

Espectroscopía ir (cm⁻¹ en KBr): 1721 ν (C=O); 1590 ν (C=N)_{py}.

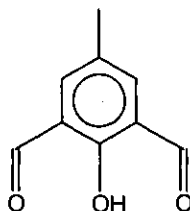
Espectroscopía de rmn ¹H (CDCl₃) δ (ppm): 8,04-8,21 (m, 3H, py); 10,17 y 10,18 (s, 2H, HC=O).

¹⁸⁰ P. Moore, N.W. Alcock, R.G. Kingsto, C. Pierpoint, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1941 (1984).

¹⁸¹ D. Jerchel, H.E. Heck, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **613**, 180 (1958).

2,6-Diformil-4-metilfenol^[182]

Se agitaron a temperatura ambiente durante tres días 10,500 g (0,064 moles) de 2,6-bis(hidroximetil)-4-metilfenol y 80,0 g (0,920 moles) de dióxido de manganeso en 300 mL de cloroformo. El dióxido de manganeso en exceso se separó por filtración y se lavó repetidas veces con cloroformo. El filtrado y las aguas de lavado se llevaron a sequedad y el sólido obtenido se lavó con éter y se purificó por cromatografía en una columna de sílica gel 60 eluyéndose con diclorometano/n-hexano (1:1). Se obtuvieron 6,093 g (0,037 mol). (Rdto. 58%).



P. f.: 128 - 129 °C.

Análisis elemental: C: 66,2%; H: 5,2%. Calculado para C₉H₈O₃: C: 65,8%; H: 4,8%.

Espectrometría de masas (IE): 165 m/z ([C₉H₉O₃]⁺).

Espectroscopía ir (cm⁻¹ en KBr): 1290 v(C_{ar}-OH); 3100 v(O-H); 1670 v(C=O).

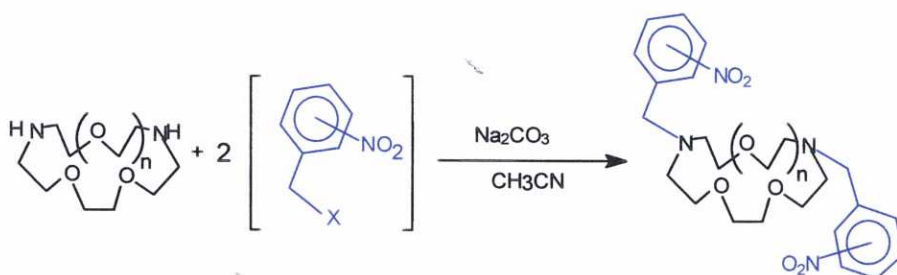
Espectroscopía de rmn ¹H (CDCl₃) δ (ppm): 2,4 (s, 3H, CH₃); 7,7 (s, 2H, ph); 10,2 (s, 2H, -CH=O), 11,4 (s, 1H, OH).

¹⁸² S. Taniguchi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 57, 2683 (1984).

III.3. SÍNTESIS DE LOS MACROCICLOS TIPO ÉTER LARIAT [L¹ a L⁶]

III.3.1. Éteres *Lariat* que Incorporan Brazos con Grupos Anilina

III.3.1.a. Síntesis de los precursores con grupos nitrobenilo



- pL¹: N,N'-bis(2-nitrobenzil)-1,10-diaza-15-corona-5 (n = 1)
 pL²: N,N'-bis(2-nitrobenzil)-4,13-diaza-18-corona-6 (n = 2)
 pL³: N,N'-bis(3-nitrobenzil)-4,13-diaza-18-corona-6 (n = 2)
 pL⁴: N,N'-bis(4-nitrobenzil)-4,13-diaza-18-corona-6 (n = 2)

Procedimiento General:

Se mezclaron 4,5 mmoles del coronando adecuado, 9,0 mmoles del α -halonitrotolueno correspondiente y 23,0 mmoles de carbonato sódico en 60 mL acetonitrilo. La mezcla se mantuvo a reflujo y con agitación durante 24 h, durante las cuales se observó como la disolución adquiría una tonalidad amarilla intensa. Una vez finalizada la reacción, y todavía en caliente, la disolución se filtró y el precipitado se lavó con acetonitrilo y se desechó. El filtrado, junto con las aguas de lavado, se llevaron a sequedad en el rotavapor, obteniéndose un aceite amarillo que se extrajo con cloroformo/agua. La fase orgánica se concentró hasta sequedad,

obteniéndose para el caso de pL^3 y pL^4 sólidos de color amarillo y para pL^1 y pL^2 aceites de color amarillo intenso.

Por adición de éter dietílico frío sobre el aceite se consiguió precipitar pL^1 , mientras que pL^2 cristalizó dejando el aceite sobre etanol frío. Por recristalización de pL^2 y pL^4 en acetonitrilo se obtuvieron cristales aptos para su estudio difracción de rayos X de monocristal. En la **tabla III.1.** se recogen datos de interés relativos a estos compuestos.

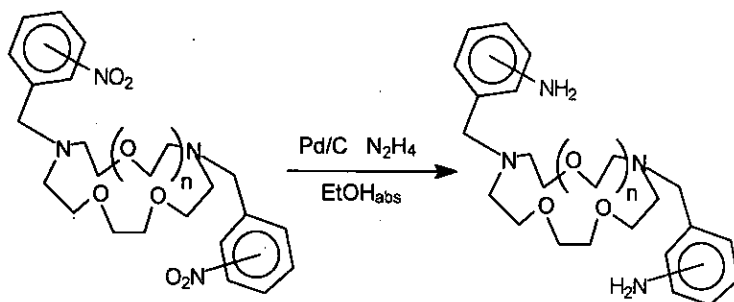
Tabla III.1. Valores de punto de fusión y datos analíticos y espectroscópicos de los precursores pL¹ - pL⁴. Se indican los rendimientos de los procesos sintéticos.

	Fórmula	FAB [L+H ⁺] (m/z)/(%BPI)	Espectro IR (cm ⁻¹) ^a		P.f. °C	Rdto. %	Análisis Elemental ^p		
			v _{as} (NO ₂)	v _s (NO ₂)			% N	% C	% H
pL ¹	C ₂₄ H ₃₂ N ₄ O ₇	489 (100%)	1530	1366	55	82	11,3 (11,4)	58,7 (59,0)	6,8 (6,6)
pL ²	C ₂₆ H ₃₆ N ₄ O ₈	533 (100%)	1520	1343	79	83	10,5 (10,5)	58,8 (58,6)	6,8 (6,8)
pL ³	C ₂₆ H ₃₆ N ₄ O ₈	533 (100%)	1530	1346	95	87	10,6 (10,5)	58,7 (58,6)	6,9 (6,8)
pL ⁴	C ₂₆ H ₃₆ N ₄ O ₈	533 (100%)	1522	1350	114	93	10,5 (10,5)	58,0 (58,6)	6,8 (6,8)

^a Espectros ir realizados en pastillas de KBr.

^b Entre paréntesis se indica el valor teórico.

III.3.1.b. Síntesis de los receptores macrocíclicos L¹ a L⁴



L¹: N,N'-bis(2-aminobencil)-1,10-diaza-15-corona-5 (n = 1)

L²: N,N'-bis(2-aminobencil)-4,13-diaza-18-corona-6 (n = 2)

L³: N,N'-bis(3-aminobencil)-4,13-diaza-18-corona-6 (n = 2)

L⁴: N,N'-bis(4-aminobencil)-4,13-diaza-18-corona-6 (n = 2)

Procedimiento General:

Sobre una disolución a reflujo del correspondiente derivado dinitrado (2 mmol) en 50 mL de etanol absoluto, se añadió una punta de espátula de catalizador Pd/C y 0,7 mL de hidracina, al 82% en la síntesis de L² y L³ y del 98% en la de L¹ y L⁴. La hidracina se añadió en pequeñas fracciones de 0,1 mL a intervalos de media hora. La mezcla se mantuvo a reflujo con agitación por espacio de entre 2 y 4 horas. Una vez finalizada la reacción, el catalizador se separó por filtración y el filtrado se concentró a sequedad en el rotavapor obteniéndose un aceite amarillo muy pálido que precipitó por adición de éter etílico frío. El producto final se separó por filtración y se lavó con éter etílico. Por recristalización de L¹ y L² en una mezcla de etanol absoluto/éter dietílico (1:1) se obtuvieron cristales aptos para su estudio por difracción de rayos X de monocristal.

En la **tabla III.2.** se recogen datos de interés relativos a estos compuestos.

Tabla III.2. Valores de punto de fusión y datos analíticos y espectroscópicos de los receptores macrocíclicos L¹ a L⁴. Se indican los rendimientos de los procesos sintéticos.

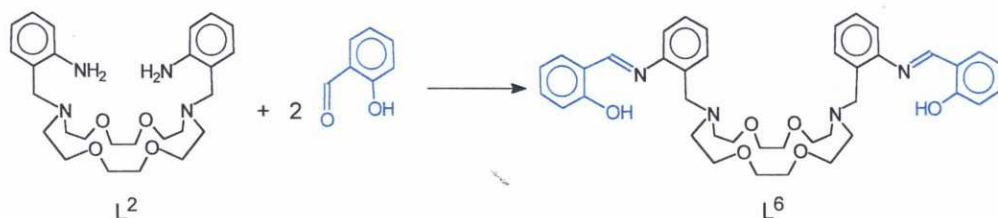
Código	Fórmula	FAB [L+H ⁺] (m/z)/(%BPI)	Espectro ir (cm ⁻¹) ^a		P.f. °C	Rdto. %	Análisis Elemental ^b			
			v _{as} (NH ₂)	v _s (NH ₂)			δ(NH ₂)	% C	% N	% H
L ¹	C ₂₄ H ₃₆ N ₄ O ₃	429 (42%)	3430	3390	1618	94-96	61	13,1 (13,1)	67,7 (67,2)	8,5 (8,5)
L ²	C ₂₆ H ₄₀ N ₄ O ₄ ·3H ₂ O	473 (100%)	3432	3333	1619	120-121	60	10,5 (10,6)	59,8 (59,3)	8,6 (8,8)
L ³	C ₂₆ H ₄₀ N ₄ O ₄ ·2H ₂ O	473 (100%)	3450	3305	1626	107	69	11,3 (11,0)	60,8 (61,4)	8,6 (8,7)
L ⁴	C ₂₈ H ₄₀ N ₄ O ₄ ·H ₂ O	473 (100%)	3460	3300	1630	142	60	11,6 (11,4)	64,2 (63,6)	8,4 (8,6)

^a Espectros ir realizados en pastillas de KBr.

^b Entre paréntesis se indica el valor teórico.

III.3.2. Éteres *Lariat* que incorporan Grupos Imino

III.3.2.a. Éter *lariat* N,N'-bis(2-salicialdiminobencil)-4,13-diaza-18-corona-6



En la síntesis de **L⁶** se partió de una disolución de 0,100 g (0,2 mmoles) de **L²** en EtOH absoluto (20 mL) sobre la que se añadieron 0,052 g (0,4 mmoles) de 2-hidroxibenzaldehído. La disolución resultante se reflujoó por un período de dos horas. La disolución amarilla obtenida se concentró a sequedad y el aceite amarillo resultante se disolvió en 10 mL de éter etílico y se dejó evaporar al aire obteniéndose un precipitado que se filtró y secó sobre CaCl₂. (Rdto. 55%).

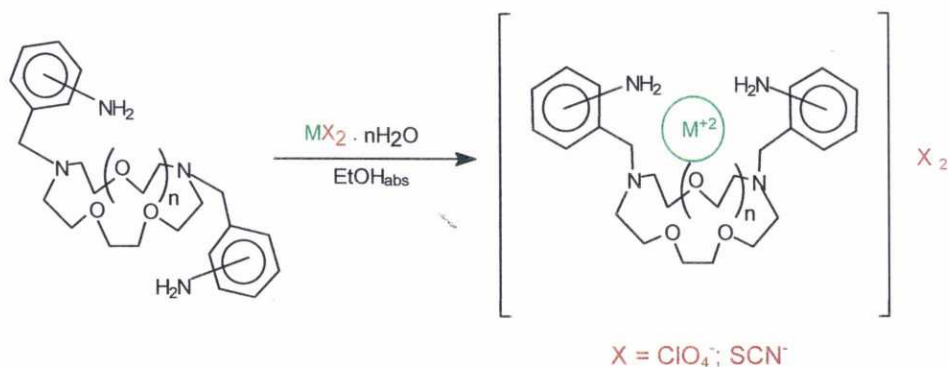
P. f.: 100 - 101 °C.

Análisis elemental: C: 68,9%; N: 8,1%; H: 7,0%. Calculado para C₄₀H₄₈N₄O₆: C: 70,6%; N: 8,2%; H: 7,1%.

Espectrometría de masas (FAB): 681 *m/z* ([L⁶+1]⁺).

Espectroscopía ir (cm⁻¹, KBr): 1618 *v*(C=N); 1574 *v*(C=N); 760 *γ*(-CH₂).

III.4. SÍNTESIS DE LOS COMPLEJOS DE LOS ÉTERES LARIAT QUE INCORPORAN BRAZOS CON GRUPOS ANILINA



Procedimiento General:

El procedimiento de síntesis seguido en la preparación de los diferentes complejos metálicos de los macrociclos tipo éter *lariat* (L¹, L², L³ y L⁴) es básicamente el mismo en todos los casos. A una disolución del ligando correspondiente en 10 mL de etanol absoluto se le añadió otra disolución equimolar de la sal metálica correspondiente en 5 mL de etanol. Suele observarse, casi de inmediato, la aparición de un precipitado en suspensión. Tras 4 horas de reflujo y agitación, se aisló el precipitado y la disolución se concentró, precipitando más cantidad de producto que se filtró, se lavó y se dejó secar a vacío. Todos los complejos obtenidos son de color blanco y estables a temperatura ambiente.

Por lenta difusión de éter etílico sobre las disoluciones de los correspondientes productos en acetonitrilo se obtuvieron monocristales aptos para su estudio por difracción de rayos X de los compuestos [1.1.1], [1.1.2], [2.1.1], [2.1.2], [1.3.1] y [3.3.2] que responden a las fórmulas [Ba(L¹)(ClO₄)](ClO₄),

$[\text{Ba}(\text{L}^1)(\text{NCS})_2]$, $[\text{Ba}(\text{L}^2)(\text{ClO}_4)](\text{ClO}_4)$, $[\text{Ba}(\text{L}^2)(\text{H}_2\text{O})(\text{NCS})](\text{SCN})$, $[\text{Pb}(\text{L}^1)](\text{ClO}_4)_2$ y $[\text{Pb}(\text{L}^3)(\text{NCS})_2]$. Se obtuvieron monocristales de [1.3.2], de fórmula $[\text{Pb}(\text{L}^1)(\text{NCS})](\text{SCN}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, por lenta evaporación de una disolución de acetonitrilo, y se formaron monocristales de [2.3.2], de fórmula $[\text{Pb}(\text{L}^2)](\text{SCN})_2$, tras disolver el producto en acetona y difundir lentamente éter etílico.

En las **tablas III.3 a III.5** se detallan las condiciones concretas de síntesis para cada complejo, las cantidades utilizadas y los rendimientos obtenidos en cada caso, así como las posibles variaciones con respecto al proceso general.

Tabla III.3. Complejos de bario(II).

Código	Fórmula	Disolv. mL (amina/ sal metálica)	Tiempo h	Sal metálica ^a		Amina g/mmoles	Masa producto g	Rdto. %	P.f. °C	Análisis Elemental ^b		
				G/mmoles	g/mmoles					% N	% C	% H
[1.1.1]	Ba(L ¹)(ClO ₄) ₂	10 / 5	4	0,102 / 0,261	0,112 / 0,261	0,163	82	280 (d)	7,3 (7,3)	37,7 (37,7)	4,7 (4,7)	
[1.1.2]	Ba(L ¹)(SCN) ₂	10 / 5	4	0,072 / 0,233	0,100 / 0,233	0,136	85	251 (d)	12,2 (12,3)	45,5 (45,7)	5,3 (5,3)	
[2.1.1]	Ba(L ²)(ClO ₄) ₂ ·2H ₂ O	45 / 35	24	0,084 / 0,020	0,093 / 0,020	0,124	75	>250	5,0 (5,2)	36,6 (36,9)	6,4 (6,6)	
[2.1.2]	Ba(L ²)(SCN) ₂	125 / 0	23	0,160 / 0,500	0,248 / 0,500	0,285	75	143	11,8 (11,6)	46,0 (46,3)	5,3 (5,5)	

^a Sales metálicas utilizadas Ba(ClO₄)₂·3H₂O o Ba(SCN)₂·3H₂O.

^b Entre paréntesis se indica el valor teórico.

Tabla III.4. Complejos de cadmio(II).

Código	Fórmula	Disolv. mL (amina/ sal metálica)	Tiempo h	Sal metálica ^a g/mmole	Amina g/mmole	Masa producto g	Rdto. %	P.f. °C	Análisis Elemental ^b		
									% N	% C	% H
[1.2.1]	Cd(L ¹)(ClO ₄) ₂	10 / 5	4	0,099 / 0,270	0,116 / 0,270	0,131	65	308 (d)	7,5 (7,6)	39,1 (38,9)	4,6 (4,9)
[2.2.1]	Cd(L ²)(ClO ₄) ₂	15 / 20	20	0,070 / 0,215	0,102 / 0,215	0,120	71	>250	7,0 (7,1)	39,8 (39,8)	5,0 (5,1)
[3.2.1]	Cd(L ³)(ClO ₄) ₂ ·2H ₂ O	10 / 5	4	0,094 / 0,258	0,122 / 0,258	0,147	85	233	6,9 (6,8)	38,2 (38,1)	5,5 (5,4)
[4.2.1]	Cd(L ⁴)(ClO ₄) ₂	10 / 5	4	0,095 / 0,260	0,123 / 0,260	0,128	71	179	7,1 (7,1)	39,4 (39,8)	5,1 (5,1)

^a Sal metálica: Cd(ClO₄)₂·3H₂O.

^b Entre paréntesis se indica el valor teórico

Tabla III.5. Complejos de plomo(II).

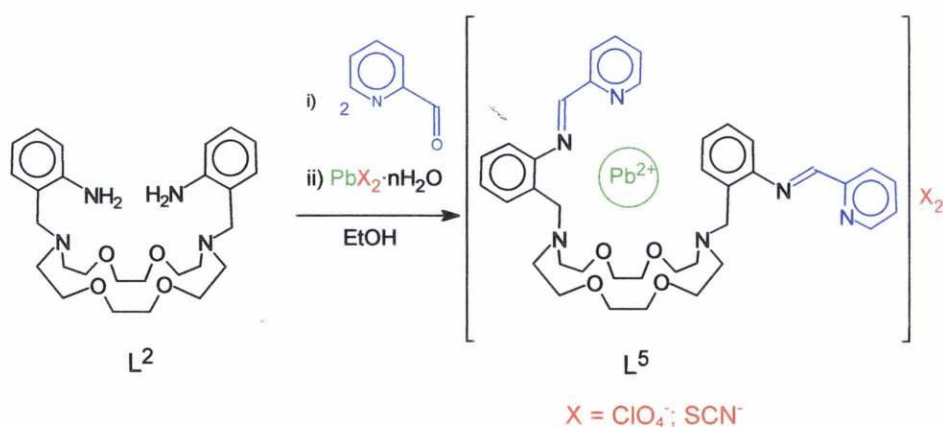
Código	Fórmula	Disolv. mL (amina/ sal metálica)	Tiempo h	Sal metálica ^a		Amina g/mmoles	Masa producto g	Rdto. %	P.f. °C	Análisis Elemental ^b		
				g/mmoles	h					% N	% C	% H
[1.3.1]	Pb(L ¹)(ClO ₄) ₂	10 / 5	4	0,110 / 0,240	0,103 / 0,240	0,146	73	268 (d)	6,7 (6,7)	34,6 (34,5)	4,3 (4,3)	
[1.3.2]	Pb(L ¹)(SCN) ₂ CH ₃ CN	15 / 0	4	0,037 / 0,116	0,050 / 0,116	0,049	56	207	12,3 (12,3)	42,5 (42,4)	4,9 (4,9)	
[2.3.1]	Pb(L ²)(ClO ₄) ₂	20 / 40	6	0,080 / 0,197	0,064 / 0,135	0,090	76	>250	6,2 (6,4)	35,5 (35,5)	4,6 (4,4)	
[2.3.2]	Pb(L ²)(SCN) ₂	15 / 0	4	0,034 / 0,105	0,050 / 0,105	0,061	73	212 (d)	10,3 (10,5)	42,6 (42,3)	5,0 (5,0)	
[3.3.1]	Pb(L ³)(ClO ₄) ₂ EtOH	10 / 5	4	0,123 / 0,258	0,122 / 0,258	0,123	58	297	6,4 (6,1)	36,1 (36,4)	4,6 (5,0)	
[3.3.2]	Pb(L ³)(SCN) ₂	10 / 10	17	0,031 / 0,097	0,046 / 0,097	0,045	58	229 (d)	9,8 (10,5)	41,6 (42,2)	4,6 (5,0)	
[4.3.1]	Pb(L ⁴)(ClO ₄) ₂ H ₂ O	10 / 5	4	0,121 / 0,253	0,120 / 0,253	0,094	46	223 (d)	6,2 (6,2)	35,0 (34,8)	4,9 (4,7)	

^a Sales metálicas: Pb(ClO₄)₂nH₂O o Pb(SCN)₂.

^b Entre paréntesis se indica el valor teórico.

III.5. SÍNTESIS DE LOS COMPLEJOS DE LOS ÉTERES LARIAT QUE INCORPORAN GRUPOS IMINO

III.5.1. Complejos con el Éter *Lariat* L⁵

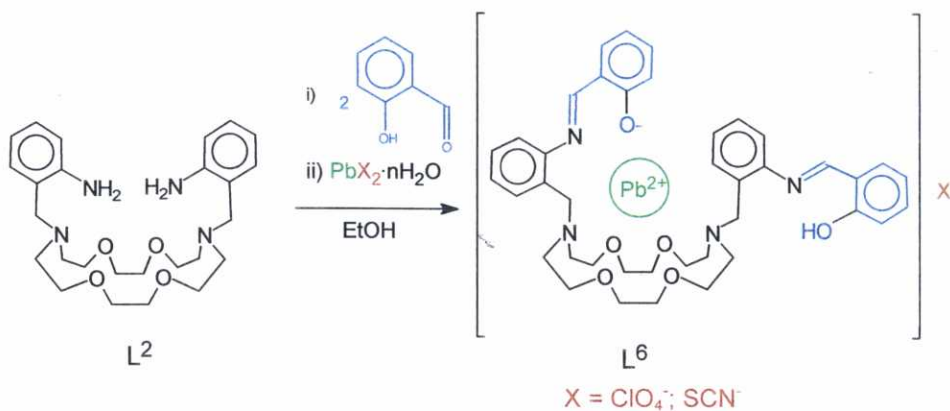


Síntesis de $Pb(L^5)(ClO_4)_2 \cdot 4H_2O$

Compuesto [5.3.1]

Se disolvieron 0,053 g (0,1 mmoles) de L^2 en 60 mL de etanol absoluto se añadieron 0,024 g (0,2 mmoles) de 2-formilpiridina y la disolución resultante se reflujoó por un periodo de diez horas. Posteriormente se añadieron 0,053 g (0,1 mmoles) de perclorato de plomo hexahidratado y la mezcla final se mantuvo a reflujo y con agitación durante otras diez horas, finalizado el cual, la disolución amarilla intensa resultante se dejó enfriar hasta alcanzar la temperatura ambiente, observándose la aparición de un precipitado amarillo que se filtró y secó a vacío. Se obtuvieron 0,090 g (Rdto. 76%). P.f.: 154°C (descomp.) [exp. (teór.): %C 40,5 (40,4); %H 4,3 (4,8); %N 7,4 (7,4)].

III.5.2. Complejos con el Éter *Lariat* L⁶



Procedimiento General:

A una disolución de L² en etanol absoluto se le añadió 2-hidroxibenzaldehído en relación molar (1:2) y la disolución resultante se reflujoó por un periodo de cuatro horas. Posteriormente, se añadió trietilamina en relación equimolar respecto al 2-hidroxibenzaldehído y se calentó a reflujo durante tres horas, después de lo cual se añadió la cantidad correspondiente de sal metálica disuelta en el mismo disolvente. La mezcla final se mantuvo a reflujo y con agitación durante ocho horas. La disolución amarilla intensa resultante se filtró en caliente y se concentró en el rotavapor. Tras alcanzar la temperatura ambiente se observó la aparición de un precipitado amarillo que se filtró y se secó a vacío.

Síntesis de $\text{Pb}(\text{L}^6\text{-H})(\text{ClO}_4)\cdot\text{H}_2\text{O}$

Compuesto [6.3.1]

Se disolvieron 0,050 g (0,1 mmoles) de L^2 en 60 mL etanol absoluto se añadieron 0,024 g (0,2 mmoles) de 2-hidrobencaldehído. Tras el reflujo inicial se añadieron 0,043 g (0,2 mmoles) de trietilamina y se continuó el procedimiento sintético, añadiéndose 0,054 g (0,1 mmoles) de perclorato de plomo hexahidratado. Finalizado el reflujo y aislado el producto se obtuvieron 0,060 g (Rdto. 58%). P.f.: 250°C (descomp.) [exp. (teór.): %C 47,3 (47,8); %H 4,6 (4,9); %N 5,4 (5,6)].

Por recristalización del compuesto [6.3.1] en metanol se obtuvieron monocristales de fórmula $[\text{Pb}(\text{L}^6\text{-H})](\text{ClO}_4)\cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$ aptos para la difracción de rayos X.

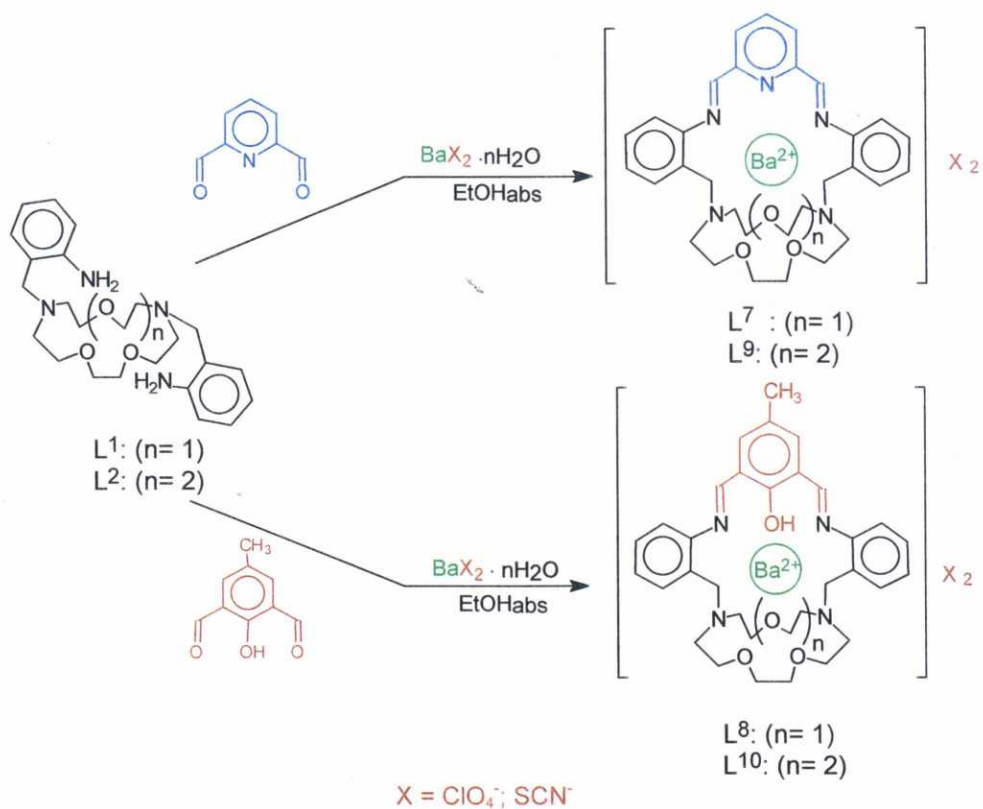
Síntesis de $\text{Pb}(\text{L}^6\text{-H})(\text{SCN})\cdot\text{H}_2\text{O}$

Compuesto [6.3.2]

Se disolvieron 0,050 g (0,1 mmoles) de L^2 en 60 mL etanol absoluto se añadieron 0,024 g (0,2 mmoles) de 2-hidrobencaldehído. Tras el reflujo inicial se añadieron 0,043 g (0,2 mmoles) de trietilamina y se continuó el procedimiento sintético, añadiéndose 0,054 g (0,1 mmoles) de tiocianato de plomo. Finalizado el reflujo y aislado el producto se obtuvieron 0,055 g (Rdto. 55%). P.f.: 139°C (descomp.) [exp. (teór.): %C 51,0 (51,1); %H 5,2 (5,1); %N 7,2 (7,2)].

Se obtuvieron monocristales aptos para la difracción de rayos X del compuesto [6.3.2] por lenta difusión de éter etílico en una disolución del complejo en acetonitrilo.

III.6. SÍNTESIS TEMPLATE DE LOS MACROBICICLOS LATERALES BASE DE SCHIFF [L⁷ a L¹⁰]



Procedimiento General:

Sobre una disolución agitada y a reflujo de L¹ o L² en etanol absoluto se añadió otra equimolar de la sal metálica correspondiente y se refluieron manteniendo agitación magnética. A continuación, se goteó lentamente, a través de un embudo de decantación de presión compensada, otra disolución equimolar del correspondiente dialdehído. La mezcla de reacción se dejó a reflujo con agitación

durante 24 horas, finalizadas las cuales se filtró en caliente y se permitió que el filtrado alcanzase la temperatura ambiente.

En las **tablas III.6.** y **III.7.** se detallan las condiciones concretas para cada síntesis así como el procedimiento para aislar cada producto, las cantidades exactas utilizadas y los rendimientos obtenidos. Por lenta difusión de éter etílico en una disolución del correspondiente complejo en acetonitrilo se obtuvieron monocristales aptos para la difracción de rayos X de los complejos [7.1.1], [7.1.2] y [9.1.1] que responden a las fórmulas $[\text{Ba}(\text{L}^7)(\text{ClO}_4)_2]$, $[\text{Ba}(\text{L}^7)(\text{NCS})](\text{SCN}) \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Ba}(\text{L}^9)(\text{ClO}_4)](\text{ClO}_4)$ respectivamente. Por recristalización del compuesto [8.1.1] en acetonitrilo se obtuvieron monocristales de fórmula $[\text{Ba}(\text{L}^8)(\text{ClO}_4)(\text{CH}_3\text{CN})](\text{ClO}_4)$.

Tabla III.6. Condiciones de síntesis, punto de fusión y rendimiento.

Código	Fórmula	Disolv. mL (amina/ sal metálica/ dialdehído)	Tiempo h	Dialdehído g/mmoles	Sal metálica ^a g/moles	Amina g/mmoles	Masa g	P.f. °C	Rdto %
[7.1.1]	Ba(L ⁷)(ClO ₄) ₂	120/50/60	24	0,036 / 0,266	0,104 / 0,266	0,114 / 0,266	0,200	296 (d)	88
[7.1.2]	Ba(L ⁷)(SCN) ₂	120/50/60	26	0,036 / 0,266	0,072 / 0,266	0,114 / 0,266	0,085	257	41
[8.1.1]	Ba(L ⁸)(ClO ₄) ₂	110/50/60	24	0,043 / 0,266	0,104 / 0,266	0,114 / 0,266	0,175	230 (d)	70
[8.1.2]	Ba(L ⁸)(SCN) ₂ ·2H ₂ O	120/50/60	48	0,043 / 0,266	0,072 / 0,266	0,114 / 0,266	0,094	201(d)	57
[9.1.1]	Ba(L ⁹)(ClO ₄) ₂	120/50/50	48	0,043 / 0,317	0,124 / 0,317	0,150 / 0,317	0,231	>250	80
[9.1.2]	Ba(L ⁹)(SCN) ₂ ·4H ₂ O	120/0/30 ^{b,c}	22	0,033 / 0,291	0,091 / 0,296	0,141 / 0,299	0,250	159	88
[10.1.1]	Ba(L ¹⁰)(ClO ₄) ₂ ·H ₂ O	150/0/75	72	0,022 / 0,157	0,070 / 0,180	0,073 / 0,155	0,116	215	79
[10.1.2]	Ba(L ¹⁰)(SCN) ₂ ·2H ₂ O	30/0/20	4	0,060 / 0,350	0,110 / 0,350	0,160 / 0,350	0,150	179	48

^a Sales metálicas: Ba(ClO₄)₂·3H₂O o Ba(SCN)₂.

^b 30 mL etano/acetronitrilo (2:1)

^c Se preparó una disolución de ligando precursor y sal metálica sobre la que se añadió la disolución de dialdehído.

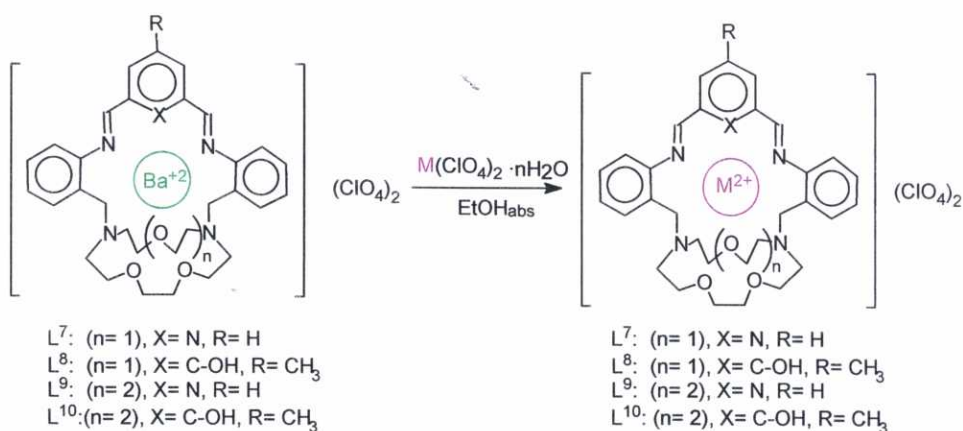
Tabla III.7

Código	Fórmula	Procedimiento para aislar el producto una vez finalizado el reflujo	Color	Análisis Elemental ^a		
				% N	% C	% H
[7.1.1]	Ba(L ⁷)(ClO ₄) ₂	Se concentró hasta la mitad del volumen y se mantuvo en reposo hasta la aparición de un precipitado microcristalino que se filtró y secó a vacío	Amarillo pálido	8,3 (8,1)	42,8 (43,1)	4,3 (4,2)
[7.1.2]	Ba(L ⁷)(SCN) ₂ H ₂ O	Se concentró hasta alcanzar 30 mL de volumen y se filtró y se dejó a sequedad, los esferulitos formados se lavaron con etanol y éter se filtraron y secaron a vacío	Color crema	11,9 (12,2)	49,9 (49,6)	4,9 (4,9)
[8.1.1]	Ba(L ⁸)(ClO ₄) ₂	Se concentró hasta la décima parte del volumen inicial y se dejó en reposo hasta la aparición de cristales que se filtraron y se secaron al aire.	Naranja oscuro	5,1 (4,9)	44,2 (44,7)	5,1 (4,9)
[8.1.2]	Ba(L ⁸)(SCN) ₂ 2H ₂ O	Se concentró hasta un cuarto del volumen inicial y se añadió éter, se produjo la aparición de un precipitado que se filtró y secó a vacío.	Naranja	9,5 (9,9)	49,1 (49,7)	5,1 (5,2)
[9.1.1]	Ba(L ⁹)(ClO ₄) ₂	Se mantuvo en reposo hasta la aparición de un precipitado que se filtró y secó a vacío	Amarillo	7,8 (7,7)	43,5 (43,7)	4,8 (4,5)
[9.1.2]	Ba(L ⁹)(SCN) ₂ 4H ₂ O	Se concentró hasta la mitad del volumen y se mantuvo en reposo hasta la aparición de un precipitado que se filtró y secó a vacío	Color crema	11,2 (10,9)	46,4 (46,9)	5,6 (5,3)
[10.1.1]	Ba(L ¹⁰)(ClO ₄) ₂ H ₂ O	La disolución naranja resultante se filtró y se dejó en reposo. Tras 24 h se concentró hasta la décima parte del volumen inicial, se añadió éter y se dejó en el congelador apareciendo un precipitado que se filtró y se secó al aire.	Naranja	5,3 (5,7)	43,2 (43,2)	4,7 (4,9)
[10.1.2]	Ba(L ¹⁰)(SCN) ₂ 2H ₂ O	Se concentró hasta mitad del volumen, apareciendo un precipitado que se filtró, se lavó con éter etílico y se secó al aire.	Naranja	9,6 (9,5)	50,2 (50,0)	5,4 (5,4)

^a Entre paréntesis se indica el valor teórico.

III.7. SÍNTESIS DE LOS COMPLEJOS DE PLOMO(II) Y CADMIO(II) CON LOS MACROBICICLOS LATERALES BASE DE SCHIFF

III.7.1. Ruta (i): Transmetalación



Procedimiento General:

Sobre una disolución del complejo de bario en etanol absoluto, mantenida a reflujo, se añadió la sal metálica correspondiente. La mezcla se dejó a reflujo con agitación durante un día, observándose cambios en el aspecto y color de la misma. El producto caracterizado precipitó de la disolución, se filtró y se secó a vacío.

A continuación se detallan las condiciones concretas para cada compuesto, así como las modificaciones respecto al procedimiento general, las cantidades exactas utilizadas y los rendimientos obtenidos en cada caso:

Cd(L⁷)(ClO₄)₂

Compuesto [7.2.1]

Se disolvieron por separado 0,045 g (0,05 mmoles) de [7.1.1] y 0,038 g (0,10 mmoles) de perclorato de cadmio en 35 mL y 5 mL de etanol absoluto respectivamente. Se mezclaron ambas disoluciones y la resultante se calentó a reflujo con agitación durante 21 h. Se observó que durante el reflujo la disolución iba adquiriendo un color amarillo más intenso. La disolución turbia final de color amarillo se filtró recogiendo un precipitado de idéntico color. Se obtuvieron 0,033 g (Rdto.: 55%). P.f.: 280°C (descomp.) [exp. (teór.): %N: 8,3 (8,2), %C: 43,8 (43,9); %H: 4,1 (4,5)].

Tras difundir lentamente éter etílico en una disolución del producto en acetonitrilo se obtuvieron monocristales de fórmula [Cd(L⁷)](ClO₄)₂ aptos para la difracción de rayos X.

Pb(L⁷)(ClO₄)₂·EtOH

Compuesto [7.3.1]

Se disolvieron por separado 0,045 g (0,05 mmoles) de [7.1.1] y 0,048 g (0,10 mmoles) de perclorato de plomo(II) en 35 mL y 5 mL de etanol absoluto, respectivamente. Se mezclaron ambas disoluciones y la resultante se calentó a reflujo con agitación durante 20 h, tras las que se obtuvo una disolución translúcida de color amarillo intenso que se filtró y se dejó en reposo. Días más tarde se observó la aparición de un precipitado microcristalino de color amarillo que se filtró y se secó al aire. Se obtuvieron 0,039 g (Rdto.:57 %). P.f.: 333°C (descomp.) [exp. (teór.): %N: 6,9 (7,1); %C: 40,7 (45,45); %H: 4,5 (4,4)].

Pb(L⁷)(SCN)₂·EtOH

Compuesto [7.3.2]

Se disolvieron 0,062 g (0,08 mmoles) de [7.1.2] en 60 mL de etanol absoluto y se añadieron 0,026 g (0,08 mmoles) de tiocianato de plomo(II). La disolución resultante se calentó a reflujo con agitación durante 8 h, tras las que se obtuvo una

disolución translúcida de color amarillo intenso que se filtró y se dejó en reposo. Al día siguiente se observó la aparición de monocristales de color amarillo en el fondo del balón que se filtraron y se secaron al aire. Se obtuvieron 0,048 g (Rdto.:47 %). P.f.: 196°C (descomp.) [exp. (teór.): %N: 10,6 (10,9), %C: 46,8 (46,8); %H: 4,8 (4,8);].

Pb(L⁸)(ClO₄)₂·0,5H₂O Compuesto [8.3.1]

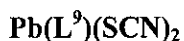
Se disolvieron por separado 0,0224 g (0,02 mmoles) de [8.1.1] y 0,0131 g (0,02 mmoles) de perclorato de plomo(II) en 20 mL y 5 mL de etanol absoluto, respectivamente. Se mezclaron ambas disoluciones y la resultante se calentó a reflujo con agitación durante 48 h, tras las que se obtuvo una disolución translúcida de color amarillo intenso que se filtró y se dejó en reposo. Días más tarde se observó la aparición de un precipitado de color claro que se filtró y se secó al aire. Se obtuvieron 0,016 g (Rdto.: 66 %). P.f.: °C (descomp.) [exp. (teór.): %N: 5,5 (5,7); %C: 40,3 (40,7); %H: 4,2 (4,2)].

Se obtuvieron monocristales de fórmula [Pb(L⁸)(ClO₄)](ClO₄)·CH₃CN aptos para la difracción de rayos X tras difundir lentamente éter etílico en una disolución del producto en acetonitrilo.

Pb(L⁹)(ClO₄)₂ Compuesto [9.3.1]

Se mezclaron 0,140 g (0,154 mmoles) de [9.1.1] y 0,071 g (0,154 mmoles) de perclorato de plomo tetrahidratado disueltos en 35 mL y 5 mL de etanol absoluto, respectivamente. La mezcla se mantuvo a reflujo con agitación durante 72 horas, apareciendo un sólido amarillo intenso que se aisló por filtración. Se obtuvieron 0,151 g. (Rdto: 83%). P.f.: 278°C .) [exp.(teór.): %N: 7,2 (7,2); %C: 41,5 (40,05); %H: 3,6 (4,0)].

Tras difundir éter dietílico en una disolución del producto en acetonitrilo se obtuvieron monocristales de fórmula $[\text{Pb}(\text{L}^9)(\text{ClO}_4)](\text{ClO}_4) \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ aptos para difracción de rayos X.



Compuesto [9.3.2]

Se disolvieron 0,024 g (0,03 mmoles) de [9.1.2] en 35 mL de etanol absoluto y se añadieron 0,071 g (0,03 mmoles) de tiocianato de plomo. La disolución se mantuvo a reflujo con agitación durante 38 horas. La disolución se filtra se concentra a sequedad se añade éter dietílico para rascar el sólido amarillo intenso que se filtró a vacío. Se obtuvieron 0,0242 g. [exp.(teór.): %N: 7,2 (7,2); %C: 41,5 (41,05); %H: 3,6 (4,0)].



Compuesto [10.3.1]

Se disolvieron por separado 0,0177 g (0,02 mmoles) de [10.1.1] en 10 mL de etanol absoluto la disolución resultante se calentó hasta comenzar el reflujo con agitación. Posteriormente se añadieron 0,009 g (0,02 mmoles) de perclorato de plomo(II) trihidratado. Se mantuvo el reflujo durante 48 h, tras las que se obtuvo una disolución turbia de color naranja claro que se filtró recogiendo un precipitado de color naranja claro que se filtró y se secó al aire. Se obtuvieron 0,066 g (Rdto.: 35 %). P.f.: 257°C (descomp.) [exp. (teór.): %N: 5,2 (5,4); %C: 40,5 (41,0); %H: 4,1 (4,5)].

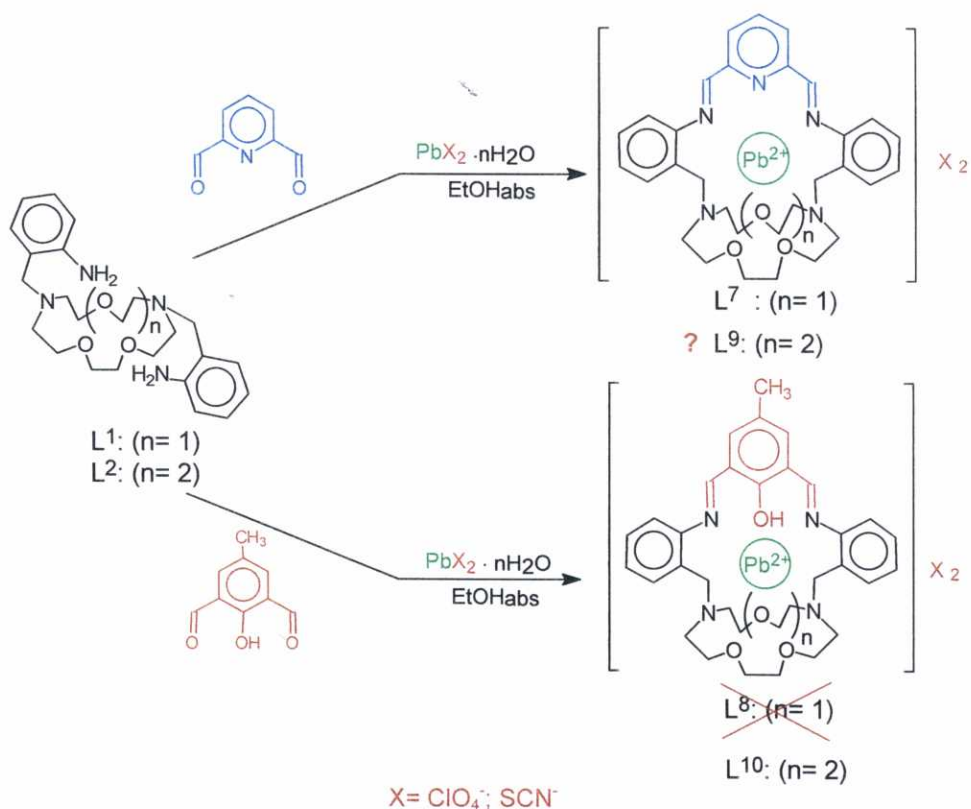


Compuesto [10.3.2]

Se disolvieron 0,032 g (0,04 mmoles) de [10.1.2] en 30 mL de etanol absoluto y se añadieron 0,012 g (0,04 mmoles) de tiocianato de plomo(II). La disolución resultante se calentó a reflujo con agitación durante 24 h, tras las que se obtuvo una disolución translúcida de color amarillo intenso que se concentró hasta la

mitad del volumen y se dejó en el congelador. Al día siguiente se observó la aparición de un precipitado naranja oscuro que se filtró y se secó a vacío. Se obtuvieron 0,0215 g (Rdto.: 62 %). P.f.: 186°C (descomp.) [exp. (teór.): %N: 8,8 (8,9); %C: 47,6 (47,2); %H: 4,7 (4,9)].

III.7.2. Ruta (ii): Síntesis en un solo paso (*template*).



Procedimiento General:

Sobre una disolución agitada y a reflujo de L^1 o L^2 en etanol absoluto se añadió otra equimolar de la sal metálica correspondiente y se refluieron

manteniendo la agitación magnética. A continuación, se goteó lentamente, a través de un embudo de decantación de presión compensada, otra disolución equimolar del correspondiente dialdehído. La mezcla de reacción se dejó a reflujo con agitación durante 24 horas, finalizadas las cuales se filtró en caliente y se permitió que el filtrado alcanzase la temperatura ambiente.

En las **tablas III.8.** y **III.9.** se detallan las condiciones concretas para cada síntesis así como el procedimiento para aislar cada producto, las cantidades exactas utilizadas y los rendimientos obtenidos. Se obtuvieron monocristales aptos para la difracción de rayos X de los complejos [7.3.1] y [7.3.2] $[\text{Pb}(\text{L}^7)(\text{ClO}_4)](\text{ClO}_4) \cdot \text{CH}_3\text{CN}$, $[\text{Pb}(\text{L}^7)(\text{NCS})](\text{SCN}) \cdot 0,5\text{EtOH}$, por lenta difusión de éter etílico en una disolución del correspondiente complejo en acetonitrilo. Se obtuvieron también cristales aptos para su estudio mediante difracción de rayos X del complejo [10.3.1] por recristalización en acetonitrilo, los cuales responden a la fórmula $[\text{Pb}(\text{L}^{10})](\text{ClO}_4)_2$.

Síntesis de $\text{Pb}_2(\text{L}^9\text{H})(\text{NO}_3)_5$

Compuesto [9.3.3]

Este compuesto se preparó siguiendo un procedimiento sintético ligeramente diferente: sobre una disolución de 0,042 g (0,3 mmol) de 2,6-diformilpiridina y 0,164 g (0,40 mmol) de nitrato de plomo hidratado disueltos en 10 mL de acetonitrilo, se añadió gota a gota otra disolución de 0,147 g (0,3 mmoles) de L^2 en 10 mL de etanol absoluto. Una vez finalizada la adición, el reflujo se mantuvo durante 24 horas. La disolución adquirió un color amarillo y se observó la aparición de un precipitado de color crema, que se filtró y se desechó. El filtrado se mantuvo en reposo durante 12 horas al cabo de las cuales aparecieron cristales de color amarillo-naranja aptos para difracción de rayos X. (P.f. 179-181 °C).

Tabla III.8. Condiciones de síntesis, punto de fusión y rendimiento

Código	Fórmula	Disolv. mL (amina/ sal metálica/ dialdehído)	Tiempo h	Dialdehído g/mmoles	Sal metálica ^a g/moles	Amina g/mmoles	Masa g	P.f. °C	Rdto. %
[7.3.1]	Pb(L ⁷)(ClO ₄) ₂ EtOH	120/50/60	24	0,036 / 0,266	0,122 / 0,266	0,114 / 0,266	0,170	333 (d)	70
[7.3.2]	Pb(L ⁷)(SCN) ₂ ·0,5EtOH	120/0/40 ^c	24	0,015 / 0,109	0,036 / 0,109	0,048 / 0,109	0,285	196 (d)	75
[9.3.1]	Pb(L ⁹)(ClO ₄) ₂	120/50/50	48	0,014 / 0,105	0,048 / 0,105	0,050 / 0,105	0,041	b	b
[9.3.2]	Pb(L ⁹)(SCN) ₂ ·2H ₂ O	125/0/40	24	0,017 / 0,125	0,033 / 0,125	0,059 / 0,125	0,068	176 (d)	59
[10.3.1]	Pb(L ¹⁰)(ClO ₄) ₂ ·3H ₂ O	35/0/50	120	0,015 / 0,107	0,050 / 0,123	0,036 / 0,076	0,025	>250	37
[10.3.2]	Pb(L ¹⁰)(SCN) ₂ ·H ₂ O	120/50/50	25	0,038 / 0,232	0,075 / 0,232	0,110 / 0,232	0,120	186(d)	55

^a Sales metálicas: Pb(ClO₄)₂·6H₂O o Pb(SCN)₂.

^b Complejo caracterizado mediante rmn ¹H y FAB, en los que se observa que está impurificado por la presencia del complejo precursor [2.3.1].

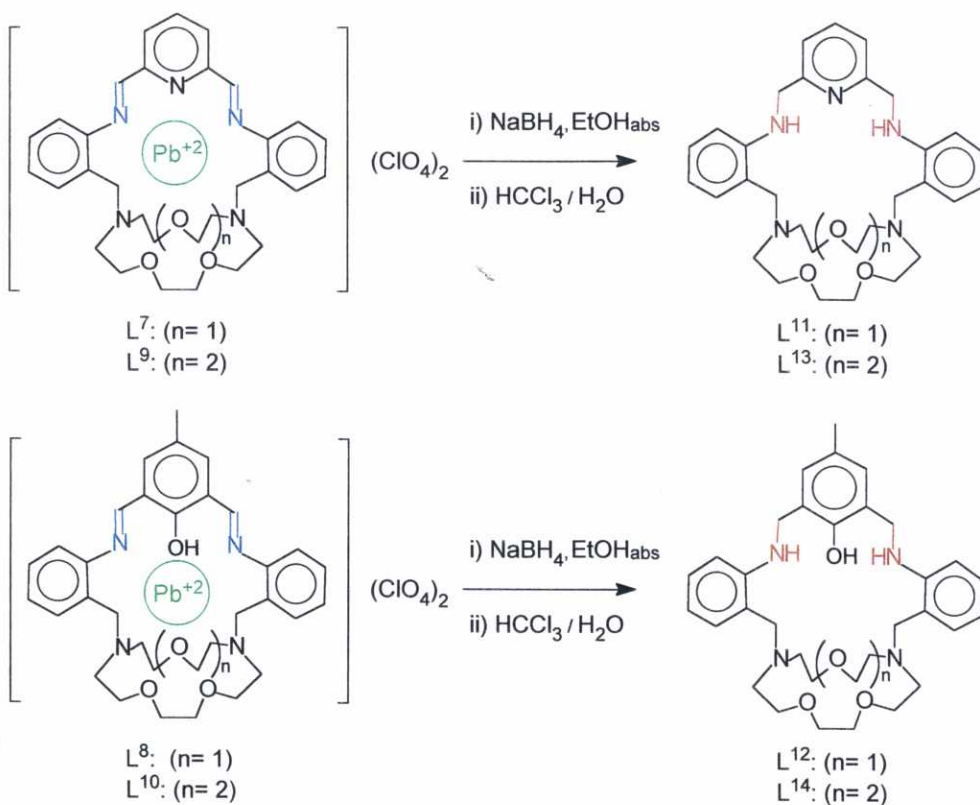
Tabla III.9.

Código	Fórmula	Procedimiento para aislar el producto una vez finalizado el reflujo	Color	Análisis Elemental ^a		
				% N	% C	% H
[7.3.1]	$Pb(L^7)(ClO_4)_2EtOH$	Se mantuvo en reposo hasta la aparición de cristales en el seno de la disolución que se filtraron y secaron a vacío	Amarillo intenso	7,0 (7,1)	40,5 (40,4)	4,5 (4,4)
[7.3.2]	$Pb(L^7)(SCN)_2O,5EtOH$	Se mantuvo en reposo hasta la aparición de un precipitado que se filtró y secó a vacío	Amarillo pálido	11,2 (11,2)	46,5 (46,7)	4,6 (4,6)
[9.3.1]	$Pb(L^7)(ClO_4)_2$	Se mantuvo en reposo hasta la aparición de un precipitado que se filtró y secó a vacío	Amarillo intenso			^b
[9.3.2]	$Pb(L^7)(SCN)_2 \cdot 2H_2O$	Se concentró hasta un cuarto del volumen inicial y se mantuvo en reposo hasta la aparición de un precipitado que se filtró y secó a vacío	Amarillo intenso	11,1 (11,3)	45,2 (45,2)	5,9 (5,7)
[10.3.1]	$Pb(L^{10})(ClO_4)_2 \cdot 3H_2O$	Se la presencia de un precipitado en suspensión que se filtró, se lavó con éter y se secó a vacío.	Naranja	5,2 (5,1)	39,1 (39,6)	4,3 (4,8)
[10.3.2]	$Pb(L^{10})(SCN)_2 \cdot H_2O$	Se concentró hasta alcanzar 30 mL de volumen y se filtró y se dejó a reposar, los esferulitos y el precipitado formados se filtraron y secaron a vacío.	Naranja	8,7 (8,9)	47,1 (47,2)	4,6 (4,9)

^a Entre paréntesis se indica el valor teórico

^b Complejo caracterizado mediante m/z y FAB, en los que se observa que está impurificado por la presencia del complejo precursor [2.3.1]

III.8. SÍNTESIS DE LOS MACROBICICLOS LATERALES CON GRUPOS AMINA [L^{11} a L^{14}]



Procedimiento General:

Se disolvió el correspondiente criptato de plomo(II) en la mínima cantidad de etanol absoluto y se añadieron cada media hora pequeñas porciones de NaBH_4 , hasta alcanzar un exceso del 100%, agitando continuamente. Tras la adición se sometió la disolución a reflujo durante media hora y posteriormente se filtró en caliente a gravedad y se llevó el filtrado a sequedad en el rotavapor. El residuo obtenido se

extrajo varias veces con CHCl_3 / H_2O . Las sucesivas fracciones orgánicas se llevaron a sequedad, obteniéndose el producto deseado. A continuación se detallan las condiciones concretas para cada ligando, así como las modificaciones respecto al procedimiento general, las cantidades exactas utilizadas y los rendimientos obtenidos en cada caso:

En la síntesis de L^{11} se partió de una disolución de 0,206 g (0,2 mmol) de [7.3.1] en EtOH absoluto (100 mL) sobre la que se añadieron 0,035 g (0,9 mmol) de NaBH_4 . Durante la adición se observó una paulatina disminución en la intensidad del color amarillo inicial resultando finalmente una disolución blanca de aspecto turbio con un precipitado negro correspondiente al plomo libre, que se reflujo volviéndose totalmente incolora. Finalizado el reflujo se llevó la disolución a sequedad y se aisló el producto realizando diez extracciones sobre el residuo sólido obtenido. La disolución clorofórmica resultante se llevó a sequedad y el aceite se disolvió en acetonitrilo caliente, por lenta evaporación se formó un precipitado amarillo claro obteniéndose 0,079 g. P.f.:146-148 °C, exp. (teór.): %N: 12,6 (13,1); %C: 69,7 (70,0); %H: 7,6 (7,7). En una de las síntesis de este ligando se obtuvieron monocristales aptos para su caracterización difracción de rayos X por evaporación de la disolución del ligando una vez reducido y extraído. El producto obtenido resultó ser el correspondiente perclorato del complejo de sodio $[\text{Na}(\text{L}^{11})](\text{ClO}_4)$.

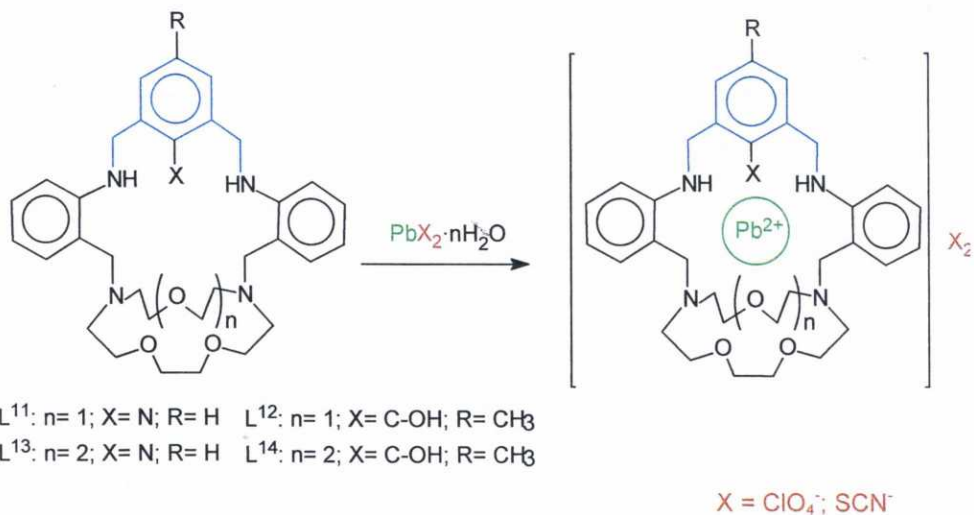
Para la síntesis de L^{12} se partió de una disolución de 0,149 g (0,2 mmol) de [8.3.1] en 100 ml de etanol absoluto a temperatura ambiente y con agitación y se le añadieron 0,030 g (0,8 mmol) de NaBH_4 en cuatro fracciones cada 20 minutos. La disolución se va volviendo más clara con el tiempo, resultando al final casi incolora pero con un sólido negro en suspensión. Se calentó quince minutos a reflujo y se concentró en el rotavapor hasta obtener un sólido amarillo que se extrajo doce veces con $\text{CHCl}_3/\text{H}_2\text{O}$. Se volvió a concentrar a sequedad tras secar la fase orgánica sobre MgSO_4 , y tras la adición y posterior evaporación lenta de hexano se obtuvo un producto color hueso que se filtró, se lavó con hexano y se secó sobre CaCl_2 . Se

obtuvieron 0,138 g. P.f.: 194-196 °C, exp. (teór.): %N: 9,7 (9,9); %C: 70,1 (70,7); %H: 7,6 (7,9). Se obtuvieron monocristales aptos para su estudio de difracción de rayos X por lenta evaporación de una disolución de este ligando en etanol.

En la síntesis de L^{13} se partió de una disolución de 0,210 g (0,2 mmoles) de [9.3.1] en etanol absoluto (100 mL) sobre la que se añadieron 0,035 g (0,9 mmoles) de $NaBH_4$. Durante la adición se observó una paulatina disminución en la intensidad del color amarillo inicial resultando finalmente una disolución turbia de color blanco mezclado con un precipitado negro, que se refluyó media hora. Finalizado el reflujo se llevó la disolución a sequedad y se aisló el producto realizando diez extracciones sobre el sólido obtenido. La disolución clorofórmica resultante se llevó a sequedad, y se obtuvieron 0,80 g de precipitado. P.f.: 164 °C, exp. (teór.): %N: 11,9 (12,1); %C: 69,0 (68,8); %H: 7,5 (7,9). Por recristalización del producto en acetonitrilo se obtuvieron monocristales aptos para su caracterización difracción de rayos X.

En la síntesis de L^{14} se partió de una disolución de 0,2597 g (0,32 mmoles) de $Pb(L^{10})(ClO_4)_2$ en etanol absoluto (100 mL) sobre la que se añadieron 0,049 g (1,28 mmoles) de $NaBH_4$. Durante la adición se observó una paulatina disminución en la intensidad del color naranja inicial resultando finalmente una disolución turbia de color blanco mezclado con un precipitado negro, que se refluyó media hora. Finalizado el reflujo se llevó la disolución a sequedad y se aisló el producto realizando diez extracciones sobre el sólido obtenido. La disolución clorofórmica resultante se llevó a sequedad, y se obtuvieron 0,022 g de precipitado. P.f.: 98-100 °C.

III.9. SÍNTESIS DE COMPLEJOS DE PLOMO(II) CON LOS MACROBICICLOS LATERALES CON GRUPOS AMINA



Procedimiento General:

Sobre una disolución del ligando en etanol absoluto, mantenida a reflujo, se añadió la sal metálica correspondiente. La mezcla se dejó a reflujo con agitación durante 24 horas, observándose cambios en el aspecto y color de la misma. El producto caracterizado precipitó de la disolución, se filtró y se secó a vacío.

A continuación se detallan las condiciones concretas para cada compuesto, así como las modificaciones respecto al procedimiento general, las cantidades utilizadas y los rendimientos obtenidos en cada caso.

Síntesis de Pb(L¹¹)(ClO₄)₂·MeOH

Compuesto [11.3.1]

Se disolvieron 0,0402 g (0,1 mmol) de L¹¹ y 0,033 g (0,1 mmol) de perclorato de plomo (II) en 10 ml y 5 mL de etanol absoluto respectivamente. Se mezclaron ambas disoluciones y la resultante se calentó a reflujo con agitación durante dos horas, finalizando el período, la disolución resultante turbia de color blanquecino se dejó enfriar hasta alcanzar la temperatura ambiente, a continuación se filtró recogiendo un precipitado blanco. Se obtuvieron 0,0554 g. P.f.: 270°C (descomp.) [exp. (teór.): %N: 7,0 (7,2); %C: 39,3 (39,6); %H: 4,8 (4,6)].

Tras difundir lentamente éter etílico en una disolución del producto en metanol se obtuvieron monocristales de fórmula [Pb(L¹¹)(CH₃OH)](ClO₄)₂ aptos para la difracción de rayos X.

Síntesis de Pb(L¹¹)(SCN)₂

Compuesto [11.3.2]

Se disolvieron 0,040 g (0,1 mmol) de L¹¹ y 0,0231 g (0,1 mmol) de tiocianato de plomo(II) en 10 mL y 5 mL de etanol absoluto, respectivamente. Se mezclaron ambas disoluciones y la resultante se calentó a reflujo con agitación durante diecisiete horas, tras las que se encontró una disolución translúcida de color blanquecino. Se filtró a vacío y se obtuvieron 0,055 g de un precipitado de color blanco. P.f.: 265°C.

Tras la difusión lenta de una disolución del complejo en metanol / acetonitrilo sobre éter, se obtuvieron cristales de fórmula [Pb(L¹¹)](SCN)₂·0,5H₂O aptos para difracción de rayos X.

Síntesis de Pb(L¹²)(ClO₄)₂·1,5H₂O

Compuesto [12.3.1]

Se disolvieron 0,0240 g (0,04 mmol) de L¹² y 0,0197 g (0,04 mmol) de perclorato de plomo(II) en 15 mL y 9 mL de etanol absoluto, respectivamente. Se

mezclaron ambas disoluciones y la resultante se calentó a reflujo con agitación durante ocho horas, tras las que se encontró una disolución translúcida de color blanquecino. Se dejó enfriar y se filtró a vacío y lavó con éter el producto aislado. Se obtuvieron 0,0367 g de un precipitado de color blanco. [exp. (teór.): %N: 5,4 (5,7); %C: 40,5 (40,5); %H: 4,5 (4,7)].

Síntesis de $\text{Pb}(\text{L}^{13})(\text{ClO}_4)_2$

Compuesto [13.3.1]

Se disolvieron 0,0201 g (0,04 mmol) de L^{13} y 0,0160 g (0,04 mmol) de tiocianato de plomo(II) en 5 mL y 2 mL de etanol absoluto, respectivamente. Se mezclaron ambas disoluciones y la resultante se calentó a reflujo con agitación durante veintiuna horas, tras las que se encontró una disolución translúcida de color blanquecino. Se dejó enfriar y se filtró a vacío; se obtuvieron 0,0278 g de un precipitado de color blanco. P.f.: 239 °C (descomp.).

Síntesis de $\text{Pb}(\text{L}^{13})(\text{SCN})_2 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$

Compuesto [13.3.2]

Se disolvieron 0,0201 g (0,03 mmol) de L^{13} y 0,0160 g (0,04 mmol) de tiocianato de plomo(II) en 5 mL y 2 mL de etanol absoluto, respectivamente. Se mezclaron ambas disoluciones y la resultante se calentó a reflujo con agitación durante veintiuna horas, tras las que se encontró una disolución translúcida de color blanquecino. Se dejó enfriar y se filtró a vacío; se obtuvieron 0,0278 g de un precipitado de color blanco. P.f.: 222°C (descomp.). [exp. (teór.): %N: 10,5 (10,8); %C: 46,0 (46,3); %H: 4,8 (5,1)].

III.10. MÉTODOS EXPERIMENTALES PARA EL ESTUDIO DE LOS PRECURSORES Y DE LOS COMPLEJOS

Análisis Elemental.

Los porcentajes de carbono, nitrógeno, azufre e hidrógeno se determinaron en un analizador elemental CARLO ERBA EA 1108.

Espectroscopía ir.

Los espectros ir se registraron en un espectrofotómetro infrarrojo Perkin Elmer 16PC FT-IR, en un Mattson Cygnus 100, en un PERKIN ELMER 1330 o en un BRUKER Vector 22 como pastillas de KBr y/o como suspensión en nujol.

Espectroscopía de rmn.

Los espectros de rmn de ^1H y ^{13}C de los precursores, ligandos y complejos se registraron usando un espectrómetro BRUKER AC 200 F, operando a 200 MHz., empleándose como disolventes: acetona- d_6 , DMSO- d_6 , CD_3CN y/o CDCl_3 . Los espectros COSY, HMQC y HMBC se realizaron en un espectrómetro BRUKER WM-500 operando a 500 MHz empleándose como disolvente acetonitrilo deuterado.

Espectroscopía UV-Visible.

Las medidas fueron realizadas en un espectrofotómetro UVICON 942 de doble haz provisto de carro portacubetas termostatzado de la casa KONTRON INSTRUMENTS, Perkin-Elmer Lambda 900 y un Hewlett-Packard 8452A empleándose acetonitrilo como disolvente.

Espectrometría de Masas.

Los espectros de masas de los precursores, ligandos y complejos se registraron usando un espectrómetro FISIONS QUATRO mediante las técnicas de

impacto electrónico (IE) y bombardeo atómico rápido (FAB) con iones Cs^+ , utilizando tioglicerol o alcohol nitrobenílico como matriz.

Medidas de la Conductividad

Las medidas de conductividad molar de los complejos se realizaron a 20°C en disoluciones de acetonitrilo de concentración $10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ aproximadamente. Se utilizó un conductivímetro CRISON Micro CM 2201.

Puntos de Fusión.

Los puntos de fusión de los precursores y de los distintos complejos se midieron en un aparato GALLENKAMP.

Estudios de Estabilidad

Los espectros electrónicos se registraron a 20°C utilizando celdas de cuarzo de 1,0 cm con dos equipos diferentes: un Perkin-Elmer Lambda 900 UV-Vis y un Hewlett Packard 8452A con un sistema de detección de red de diodos.

En el procedimiento para la determinación de las constantes de estabilidad de los complejos derivados de los éteres *lariat* L^1 , L^2 , L^3 y L^6 y de los receptores laterales saturados L^{11} y L^{13} ha sido el siguiente: sobre una disolución de ligando ($\sim 10^{-5} \text{ M}$) en (25 o 50 mL) de acetonitrilo se añadieron sucesivamente alícuotas de (25 - 300 μL) de otra disolución de sal metálica ($\sim 10^{-3} \text{ M}$) en el mismo disolvente. En la **tabla III.10** se recogen las concentraciones de las disoluciones de trabajo.

Tabla III.10. Condiciones de trabajo y valor de las constantes de estabilidad determinadas para los complejos de plomo(II) y cadmio(II) con los receptores L¹, L², L³, L⁶, L¹¹ a L¹⁴.

CODIGO	CONCENTRACIÓN DE LA DISOLUCIÓN DE SAL METÁLICA (M)	CONCENTRACIÓN DE LA DISOLUCIÓN DE LIGANDO (M)	INTERVALO DE LONGITUDES DE ONDA UTILIZADAS EN EL CÁLCULO (nm)	RELACIÓN MOLAR METAL:LIGANDO
[1.3.1]	1,5·10 ⁻³	1,4·10 ⁻⁵	260-310	0-2,4
[2.3.1]	1,5·10 ⁻³	1,7·10 ⁻⁵	255-320	0-2,4
[3.3.1]	1,5·10 ⁻³	1,7·10 ⁻⁵	250-312	0-2,4
[6.3.1]	1,0·10 ⁻³	1,2·10 ⁻⁵	375-466	0-6,0
[1.2.1]	1,5·10 ⁻³	1,5·10 ⁻⁵	270-315	0-2,4
[2.2.1]	1,5·10 ⁻³	1,5·10 ⁻⁵	270-315	0-2,4
[3.2.1]	1,5·10 ⁻³	1,7·10 ⁻⁵	270-350	0-2,4
[11.3.1]	1,0·10 ⁻³	1,0·10 ⁻⁵	239-550	0-4,2
[12.3.1]	1,0·10 ⁻³	1,0·10 ⁻⁵	220-285	0-6,6
[13.3.1]	1,0·10 ⁻³	1,0·10 ⁻⁵	239-263	0-4,2
[14.3.1]	1,0·10 ⁻³	1,0·10 ⁻⁵	220-260	0-5,8

El procedimiento para la determinación de las constantes de transmetalación es similar al descrito anteriormente para la determinación por métodos directos. Sobre una disolución de criptato (~10⁻⁵ M) en (25 o 50 mL) de acetonitrilo se añadieron sucesivamente alícuotas de (25 - 300 µL) de otra disolución de sal metálica (~10⁻³ M) en el mismo disolvente. Para los métodos competitivos las alícuotas añadidas a la disolución de criptato son de una disolución de L¹ o L² (~10⁻³ M). En la **tabla III.11** se recogen las concentraciones de las disoluciones de trabajo.

Tabla III.11. Condiciones de trabajo utilizadas en los procesos competitivos y de transmetalación.

REACCIÓN	CONCENTRACIÓN DE LA DISOLUCIÓN DE LIGANDO (M)	CONCENTRACIÓN DE LA DISOLUCIÓN DE CRIPTATO (M)	CONCENTRACIÓN DE LA DISOLUCIÓN DE SAL METALICA (M)	VOLUMEN DE TRABAJO (mL)
$Cd(L^1)(ClO_4)_2 + L^1$	$9,8 \cdot 10^{-3}$	$1,1 \cdot 10^{-5}$	-	50
$Ba(L^1)(ClO_4)_2 + L^1$	$9,8 \cdot 10^{-3}$	$1,0 \cdot 10^{-5}$	-	50
$Pb(L^9)(ClO_4)_2 + L^2$	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$9,2 \cdot 10^{-6}$	-	50
$Pb(L^2)(ClO_4)_2 + Ba(ClO_4)_2$	-	$9,1 \cdot 10^{-6}$	$1,0 \cdot 10^{-3}$	50
$Ba(L^7)(ClO_4)_2 + Cd(ClO_4)_2$	-	$1,0 \cdot 10^{-5}$	$1,0 \cdot 10^{-3}$	25
$Ba(L^7)(ClO_4)_2 + Pb(ClO_4)_2$	-	$1,0 \cdot 10^{-5}$	$1,0 \cdot 10^{-3}$	25
$Cd(L^7)(ClO_4)_2 + Pb(ClO_4)_2$	-	$1,1 \cdot 10^{-5}$	$1,0 \cdot 10^{-3}$	25
$Pb(L^7)(ClO_4)_2 + Ba(ClO_4)_2$	-	$1,0 \cdot 10^{-5}$	$1,0 \cdot 10^{-3}$	50
$Ba(L^9)(ClO_4)_2 + Pb(ClO_4)_2$	-	$9,5 \cdot 10^{-6}$	$9,5 \cdot 10^{-3}$	50
$Pb(L^9)(ClO_4)_2 + Ba(ClO_4)_2$	-	$9,2 \cdot 10^{-6}$	$1,0 \cdot 10^{-3}$	50
$Ba(L^8)(ClO_4)_2 + Pb(ClO_4)_2$	-	$1,0 \cdot 10^{-5}$	$1,0 \cdot 10^{-3}$	50
$Ba(L^{10})(ClO_4)_2 + Pb(ClO_4)_2$	-	$9,4 \cdot 10^{-5}$	$9,5 \cdot 10^{-3}$	50

La fuerza iónica se ajustó a $I = 10^{-3}$ M con perclorato de tetrabutilamonio para todas las disoluciones en cada valoración. Los tiempos de espera entre las adiciones de titrante fueron de quince minutos con el fin de permitir que los sistemas alcanzasen el equilibrio. Finalizada la adición se registró un último espectro en cada valoración treinta minutos más tarde de la última medida realizada para verificar que las cinéticas de las reacciones no interferían y gobernaban los equilibrios.

Difracción de Rayos X de Monocristal

Los estudios de difracción de rayos X de los monocristales se llevaron a cabo en los siguientes equipos: difractómetro de monocristal Bruker Smart 1000 CCD o difractómetro de monocristal Siemens Smart 1000 CCD. En las **tablas III.12 a III.41** se indican los datos cristalográficos de todos aquellos compuestos en los que ha sido posible aislar monocristales aptos para su estudio por difracción de rayos X.

Los paquetes informáticos utilizados en la resolución de las estructuras cristalinas fueron: SHELXL93,^[183] SHELXTL-PC^[184] o SHELXL97.^[185]

¹⁸³ G.M. Sheldrick, SHELXL93, *Sistema integrado para resolución y refinado de estructuras cristalinas a partir de datos de difracción de rayos X*, Universidad de Gottigen, Alemania (1993).

¹⁸⁴ Versión SHELXTL-PC, *Sistema integrado para resolución y refinado de estructuras cristalinas a partir de los datos de difracción de Rayos X*, Revisión 5.1., Bruker AXS LTD (1997).

¹⁸⁵ G.M. Sheldrick, SHELXL97, *Sistema integrado para resolución y refinado de estructuras cristalinas a partir de los datos de difracción de Rayos X*, Universidad de Gottigen, Alemania (1997).

Tabla III.12.

Código	L ¹
Fórmula empírica	C ₂₄ H ₃₆ N ₄ O ₃
Peso molecular	428,57
Equipo instrumental	Bruker Smart 1000 CCD
Temperatura	293 (2) K
Longitud de onda	0,71073 Å
Sistema cristalino	Triclínico
Grupo espacial	P $\bar{1}$
Dimensiones de la celdilla unidad	a = 10,249 (2) Å α = 86,97 (2)° b = 10,405 (4) Å β = 70,050 (10)° c = 12,157 (3) Å γ = 78,58 (3)°
Volumen	1194,4 (6) Å ³
Z	2
Densidad (calculada)	1,192 Mg/m ³
Coefficiente de absorción	0,079 mm ⁻¹
F(000)	464
Tamaño del cristal y color	0,85 × 0,43 × 0,25 mm ³ (incoloro)
Intervalo de θ para la toma de datos	1,78 a 25,00°.
Intervalo de los índices	-1 ≤ h ≤ 11; -12 ≤ k ≤ 12; -13 ≤ l ≤ 14
Reflexiones tomadas	4972
Reflexiones independientes	4201 [R(int) = 0,0506]
Método de resolución	Métodos directos
Corrección de absorción	Semiempírico
Máx. y mín. de transmisión	0,9788 y 0,4373
Método de refinamiento	Método de mínimos cuadrados de matriz completa sobre F ²
Datos / restricciones / parámetros	4201 / 0 / 281
Calidad del método de ajuste (GOF)	1,029
Esquema de peso (w)	w=1/[σ ² (Fo ²) + (0,0869×P) ² + 0,8293×P] donde P = (Fo ² + 2×Fc ²) / 3
Índices R finales [I > 2σ(I)]	R1 = 0,0660, wR2 = 0,1755
Índices R (para todos los datos)	R1 = 0,0845, wR2 = 0,1930
Coefficiente de extinción	0,026 (6)
Densidad residual	0,859 y -0,396 e.Å ⁻³
Paquete informático utilizado en la resolución	SHELXL93 ^[183]

Tabla III.13.

Código	[1.1.1] recristalizado
Fórmula empírica	$C_{24}H_{36}Cl_2N_4O_{11}Ba$
Peso molecular	764,81
Equipo instrumental	Siemens Smart 1000 CCD
Temperatura	293 (2) K
Longitud de onda	0,71073 Å
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	$P2_1/c$
Dimensiones de la celdilla unidad	$a = 14,040 (5) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$ $b = 14,042 (6) \text{ \AA}$ $\beta = 91,75 (3)^\circ$ $c = 15,556 (7) \text{ \AA}$ $\gamma = 90^\circ$
Volumen	$3065 (2) \text{ \AA}^3$
Z	4
Densidad (calculada)	$1,657 \text{ Mg/m}^3$
Coefficiente de absorción	$1,532 \text{ mm}^{-1}$
F(000)	1544
Tamaño del cristal y color	$0,79 \times 0,43 \times 0,13 \text{ mm}^3$ (inoloro)
Intervalo de θ para la toma de datos	$1,95$ a $25,05^\circ$.
Intervalo de los índices	$-1 \leq h \leq 16; -1 \leq k \leq 16; -18 \leq l \leq 18$
Reflexiones tomadas	6632
Reflexiones independientes	5381 [$R(\text{int}) = 0,0389$]
Método de resolución	Métodos directos
Corrección de absorción	Semiempírico
Máx. y mín. de transmisión	0,8932 y 0,1459
Método de refinamiento	Método de mínimos cuadrados de matriz completa sobre F^2
Datos / restricciones / parámetros	5381 / 0 / 379
Calidad del método de ajuste (GOF)	1,019
Esquema de peso (w)	$w = 1 / [\sigma^2(F_o^2) + (0,0628 \times P)^2 + 1,738 \times P]$ donde $P = (F_o^2 + 2 \times F_c^2) / 3$
Índices R finales [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0,0408, wR2 = 0,1002$
Índices R (para todos los datos)	$R1 = 0,0576, wR2 = 0,1107$
Densidad residual	0,805 y $-0,822 \text{ e. \AA}^{-3}$
Paquete informático utilizado en la resolución	SHELXL93 ^[183]

Tabla III.14.

Código	[1.1.2] recristalizado
Fórmula empírica	$C_{26}H_{36}N_6O_3S_2Ba$
Peso molecular	682,07
Equipo instrumental	Siemens Smart 1000 CCD
Temperatura	298 (2) K
Longitud de onda	0,71073 Å
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	$P2_1$
Dimensiones de la celdilla unidad	$a = 10,487 (2) \text{ \AA} \quad \alpha = 90^\circ$ $b = 12,2591 (2) \text{ \AA} \quad \beta = 95,0290 (10)^\circ$ $c = 11,9750 (3) \text{ \AA} \quad \gamma = 90^\circ$
Volumen	$1533,71 (5) \text{ \AA}^3$
Z	2
Densidad (calculada)	$1,477 \text{ Mg/m}^3$
Coefficiente de absorción	$1,467 \text{ mm}^{-1}$
F(000)	692
Tamaño del cristal y color	$0,20 \times 0,10 \times 0,05 \text{ mm}^3$ (incoloro)
Intervalo de θ para la toma de datos	1,71 a $28,31^\circ$.
Intervalo de los índices	$-13 \leq h \leq 13; -10 \leq k \leq 16; -15 \leq l \leq 15$
Reflexiones tomadas	11420
Reflexiones independientes	5697 [$R(\text{int}) = 0,0745$]
Método de resolución	Métodos directos
Corrección de absorción	Semiempírico
Máx. y mín. de transmisión	0,9303 y 0,7579
Método de refinamiento	Método de mínimos cuadrados de matriz completa sobre F^2
Datos / restricciones / parámetros	5697 / 27 / 353
Calidad del método de ajuste (GOF)	1,050
Esquema de peso (w)	$w = 1 / [\sigma^2(F_o^2) + (0,0212 \times P)^2 + 0,000 \times P]$ donde $P = (F_o^2 + 2 \times F_c^2) / 3$
Índices R finales [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0,0544, wR2 = 0,0797$
Índices R (para todos los datos)	$R1 = 0,1115, wR2 = 0,0988$
Parámetro de estructura absoluta	0,02 (2)
Densidad residual	0,770 y -0,918 e.Å ⁻³
Paquete informático utilizado en la resolución	SHELXTL-PC ^[184]

Tabla III.15.

Código	[1.3.1] recristalizado
Fórmula empírica	$C_{24}H_{36}Cl_2N_4O_{11}Pb$
Peso molecular	834,66
Equipo instrumental	Siemens Smart 1000 CCD
Temperatura	298 (2) K
Longitud de onda	0,71073 Å
Sistema cristalino	Triclinico
Grupo espacial	$P \bar{1}$
Dimensiones de la celdilla unidad	$a = 8,8027 (5) \text{ \AA}$ $\alpha = 91,1770 (10)^\circ$ $b = 10,7781 (6) \text{ \AA}$ $\beta = 105,2300 (10)^\circ$ $c = 16,4298 (8) \text{ \AA}$ $\gamma = 100,5180 (10)^\circ$
Volumen	1474,92 (14) Å ³
Z	2
Densidad (calculada)	1,879 Mg/m ³
Coefficiente de absorción	5,965 mm ⁻¹
F(000)	824
Tamaño del cristal y color	0,55 × 0,25 × 0,15 mm ³ (incoloro)
Intervalo de θ para la toma de datos	2,86 a 25,00°.
Intervalo de los índices	-12 ≤ h ≤ 13; -16 ≤ k ≤ 15; -23 ≤ l ≤ 25
Reflexiones tomadas	8176
Reflexiones independientes	5118 [R(int) = 0,0582]
Método de resolución	Métodos directos
Corrección de absorción	Semiempírico
Máx. y mín. de transmisión	0,4552 y 0,2994
Método de refinamiento	Método de mínimos cuadrados de matriz completa sobre F ²
Datos / restricciones / parámetros	5056 / 0 / 379
Calidad del método de ajuste (GOF)	1,070
Esquema de peso (w)	$w = 1 / [\sigma^2(F_o^2) + (0,0421 \times P)^2 + 9,5106 \times P]$ donde $P = (F_o^2 + 2 \times F_c^2) / 3$
Índices R finales [I > 2σ(I)]	R1 = 0,0440, wR2 = 0,1025
Índices R (para todos los datos)	R1 = 0,0524, wR2 = 0,1110
Densidad residual	1,574 y -1,624 e.Å ⁻³
Paquete informático utilizado en la resolución	SHELXTL-PC ^[184]

Tabla III.16.

Código	[1.3.2] recristalizado
Fórmula empírica	$C_{26}H_{40}N_6O_5PbS_2$
Peso molecular	787,95
Equipo instrumental	Siemens Smart 1000 CCD
Temperatura	298 (2) K
Longitud de onda	0,71073 Å
Sistema cristalino	Ortorrómico
Grupo espacial	$Pna2_1$
Dimensiones de la celdilla unidad	$a = 16,2938 (13) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$ $b = 14,1715 (11) \text{ \AA}$ $\beta = 90^\circ$ $c = 14,1374 (11) \text{ \AA}$ $\gamma = 90^\circ$
Volumen	$3264,4 (4) \text{ \AA}^3$
Z	4
Densidad (calculada)	$1,603 \text{ Mg/m}^3$
Coefficiente de absorción	$5,339 \text{ mm}^{-1}$
F(000)	1568
Tamaño del cristal y color	$0,50 \times 0,30 \times 0,30 \text{ mm}^3$ (incoloro)
Intervalo de θ para la toma de datos	1,90 a $28,31^\circ$.
Intervalo de los índices	$-13 \leq h \leq 21$; $-18 \leq k \leq 18$; $-18 \leq l \leq 18$
Reflexiones tomadas	22155
Reflexiones independientes	7885 [$R(\text{int}) = 0,0496$]
Método de resolución	Métodos directos
Corrección de absorción	Semiempírico
Máx. y mín. de transmisión	0,2973 y 0,1755
Método de refinamiento	Método de mínimos cuadrados de matriz completa sobre F^2
Datos / restricciones / parámetros	7885 / 37 / 362
Calidad del método de ajuste (GOF)	1,041
Esquema de peso (w)	$w = 1 / [\sigma^2(F_o^2) + (0,0601 \times P)^2 + 26,7776 \times P]$ donde $P = (F_o^2 + 2 \times F_c^2) / 3$
Índices R finales [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0,0558$, $wR2 = 0,1418$
Índices R (para todos los datos)	$R1 = 0,0857$, $wR2 = 0,1517$
Parámetro de estructura absoluta	0,683 (15)
Densidad residual	2,039 y $-3,405 \text{ e. \AA}^{-3}$
Paquete informático utilizado en la resolución	SHELXL97 ^[185]

Tabla III.17.

Código	L ²
Fórmula empírica	C ₂₆ H ₄₀ N ₄ O ₄
Peso molecular	472,62
Equipo instrumental	Siemens Smart 1000 CCD
Temperatura	298 (2) K
Longitud de onda	0,71073 Å
Sistema cristalino	Triclínico
Grupo espacial	P $\bar{1}$
Dimensiones de la celdilla unidad	a = 10,5052 (8) Å α = 67,738 (2)° b = 11,2181 (9) Å β = 85,477 (2)° c = 12,8678 (9) Å γ = 68,682 (10)°
Volumen	1304,3 (2) Å ³
Z	2
Densidad (calculada)	1,203 Mg/m ³
Coefficiente de absorción	0,082 mm ⁻¹
F(000)	512
Tamaño del cristal y color	1,00 × 0,55 × 0,25 mm ³ (incoloro)
Intervalo de θ para la toma de datos	3,18 a 25,00°.
Intervalo de los índices	-15 ≤ h ≤ 16; -17 ≤ k ≤ 14; -19 ≤ l ≤ 12
Reflexiones tomadas	6789
Reflexiones independientes	4327 [R(int) = 0,0836]
Método de resolución	Métodos directos
Corrección de absorción	SADABS
Máx. y mín. de transmisión	1,000000 y 0,586771
Método de refinamiento	Método de mínimos cuadrados de matriz completa sobre F ²
Datos / restricciones / parámetros	4327 / 0 / 324
Calidad del método de ajuste (GOF)	1,050
Esquema de peso (w)	w = 1/[$\sigma^2(F_o^2) + (0,1196 \times P)^2 + 0,2372 \times P$] donde P = (Fo ² + 2 × Fc ²) / 3
Índices R finales [I > 2 σ (I)]	R1 = 0,0672, wR2 = 0,1893
Índices R (para todos los datos)	R1 = 0,0848, wR2 = 0,2055
Densidad residual	0,494 y -0,255 e.Å ⁻³
Paquete informático utilizado en la resolución	SHELXL97 ^[185]

Tabla III.18.

Código	[2.1.1] recristalizado
Fórmula empírica	$C_{26}H_{40}Cl_2N_4O_{12}Ba$
Peso molecular	808,86
Equipo instrumental	Siemens Smart 1000 CCD
Temperatura	293 (2) K
Longitud de onda	0,71073 Å
Sistema cristalino	Triclinico
Grupo espacial	$P \bar{1}$
Dimensiones de la celdilla unidad	$a = 10,467 \text{ Å}$ $\alpha = 85,0750 (10)^\circ$ $b = 10,4755 (2) \text{ Å}$ $\beta = 80,9070 (10)^\circ$ $c = 16,9911 (3) \text{ Å}$ $\gamma = 61,6270 (10)^\circ$
Volumen	$1618,47 (4) \text{ Å}^3$
Z	2
Densidad (calculada)	$1,660 \text{ Mg/m}^3$
Coefficiente de absorción	$1,458 \text{ mm}^{-1}$
F(000)	820
Tamaño del cristal y color	$0,50 \times 0,40 \times 0,25 \text{ mm}^3$ (incolore)
Intervalo de θ para la toma de datos	1,21 a $28,22^\circ$.
Intervalo de los índices	$-13 \leq h \leq 13$; $-13 \leq k \leq 11$; $-22 \leq l \leq 22$
Reflexiones tomadas	10869
Reflexiones independientes	7715 [$R(\text{int}) = 0,0295$]
Método de resolución	Métodos directos
Corrección de absorción	Semiempírico
Máx. y mín. de transmisión	0,7120 y 0,5293
Método de refinamiento	Método de mínimos cuadrados de matriz completa sobre F^2
Datos / restricciones / parámetros	7715 / 227 / 455
Calidad del método de ajuste (GOF)	0,987
Esquema de peso (w)	$w = 1 / [\sigma^2(F_o^2) + (0,0512 \times P)^2 + 0,00 \times P]$ donde $P = (F_o^2 + 2 \times F_c^2) / 3$
Índices R finales [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0,0489$, $wR_2 = 0,0993$
Índices R (para todos los datos)	$R_1 = 0,0764$, $wR_2 = 0,1132$
Densidad residual	$1,121$ y $-0,858 \text{ e.Å}^{-3}$
Paquete informático utilizado en la resolución	SHELXL97 ^[185]

Tabla III.19.

Código	[2.1.2] recristalizado
Fórmula empírica	$C_{28}H_{42}N_6O_5S_2Ba$
Peso molecular	744,14
Equipo instrumental	Siemens Smart 1000 CCD
Temperatura	293 (2) K
Longitud de onda	0,71073 Å
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	$P2_1/n$
Dimensiones de la celdilla unidad	$a = 9,954 (5) \text{ \AA}$ $\alpha = 89,987 (5)^\circ$ $b = 29,193 (5) \text{ \AA}$ $\beta = 91,371 (5)^\circ$ $c = 11,313 (5) \text{ \AA}$ $\gamma = 90,023 (5)^\circ$
Volumen	$3286 (2) \text{ \AA}^3$
Z	4
Densidad (calculada)	$1,504 \text{ Mg/m}^3$
Coefficiente de absorción	$1,380 \text{ mm}^{-1}$
F(000)	1520
Tamaño del cristal y color	$0,50 \times 0,40 \times 0,25 \text{ mm}^3$ (incolore)
Intervalo de θ para la toma de datos	1,40 a $28,28^\circ$.
Intervalo de los índices	$-13 \leq h \leq 8$; $-37 \leq k \leq 38$; $-14 \leq l \leq 15$
Reflexiones tomadas	22541
Reflexiones independientes	8113 [$R(\text{int}) = 0,0305$]
Método de resolución	Métodos directos
Corrección de absorción	Semiempírico
Máx. y mín. de transmisión	0,7241 y 0,5452
Método de refinamiento	Método de mínimos cuadrados de matriz completa sobre F^2
Datos / restricciones / parámetros	8113 / 38 / 389
Calidad del método de ajuste (GOF)	1,042
Esquema de peso (w)	$w = 1 / [\sigma^2(F_o^2) + (0,0247 \times P)^2 + 1,84 \times P]$ donde $P = (F_o^2 + 2 \times F_c^2) / 3$
Índices R finales [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0,0351$, $wR2 = 0,0665$
Índices R (para todos los datos)	$R1 = 0,0543$, $wR2 = 0,0727$
Densidad residual	0,577 y $-0,506 \text{ e. \AA}^{-3}$
Paquete informático utilizado en la resolución	SHELXL97 ^[185]

Tabla III.20.

Código	[2.3.2] recristalizado
Fórmula empírica	$C_{28}H_{40}N_6O_4S_2Pb$
Peso molecular	795.97
Equipo instrumental	Siemens Smart 1000 CCD
Temperatura	298 (2) K
Longitud de onda	0,71073 Å
Sistema cristalino	Triclínico
Grupo espacial	$P \bar{1}$
Dimensiones de la celdilla unidad	$a = 7,9580 (2) \text{ \AA}$ $\alpha = 68,2570 (10)^\circ$ $b = 10,2778 (2) \text{ \AA}$ $\beta = 71,2020 (10)^\circ$ $c = 11,4938 (2) \text{ \AA}$ $\gamma = 68,3240 (10)^\circ$
Volumen	792,52 (3) Å ³
Z	1
Densidad (calculada)	1,668 Mg/m ³
Coefficiente de absorción	5,496 mm ⁻¹
F(000)	396
Tamaño del cristal	0,20 × 0,15 × 0,05 mm ³ (incoloro)
Intervalo de θ para la toma de datos	1,95 a 28,42°.
Intervalo de los índices	-10 ≤ h ≤ 8; -13 ≤ k ≤ 12; -13 ≤ l ≤ 15
Reflexiones tomadas	5575
Reflexiones independientes	3827 [R(int) = 0,0328]
Método de resolución	Métodos directos
Corrección de absorción	Semiempírico
Máx. y mín. de transmisión	0,7707 y 0,4061
Método de refinamiento	Método de mínimos cuadrados de matriz completa sobre F ²
Datos / restricciones / parámetros	3827 / 0 / 187
Calidad del método de ajuste (GOF)	1,018
Esquema de peso (w)	$w = 1 / [\sigma^2(F_o^2) + (0,0415 \times P)^2 + 0,000 \times P]$ donde $P = (F_o^2 + 2 \times F_c^2) / 3$
Índices R finales [I > 2σ(I)]	R1 = 0,0418, wR2 = 0,0881
Índices R (para todos los datos)	R1 = 0,0433, wR2 = 0,0942
Densidad residual	1,414 y -2,511 e.Å ⁻³
Paquete informático utilizado en la resolución	SHELXTL-PC ^[184]

Tabla III.21.

Código	[3.3.2] recristalizado
Fórmula empírica	$C_{28}H_{40}N_6O_4S_2Pb$
Peso molecular	795.97
Equipo instrumental	Siemens Smart 1000 CCD
Temperatura	293 (2) K
Longitud de onda	0,71073 Å
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	P21/a
Dimensiones de la celdilla unidad	$a = 19,4091 (8) \text{ \AA}$ $\alpha = 90,0000 (10)^\circ$ $b = 8,9255 (4) \text{ \AA}$ $\beta = 106,9800 (10)^\circ$ $c = 19,7706 (8) \text{ \AA}$ $\gamma = 90,0000 (10)^\circ$
Volumen	$3275.7 (2) \text{ \AA}^3$
Z	4
Densidad (calculada)	$1,614 \text{ Mg/m}^3$
Coefficiente de absorción	$5,319 \text{ mm}^{-1}$
F(000)	1584
Tamaño del cristal	$0,40 \times 0,20 \times 0,20 \text{ mm}^3$ (inoloro)
Intervalo de θ para la toma de datos	2,14 a $30,49^\circ$.
Intervalo de los índices	$-22 \leq h \leq 27$; $-12 \leq k \leq 10$; $-28 \leq l \leq 19$
Reflexiones tomadas	24913
Reflexiones independientes	9396 [$R(\text{int}) = 0,1006$]
Método de resolución	Métodos directos
Corrección de absorción	Semiempírico
Máx. y mín. de transmisión	0,4160 y 0,2248
Método de refinamiento	Método de mínimos cuadrados de matriz completa sobre F^2
Datos / restricciones / parámetros	9396 / 0 / 386
Calidad del método de ajuste (GOF)	0,918
Esquema de peso (w)	$w = 1 / [\sigma^2(F_o^2) + (0,0398 \times P)^2 + 0,0000 \times P]$ donde $P = (F_o^2 + 2 \times F_c^2) / 3$
Índices R finales [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0,0544$, $wR2 = 0,0892$
Índices R (para todos los datos)	$R1 = 0,1421$, $wR2 = 0,1104$
Densidad residual	0,781 y $-0,856 \text{ e. \AA}^{-3}$
Paquete informático utilizado en la resolución	SHELXTL-PC ^[184]

Tabla III.22.

Código	L ⁴
Fórmula empírica	C ₂₈ H ₄₈ Br _{0.5} N _{4.5} O ₆
Peso molecular	583,66
Equipo instrumental	Siemens Smart 1000 CCD
Temperatura	298 (2) K
Longitud de onda	0,71073 Å
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	P2 ₁ /c
Dimensiones de la celdilla unidad	a = 21,1906 (15) Å α = 90° b = 27,2147 (19) Å β = 91,573 (2)° c = 11,2542 (8) Å γ = 90°
Volumen	6487,8 (8) Å ³
Z	8
Densidad (calculada)	1,195 Mg/m ³
Coefficiente de absorción	0,695 mm ⁻¹
F(000)	2504
Tamaño del cristal y color	0,35 × 0,10 × 0,10 mm ³ (incolore)
Intervalo de θ para la toma de datos	0,96 a 28,31°.
Intervalo de los índices	-28 ≤ h ≤ 28; -34 ≤ k ≤ 36; -15 ≤ l ≤ 13
Reflexiones tomadas	32835
Reflexiones independientes	15714 [R(int) = 0,3457]
Método de resolución	Métodos directos
Corrección de absorción	Semiempírico
Máx. y mín. de transmisión	0,9338 y 0,7930
Método de refinamiento	Método de mínimos cuadrados de matriz completa sobre F ²
Datos / restricciones / parámetros	15714 / 0 / 707
Calidad del método de ajuste (GOF)	0,964
Esquema de peso (w)	w=1/[σ ² (Fo ²) + (0,1392×P) ² + 0,000×P] donde P = (Fo ² + 2×Fc ²) / 3
Índices R finales [I > 2σ(I)]	R1 = 0,1744, wR2 = 0,2846
Índices R (para todos los datos)	R1 = 0,4946, wR2 = 0,4326
Densidad residual	0,597 y -0,558 e.Å ⁻³
Paquete informático utilizado en la resolución	SHELXL97 ⁽¹⁸⁵⁾

Tabla III.23.

Código	[6.3.1] recristalizado
Fórmula empírica	$C_{40}H_{50}ClN_4O_{11,5}Pb$
Peso molecular	1013,48
Equipo instrumental	Siemens Smart 1000 CCD
Temperatura	298 (2) K
Longitud de onda	0,71073 Å
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	C2/c
Dimensiones de la celdilla unidad	$a = 40,3616 (6) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$ $b = 10,59050 (10) \text{ \AA}$ $\beta = 100,1290 (10)^\circ$ $c = 19,8960 (3) \text{ \AA}$ $\gamma = 90^\circ$
Volumen	$8371.99 (19) \text{ \AA}^3$
Z	8
Densidad (calculada)	$1,608 \text{ Mg/m}^3$
Coefficiente de absorción	$4,159 \text{ mm}^{-1}$
F(000)	4072
Tamaño del cristal y color	$0,40 \times 0,25 \times 0,15 \text{ mm}^3$ (amarillo)
Intervalo de θ para la toma de datos	$1,02$ a $28,30^\circ$.
Intervalo de los índices	$-33 \leq h \leq 53$; $-14 \leq k \leq 13$; $-26 \leq l \leq 24$
Reflexiones tomadas	27930
Reflexiones independientes	10323 [$R(\text{int}) = 0,0554$]
Método de resolución	Patterson y Fourier
Corrección de absorción	Semiempírico
Máx. y mín. de transmisión	0,5743 y 0,2870
Método de refinamiento	Método de mínimos cuadrados de matriz completa sobre F^2
Datos / restricciones / parámetros	10323 / 48 / 540
Calidad del método de ajuste (GOF)	1,010
Esquema de peso (w)	$w = 1 / [\sigma^2(F_o^2) + (0,0516 \times P)^2 + 14,488997 \times P]$ donde $P = (F_o^2 + 2 \times F_c^2) / 3$
Índices R finales [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0,0506$, $wR2 = 0,1065$
Índices R (para todos los datos)	$R1 = 0,1103$, $wR2 = 0,1300$
Densidad residual	$2,044$ y $-1,424 \text{ e. \AA}^{-3}$
Paquete informático utilizado en la resolución	SHELXTL-PC ^[184]

Tabla III.24.

Código	[6.3.2] recristalizado
Fórmula empírica	$C_{42}H_{51}N_5O_7PbS$
Peso molecular	945,11
Equipo instrumental	Siemens Smart 1000 CCD
Temperatura	293 (2) K
Longitud de onda	0,71073 Å
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	C2/c
Dimensiones de la celdilla unidad	$a = 40,802 (2) \text{ \AA}$ $\alpha = 90.0000(10)^\circ$ $b = 10,4632 (5) \text{ \AA}$ $\beta = 101,2370 (10)^\circ$ $c = 19,7066 (10) \text{ \AA}$ $\gamma = 90.0000(10)^\circ$
Volumen	8251.9 (7) Å ³
Z	8
Densidad (calculada)	1,554 Mg/m ³
Coefficiente de absorción	4,171 mm ⁻¹
F(000)	3896
Tamaño del cristal y color	0,40 × 0,25 × 0,10 mm ³ (amarillo)
Intervalo de θ para la toma de datos	2,01 a 28,32°.
Intervalo de los índices	-43 ≤ h ≤ 54; -13 ≤ k ≤ 13; -24 ≤ l ≤ 26
Reflexiones tomadas	28114
Reflexiones independientes	10239 [R(int) = 0,0756]
Método de resolución	Métodos directos
Corrección de absorción	Semiempírico
Máx. y mín. de transmisión	0,6805 y 0,2862
Método de refinamiento	Método de mínimos cuadrados de matriz completa sobre F ²
Datos / restricciones / parámetros	10239 / 3 / 485
Calidad del método de ajuste (GOF)	0,965
Esquema de peso (w)	$w = 1 / [\sigma^2(F_o^2) + (0,0609 \times P)^2 + 0,0000 \times P]$ donde $P = (F_o^2 + 2 \times F_c^2) / 3$
Índices R finales [I > 2σ(I)]	R1 = 0,0440, wR2 = 0,1109
Índices R (para todos los datos)	R1 = 0,1284, wR2 = 0,1383
Densidad residual	1,700 y -1,126 e.Å ⁻³
Paquete informático utilizado en la resolución	SHELXTL-PC ^[184]

Tabla III.25.

Código	[L ⁹ H ₂](ClO ₄) ₂
Fórmula empírica	C ₃₃ H ₄₃ Cl ₂ N ₅ O ₁₂
Peso molecular	772,62
Equipo instrumental	Siemens Smart 1000 CCD
Temperatura	298 (2) K
Longitud de onda	0,71073 Å
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	C2/c
Dimensiones de la celdilla unidad	a = 9,5092 (2) Å α = 90° b = 19,1979 (2) Å β = 96,8800 (10)° c = 20,6024 (5) Å γ = 90°
Volumen	3734,02 (13) Å ³
Z	4
Densidad (calculada)	1,374 Mg/m ³
Coefficiente de absorción	0,241 mm ⁻¹
F(000)	1624
Tamaño del cristal y color	0,40 × 0,35 × 0,30 mm ³ (incoloro)
Intervalo de θ para la toma de datos	1,99 a 28,09°.
Intervalo de los índices	-12 ≤ h ≤ 12; -23 ≤ k ≤ 25; -21 ≤ l ≤ 27
Reflexiones tomadas	13616
Reflexiones independientes	4630 [R(int) = 0,0331]
Método de resolución	Métodos directos
Corrección de absorción	Semiempírico
Máx. y mín. de transmisión	0,9312 y 0,9097
Método de refinamiento	Método de mínimos cuadrados de matriz completa sobre F ²
Datos / restricciones / parámetros	7103 / 255 / 534
Calidad del método de ajuste (GOF)	1,014
Esquema de peso (w)	w=1/[σ ² (Fo ²) + (0,0608×P) ² + 1,8665×P] donde P = (Fo ² + 2×Fc ²) / 3
Índices R finales [I > 2σ(I)]	R1 = 0,0530, wR2 = 0,1242
Índices R (para todos los datos)	R1 = 0,0972, wR2 = 0,1472
Parámetro de estructura absoluta	0,0035 (4)
Densidad residual	0,265 y -0,234 e.Å ⁻³
Paquete informático utilizado en la resolución	SHELXTL-PC ^[184]

Tabla III.26.

Código	[7.1.1] recristalizado
Fórmula empírica	$C_{31}H_{37}Cl_2N_5O_{11}Ba$
Peso molecular	863,90
Equipo instrumental	Siemens Smart 1000 CCD
Temperatura	293 (2) K
Longitud de onda	0,71073 Å
Sistema cristalino	Ortorrómico
Grupo espacial	Pbca
Dimensiones de la celdilla unidad	$a = 20,60001 (2) \text{ Å}$ $\alpha = 90^\circ$ $b = 15,9333 (2) \text{ Å}$ $\beta = 90^\circ$ $c = 22,4867 (4) \text{ Å}$ $\gamma = 90^\circ$
Volumen	7380,75 (18) Å ³
Z	8
Densidad (calculada)	1,555 Mg/m ³
Coefficiente de absorción	1,283 mm ⁻¹
F(000)	3488
Tamaño del cristal y color	0,50 × 0,30 × 0,15 mm ³ (amarillo)
Intervalo de θ para la toma de datos	2,68 a 25,00°.
Intervalo de los índices	-24 ≤ h ≤ 19; -18 ≤ k ≤ 18; -25 ≤ l ≤ 26
Reflexiones tomadas	37454
Reflexiones independientes	6484 [R(int) = 0,1378]
Método de resolución	Métodos directos
Corrección de absorción	Semiempírico
Máx. y mín. de transmisión	1,000000 y 0,5838
Método de refinamiento	Método de mínimos cuadrados de matriz completa sobre F ²
Datos / restricciones / parámetros	6484 / 0 / 452
Calidad del método de ajuste (GOF)	0,933
Esquema de peso (w)	$w = 1 / [\sigma^2(F_o^2) + (0,0463 \times P)^2 + 0,000 \times P]$ donde $P = (F_o^2 + 2 \times F_c^2) / 3$
Índices R finales [I > 2σ(I)]	R1 = 0,0467, wR2 = 0,0938
Índices R (para todos los datos)	R1 = 0,0919, wR2 = 0,1097
Coefficiente de extinción	0,00028 (10)
Densidad residual	0,551 y -1,378 e.Å ⁻³
Paquete informático utilizado en la resolución	SHELXL97 ^[185]

Tabla III.27.

Código	[7.1.2] recristalizado
Fórmula empírica	$C_{33}H_{38,5}S_2N_7O_{3,5}Ba$
Peso molecular	808,18
Equipo instrumental	Siemens Smart 1000 CCD
Temperatura	293 (2) K
Longitud de onda	0,71073 Å
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	P21/n
Dimensiones de la celdilla unidad	$a = 20,7033 (14) \text{ Å}$ $\alpha = 90^\circ$ $b = 8,4256 (6) \text{ Å}$ $\beta = 106,36^\circ$ $c = 22,1063 (15) \text{ Å}$ $\gamma = 90^\circ$
Volumen	$3699,9 (4) \text{ Å}^3$
Z	4
Densidad (calculada)	$1,451 \text{ Mg/m}^3$
Coefficiente de absorción	$1,233 \text{ mm}^{-1}$
F(000)	1644
Tamaño del cristal y color	$0,55 \times 0,08 \times 0,05 \text{ mm}^3$ (amarillo)
Intervalo de θ para la toma de datos	2,05 a $28,34^\circ$.
Intervalo de los índices	$-27 \leq h \leq 27$; $-11 \leq k \leq 9$; $-22 \leq l \leq 29$
Reflexiones tomadas	23308
Reflexiones independientes	8880 [$R(\text{int}) = 0,0499$]
Método de resolución	Métodos directos
Corrección de absorción	Semiempírico
Máx. y mín. de transmisión	0,9409 y 0,5505
Método de refinamiento	Método de mínimos cuadrados de matriz completa sobre F^2
Datos / restricciones / parámetros	8880 / 15 / 437
Calidad del método de ajuste (GOF)	1,050
Esquema de peso (w)	$w = 1 / [\sigma^2(F_o^2) + (0,0546 \times P)^2 + 3,8440 \times P]$ donde $P = (F_o^2 + 2 \times F_c^2) / 3$
Índices R finales [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0,0489$, $wR2 = 0,1163$
Índices R (para todos los datos)	$R1 = 0,0933$, $wR2 = 0,1312$
Densidad residual	$1,082$ y $-0,615 \text{ e.Å}^{-3}$
Paquete informático utilizado en la resolución	SHELXTL-PC ^[184]

Tabla III.28.

Código	[7.2.1] recristalizado
Fórmula empírica	$C_{31}H_{39}Cl_2N_5O_{12}Cd$
Peso molecular	856,97
Equipo instrumental	Siemens Smart 1000 CCD
Temperatura	298 (2) K
Longitud de onda	0,71073 Å
Sistema cristalino	Triclínico
Grupo espacial	$P\bar{1}$
Dimensiones de la celdilla unidad	$a = 10,4634 (9) \text{ Å}$ $\alpha = 95,204 (2)^\circ$ $b = 10,5331 (8) \text{ Å}$ $\beta = 100,293 (2)^\circ$ $c = 17,6224 (14) \text{ Å}$ $\gamma = 113,716 (2)^\circ$
Volumen	1720,8 (2) Å ³
Z	2
Densidad (calculada)	1,654 Mg/m ³
Coefficiente de absorción	0,861 mm ⁻¹
F(000)	876
Tamaño del cristal y color	0,35 × 0,15 × 0,10 mm ³ (amarillo)
Intervalo de θ para la toma de datos	2,73 a 25,00°.
Intervalo de los índices	-16 ≤ h ≤ 15; -14 ≤ k ≤ 16; -26 ≤ l ≤ 19
Reflexiones tomadas	8855
Reflexiones independientes	5693 [R(int) = 0,1308]
Método de resolución	Patterson y Fourier
Corrección de absorción	Semiempírico
Máx. y mín. de transmisión	1,000 y 0,467
Método de refinamiento	Método de mínimos cuadrados de matriz completa sobre F ²
Datos / restricciones / parámetros	5693 / 0 / 460
Calidad del método de ajuste (GOF)	0,893
Esquema de peso (w)	$w = 1 / [\sigma^2(F_o^2) + (0,1152 \times P)^2 + 0,000 \times P]$ donde $P = (F_o^2 + 2 \times F_c^2) / 3$
Índices R finales [I > 2σ(I)]	R1 = 0,0845, wR2 = 0,1883
Índices R (para todos los datos)	R1 = 0,1862, wR2 = 0,2501
Densidad residual	0,899 y -0,823 e.Å ⁻³
Paquete informático utilizado en la resolución	SHELXTL-PC ^[184]

Tabla III.29.

Código	[7.3.1] recristalizado
Fórmula empírica	$C_{33}H_{39}Cl_2N_5O_{11}Pb$
Peso molecular	973,79
Equipo instrumental	Bruker Smart 1000 CCD
Temperatura	293 (2) K
Longitud de onda	0,71073 Å
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	$P2_1/c$
Dimensiones de la celdilla unidad	$a = 17,333 (5) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$ $b = 13,314 (4) \text{ \AA}$ $\beta = 93,94 (2)^\circ$ $c = 16,375 (6) \text{ \AA}$ $\gamma = 90^\circ$
Volumen	$3770,0 (21) \text{ \AA}^3$
Z	4
Densidad (calculada)	$1,716 \text{ Mg/m}^3$
Coefficiente de absorción	$4,683 \text{ mm}^{-1}$
F(000)	1932
Tamaño del cristal y color	$0,76 \times 0,45 \times 0,32 \text{ mm}^3$ (amarillo)
Intervalo de θ para la toma de datos	1,93 a $25,02^\circ$.
Intervalo de los índices	$-20 \leq h \leq 20$; $-15 \leq k \leq 1$; $-1 \leq l \leq 19$
Reflexiones tomadas	8062
Reflexiones independientes	6632 [$R(\text{int}) = 0,0451$]
Método de resolución	Métodos directos
Corrección de absorción	Semiempírico
Máx. y mín. de transmisión	0,709 y 0,273
Método de refinamiento	Método de mínimos cuadrados de matriz completa sobre F^2
Datos / restricciones / parámetros	6631 / 0 / 468
Calidad del método de ajuste (GOF)	1,052
Esquema de peso (w)	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.1563 * P)^2 + 16.9268 * P]$ donde $P = (F_o^2 + 2 * F_c^2) / 3$
Índices R finales [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0,0474$, $wR2 = 0,0971$
Índices R (para todos los datos)	$R1 = 0,0830$, $wR2 = 0,1119$
Densidad residual	0,648 y -0,613 $e.\text{\AA}^{-3}$
Paquete informático utilizado en la resolución	SHELXTL-PC ^[184]

Tabla III.30.

Código	[7.3.2] recristalizado
Fórmula empírica	$C_{34}H_{40}N_7O_{3,5}PbS_2$
Peso molecular	874,04
Equipo instrumental	Siemens Smart 1000 CCD
Temperatura	298 (2) K
Longitud de onda	0,71073 Å
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	$P2_1/c$
Dimensiones de la celdilla unidad	$a = 16,7699 (6) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$ $b = 14,0394 (5) \text{ \AA}$ $\beta = 96,6180 (10)^\circ$ $c = 15,6298 (6) \text{ \AA}$ $\gamma = 90^\circ$
Volumen	$3655,3 (2) \text{ \AA}^3$
Z	4
Densidad (calculada)	$1,588 \text{ Mg/m}^3$
Coefficiente de absorción	$4,774 \text{ mm}^{-1}$
F(000)	1740
Tamaño del cristal y color	$0,50 \times 0,40 \times 0,40 \text{ mm}^3$ (amarillo)
Intervalo de θ para la toma de datos	1,90 a $28,31^\circ$.
Intervalo de los índices	$-22 \leq h \leq 22$; $-18 \leq k \leq 15$; $-20 \leq l \leq 15$
Reflexiones tomadas	25588
Reflexiones independientes	9057 [$R(\text{int}) = 0,0387$]
Método de resolución	Métodos directos
Corrección de absorción	Semiempírico
Máx. y mín. de transmisión	0,2511 y 0,1987
Método de refinamiento	Método de mínimos cuadrados de matriz completa sobre F^2
Datos / restricciones / parámetros	9057 / 1 / 427
Calidad del método de ajuste (GOF)	0,963
Esquema de peso (w)	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0419 * P)^2 + 0.000 * P]$ donde $P = (F_o^2 + 2 * F_c^2) / 3$
Índices R finales [$I > 2\theta\sigma(I)$]	$R1 = 0,0330$, $wR2 = 0,0758$
Índices R (para todos los datos)	$R1 = 0,0678$, $wR2 = 0,0834$
Densidad residual	1,097 y $-0,630 \text{ e. \AA}^{-3}$
Paquete informático utilizado en la resolución	SHELXL-97 ^[185]

Tabla III.31.

Código	[8.1.1] recristalizado
Fórmula empírica	$C_{35}H_{47}Cl_2N_5O_{14}Ba$
Peso molecular	970,02
Equipo instrumental	Siemens Smart 1000 CCD
Temperatura	293 (2) K
Longitud de onda	0,71073 Å
Sistema cristalino	Triclínico
Grupo espacial	$P \bar{1}$
Dimensiones de la celdilla unidad	$a = 9,5691 (8) \text{ \AA}$ $\alpha = 101,726 (2)^\circ$ $b = 15,7110 (13) \text{ \AA}$ $\beta = 91,566 (2)^\circ$ $c = 14,8261 (13) \text{ \AA}$ $\gamma = 101,993 (2)^\circ$
Volumen	$2129,2 (3) \text{ \AA}^3$
Z	2
Densidad (calculada)	$1,513 \text{ Mg/m}^3$
Coefficiente de absorción	$1,126 \text{ mm}^{-1}$
F(000)	988
Tamaño del cristal y color	$0,55 \times 0,40 \times 0,40 \text{ mm}^3$ (naranja)
Intervalo de θ para la toma de datos	$1,36$ a $28,29^\circ$.
Intervalo de los índices	$-10 \leq h \leq 12$; $-20 \leq k \leq 19$; $-16 \leq l \leq 19$
Reflexiones tomadas	14862
Reflexiones independientes	10257 [$R(\text{int}) = 0,0236$]
Método de resolución	Métodos directos
Corrección de absorción	Semiempírico
Máx. y mín. de transmisión	0,6615 y 0,5763
Método de refinamiento	Método de mínimos cuadrados de matriz completa sobre F^2
Datos / restricciones / parámetros	10257 / 106 / 548
Calidad del método de ajuste (GOF)	0,973
Esquema de peso (w)	$w = 1 / [\sigma^2(F_o^2) + (0,0783 \times P)^2 + 0,0000 \times P]$ donde $P = (F_o^2 + 2 \times F_c^2) / 3$
Índices R finales [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0,0418$, $wR2 = 0,1030$
Índices R (para todos los datos)	$R1 = 0,0556$, $wR2 = 0,1107$
Densidad residual	$1,314$ y $-1,540 \text{ e. \AA}^{-3}$
Paquete informático utilizado en la resolución	SHELXL97 ^[185]

Tabla III.32.

Código	[8.3.1] recristalizado
Fórmula empírica	$C_{35}H_{43}Cl_2N_5O_{12}Pb$
Peso molecular	1003,83
Equipo instrumental	Siemens Smart 1000 CCD
Temperatura	293 (2) K
Longitud de onda	0,71073 Å
Sistema cristalino	Triclínico
Grupo espacial	$P \bar{1}$
Dimensiones de la celdilla unidad	$a = 9,5083 (9) \text{ Å}$ $\alpha = 96,506 (2)^\circ$ $b = 13,1472 (12) \text{ Å}$ $\beta = 101,72 (2)^\circ$ $c = 16,2475 (15) \text{ Å}$ $\gamma = 97,083 (2)^\circ$
Volumen	$1953,4 (3) \text{ Å}^3$
Z	2
Densidad (calculada)	$1,707 \text{ Mg/m}^3$
Coefficiente de absorción	$4,523 \text{ mm}^{-1}$
F(000)	1000
Tamaño del cristal y color	$0,35 \times 0,20 \times 0,15 \text{ mm}^3$ (naranja)
Intervalo de θ para la toma de datos	1,29 a $28,29^\circ$.
Intervalo de los índices	$-11 \leq h \leq 12$; $-16 \leq k \leq 17$; $-21 \leq l \leq 12$
Reflexiones tomadas	13860
Reflexiones independientes	9472 [$R(\text{int}) = 0,0432$]
Método de resolución	Métodos directos
Corrección de absorción	Semiempírico
Máx. y mín. de transmisión	0,5503 y 0,3005
Método de refinamiento	Método de mínimos cuadrados de matriz completa sobre F^2
Datos / restricciones / parámetros	9472 / 139 / 539
Calidad del método de ajuste (GOF)	0,980
Esquema de peso (w)	$w = 1 / [\sigma^2(F_o^2) + (0, \times 0,0538P)^2 + 0,0000 \times P]$ donde $P = (F_o^2 + 2 \times F_c^2) / 3$
Índices R finales [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0,0433$, $wR2 = 0,0916$
Índices R (para todos los datos)	$R1 = 0,0744$, $wR2 = 0,1058$
Densidad residual	$1,299$ y $-1,620 \text{ e.Å}^{-3}$
Paquete informático utilizado en la resolución	SHELXL97 ^[185]

Tabla III.33.

Código	[9.1.1] recristalizado
Fórmula empírica	$C_{33}H_{41}Cl_2N_5O_{12}Ba$
Peso molecular	907,95
Equipo instrumental	Siemens Smart 1000 CCD
Temperatura	293 (2) K
Longitud de onda	0,71073 Å
Sistema cristalino	Ortorrómbico
Grupo espacial	Pbca
Dimensiones de la celdilla unidad	$a = 17,6868 (7) \text{ \AA}$ $\alpha = 90,0200(10)^\circ$ $b = 20,6923 (8) \text{ \AA}$ $\beta = 90,0040 (10)^\circ$ $c = 20,7567 (8) \text{ \AA}$ $\gamma = 89,9380 (10)^\circ$
Volumen	7596,5 (5) Å ³
Z	8
Densidad (calculada)	1,588 Mg/m ³
Coefficiente de absorción	1,253 mm ⁻¹
F(000)	3680
Tamaño del cristal y color	0,60 × 0,10 × 0,07 mm ³ (amarillo)
Intervalo de θ para la toma de datos	1,80 a 28,29°.
Intervalo de los índices	$-23 \leq h \leq 22$; $-27 \leq k \leq 27$; $-20 \leq l \leq 27$
Reflexiones tomadas	53172
Reflexiones independientes	9421 [$R(\text{int}) = 0,0622$]
Método de resolución	Métodos directos
Corrección de absorción	Semiempírico
Máx. y mín. de transmisión	0,9174 y 0,5202
Método de refinamiento	Método de mínimos cuadrados de matriz completa sobre F^2
Datos / restricciones / parámetros	9421 / 76 / 498
Calidad del método de ajuste (GOF)	1,075
Esquema de peso (w)	$w = 1 / [\sigma^2(F_o^2) + (0,0158 \times P)^2 + \times 15,8766P]$ donde $P = (F_o^2 + 2 \times F_c^2) / 3$
Índices R finales [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0,0484$, $wR2 = 0,0790$
Índices R (para todos los datos)	$R1 = 0,0925$, $wR2 = 0,0932$
Densidad residual	0,581 y -0,475 e.Å ⁻³
Paquete informático utilizado en la resolución	SHELXTL-PC ^[184]

Tabla III.34.

Código	{9.3.1} recristalizado
Fórmula empírica	$C_{33}H_{42}Cl_2N_5O_{12,5}Pb$
Peso molecular	986,81
Equipo instrumental	Siemens Smart 1000 CCD
Temperatura	293 (2) K
Longitud de onda	0,71073 Å
Sistema cristalino	Ortorrómico
Grupo espacial	Pbca
Dimensiones de la celdilla unidad	a = 20,592 (4) Å $\alpha = 90^\circ$ b = 17,667 (4) Å $\beta = 90^\circ$ c = 20,810 (4) Å $\gamma = 90^\circ$
Volumen	7571 (3) Å ³
Z	8
Densidad (calculada)	1,732 Mg/m ³
Coefficiente de absorción	4,667 mm ⁻¹
F(000)	3928
Tamaño del cristal y color	0,35 × 0,20 × 0,15 mm ³ (amarillo)
Intervalo de θ para la toma de datos	1,81 a 28,49°.
Intervalo de los índices	-27 ≤ h ≤ 16; -23 ≤ k ≤ 23; -27 ≤ l ≤ 27
Reflexiones tomadas	47830
Reflexiones independientes	9272 [R(int) = 0,1613]
Método de resolución	Métodos directos
Corrección de absorción	Semiempírico
Máx. y mín. de transmisión	0,5411 y 0,2919
Método de refinamiento	Método de mínimos cuadrados de matriz completa sobre F ²
Datos / restricciones / parámetros	9272 / 135 / 531
Calidad del método de ajuste (GOF)	0,925
Esquema de peso (w)	w=1/[$\sigma^2(F_o^2) + (0,1127 \times P)^2 + \times 0,0000P$] donde P = (Fo ² + 2×Fc ²) / 3
Índices R finales [I > 2σ(I)]	R1 = 0,0649, wR2 = 0,1619
Índices R (para todos los datos)	R1 = 0,1079, wR2 = 0,1839
Densidad residual	1,383 y -2,099 e.Å ⁻³
Paquete informático utilizado en la resolución	SHELXTL-PC ^[184]

Tabla III.35.

Código	[9.3.3] recristalizado
Fórmula empírica	$C_{33}H_{42}N_{10}O_{19}Pb_2$
Peso molecular	1297,15
Equipo instrumental	Siemens Smart 1000 CCD
Temperatura	293 (2) K
Longitud de onda	0,71073 Å
Sistema cristalino	Triclinico
Grupo espacial	$P \bar{1}$
Dimensiones de la celdilla unidad	$a = 10,5331 (10) \text{ Å}$ $\alpha = 86,731 (2)^\circ$ $b = 13,8060 (13) \text{ Å}$ $\beta = 87,133 (2)^\circ$ $c = 14,8650 (14) \text{ Å}$ $\gamma = 81,359 (2)^\circ$
Volumen	$2131,8 (3) \text{ Å}^3$
Z	2
Densidad (calculada)	$2,021 \text{ Mg/m}^3$
Coefficiente de absorción	$7,976 \text{ mm}^{-1}$
F(000)	1272
Tamaño del cristal y color	$0,20 \times 0,18 \times 0,17 \text{ mm}^3$ (amarillo)
Intervalo de θ para la toma de datos	$1,49$ a $28,32^\circ$.
Intervalo de los índices	$-14 \leq h \leq 11$; $-18 \leq k \leq 14$; $-19 \leq l \leq 19$
Reflexiones tomadas	13792
Reflexiones independientes	9668 [$R(\text{int}) = 0,0346$]
Método de resolución	Métodos directos
Corrección de absorción	Semiempírico
Máx. y mín. de transmisión	0,3441 y 0,2984
Método de refinamiento	Método de mínimos cuadrados de matriz completa sobre F^2
Datos / restricciones / parámetros	9668 / 80 / 601
Calidad del método de ajuste (GOF)	1,000
Esquema de peso (w)	$w = 1 / [\sigma^2(F_o^2) + (0,0386 \times P)^2 + \times 4,21800P]$ donde $P = (F_o^2 + 2 \times F_c^2) / 3$
Índices R finales [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0,0483$, $wR2 = 0,0970$
Índices R (para todos los datos)	$R1 = 0,1112$, $wR2 = 0,1181$
Densidad residual	$1,183$ y $-2,045 \text{ e.Å}^{-3}$
Paquete informático utilizado en la resolución	SHELXTL-PC ^[184]

Tabla III.36.

Código	[10.3.1] recristalizado
Fórmula empírica	$C_{35}H_{44}Cl_2N_4O_{13}Pb$
Peso molecular	1006,83
Equipo instrumental	Siemens Smart 1000 CCD
Temperatura	173 (2) K
Longitud de onda	0,71073 Å
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	$P2_1/n$
Dimensiones de la celdilla unidad	$a = 13,4691 (2) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$ $b = 17,7452 (4) \text{ \AA}$ $\beta = 92,5090 (10)^\circ$ $c = 15,8320 (2) \text{ \AA}$ $\gamma = 90^\circ$
Volumen	$3780,41 (9) \text{ \AA}^3$
Z	4
Densidad (calculada)	$1,769 \text{ Mg/m}^3$
Coefficiente de absorción	$4,675 \text{ mm}^{-1}$
F(000)	2008
Tamaño del cristal y color	$0,45 \times 0,40 \times 0,30 \text{ mm}^3$ (naranja)
Intervalo de θ para la toma de datos	2,63 a $33,14^\circ$.
Intervalo de los índices	$-20 \leq h \leq 10$; $-26 \leq k \leq 27$; $-22 \leq l \leq 23$
Reflexiones tomadas	35284
Reflexiones independientes	14220 [$R(\text{int}) = 0,0355$]
Método de resolución	Métodos directos
Corrección de absorción	Semiempírico
Máx. y mín. de transmisión	0,3344 y 0,2275
Método de refinamiento	Método de mínimos cuadrados de matriz completa sobre F^2
Datos / restricciones / parámetros	14220 / 0 / 500
Calidad del método de ajuste (GOF)	1,023
Esquema de peso (w)	$w = 1 / [\sigma^2(F_o^2) + (0,0216 \times P)^2 + 3,3887 \times P]$ donde $P = (F_o^2 + 2 \times F_c^2) / 3$
Índices R finales [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0,0277$, $wR2 = 0,0595$
Índices R (para todos los datos)	$R1 = 0,0427$, $wR2 = 0,0656$
Densidad residual	$1,700$ y $-1,599 \text{ e. \AA}^{-3}$
Paquete informático utilizado en la resolución	SHELXTL-PC ⁽¹⁸⁴⁾

Tabla III.37.

Código	[11.4.1]
Fórmula empírica	$C_{31}H_{41}ClN_5O_7Na$
Peso molecular	654,13
Equipo instrumental	Siemens Smart 1000 CCD
Temperatura	293 (2) K
Longitud de onda	0,71073 Å
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	$P2_1/n$
Dimensiones de la celdilla unidad	$a = 15,1569 (4) \text{ \AA}$ $\alpha = 90,000 (2)^\circ$ $b = 11,7113 (5) \text{ \AA}$ $\beta = 108,391 (2)^\circ$ $c = 19,0977 (7) \text{ \AA}$ $\gamma = 90,0000 (10)^\circ$
Volumen	$3216,8 (2) \text{ \AA}^3$
Z	4
Densidad (calculada)	$1,351 \text{ mg/m}^3$
Coefficiente de absorción	$0,187 \text{ mm}^{-1}$
F(000)	1384
Tamaño del cristal y color	$0,12 \times 0,10 \times 0,05 \text{ mm}^3$ (inoloro)
Intervalo de θ para la toma de datos	1,50 a $28,30^\circ$.
Intervalo de los índices	$-20 \leq h \leq 19$; $-15 \leq k \leq 7$; $-25 \leq l \leq 25$
Reflexiones tomadas	19914
Reflexiones independientes	7903 [$R(\text{int}) = 0,1354$]
Método de resolución	Métodos directos
Corrección de absorción	Semiempírico
Máx. y mín. de transmisión	0,9907 y 0,9779
Método de refinamiento	Método de mínimos cuadrados de matriz completa sobre F^2
Datos / restricciones / parámetros	7903 / 78 / 417
Calidad del método de ajuste (GOF)	0,990
Esquema de peso (w)	$w = 1 / [\sigma^2(F_o^2) + (0,0963 \times P)^2 + 0,000 \times P]$ donde $P = (F_o^2 + 2 \times F_c^2) / 3$
Índices R finales [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0,0987$, $wR2 = 0,1879$
Índices R (para todos los datos)	$R1 = 0,3211$, $wR2 = 0,2737$
Coefficiente de extinción	0,0028 (8)
Densidad residual	0,448 y $-0,274 \text{ e. \AA}^{-3}$
Paquete informático utilizado en la resolución	SHELXTL-PC ^[184]

Tabla III.38.

Código	L ¹²
Fórmula empírica	C ₃₃ H ₄₄ N ₄ O ₄
Peso molecular	860,72
Equipo instrumental	Siemens Smart 1000 CCD
Temperatura	293 (2) K
Longitud de onda	0,71073 Å
Sistema cristalino	Triclinico
Grupo espacial	P-1
Dimensiones de la celdilla unidad	a = 10,3723 (9) Å α = 75,545 (2)° b = 14,5334 (13) Å β = 79,285 (2)° c = 21,714 (2) Å γ = 88,746 (2)°
Volumen	3113,3 (5) Å ³
Z	4
Densidad (calculada)	1,196 Mg/m ³
Coefficiente de absorción	0,079 mm ⁻¹
F(000)	1208
Tamaño del cristal y color	0,35 × 0,18 × 0,16 mm ³ (incoloro)
Intervalo de θ para la toma de datos	1,94 a 28,29°.
Intervalo de los índices	-13 ≤ h ≤ 6; -18 ≤ k ≤ 19; -28 ≤ l ≤ 24
Reflexiones tomadas	19708
Reflexiones independientes	13950 [R(int) = 0,0371]
Método de resolución	Métodos directos
Corrección de absorción	Semiempírico
Máx. y mín. de transmisión	0,9875 y 0,9729
Método de refinamiento	Método de mínimos cuadrados de matriz completa sobre F ²
datos / restricciones / parámetros	13950 / 191 / 791
Calidad del método de ajuste (GOF)	0,953
Esquema de peso (w)	w=1/[σ ² (Fo ²) + (0,0078400×P) ² + 0,000×P] donde P = (Fo ² + 2×Fc ²) / 3
Índices R finales [I > 2σ(I)]	R1 = 0,0683, wR2 = 0,1446
Índices R (para todos los datos)	R1 = 0,2265, wR2 = 0,2012
Densidad residual	0,308 y -0,262 e.Å ⁻³
Paquete informático utilizado en la resolución	SHELXL97 ^[185]

Tabla III.39.

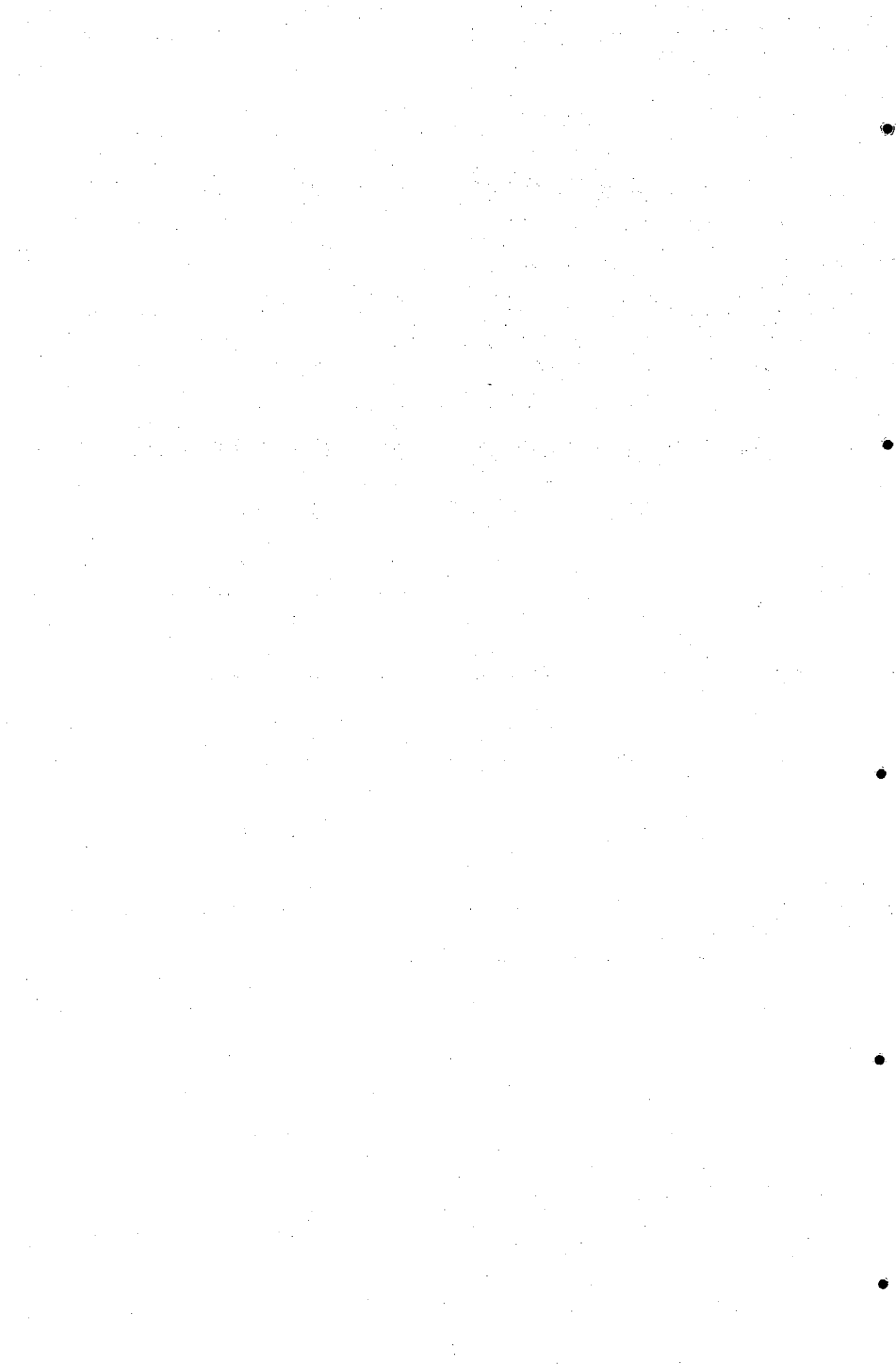
Código	L ¹³
Fórmula empírica	C ₃₃ H ₄₅ N ₅ O ₄
Peso molecular	575,74
Equipo instrumental	Siemens Smart 1000 CCD
Temperatura	298 (2) K
Longitud de onda	0,71073 Å
Sistema cristalino	Ortorrómbico
Grupo espacial	Pbca
Dimensiones de la celdilla unidad	a = 22,6248 (9) Å α = 90° b = 8,9650 (4) Å β = 90° c = 31,2076 (12) Å γ = 90°
Volumen	6329,9 (4) Å ³
Z	8
Densidad (calculada)	1,208 Mg/m ³
Coefficiente de absorción	0,080 mm ⁻¹
F(000)	2480
Tamaño del cristal y color	0,35 × 0,25 × 0,20 mm ³ (incoloro)
Intervalo de θ para la toma de datos	1,30 a 28,28°
Intervalo de los índices	-29 ≤ h ≤ 30; -11 ≤ k ≤ 11; -37 ≤ l ≤ 41
Reflexiones tomadas	40582
Reflexiones independientes	7828 [R(int) = 0,0556]
Método de resolución	Métodos directos
Corrección de absorción	Semiempírico
Máx. y mín. de transmisión	0,9841 y 0,9724
Método de refinamiento	Método de mínimos cuadrados de matriz completa sobre F ²
Datos / restricciones / parámetros	7828 / 0 / 379
Calidad del método de ajuste (GOF)	1,087
Esquema de peso (w)	w=1/[σ ² (Fo ²) + (0,0534×P) ² + 4,0309×P] donde P = (Fo ² + 2×Fc ²) / 3
Índices R finales [I > 2σ(I)]	R1 = 0,0823, wR2 = 0,1668
Índices R (para todos los datos)	R1 = 0,1417, wR2 = 0,1927
Densidad residual	0,298 y -0,290 e.Å ⁻³
Paquete informático utilizado en la resolución	SHELXTL-PC ^[184]


Tabla III.40

Código	[11.3.1] recristalizado	
Fórmula empírica	$C_{31}H_{41}N_5O_3PbCl_2O_8$	
Peso molecular	987.84	
Equipo instrumental	Siemens Smart 1000 CCD	
Temperatura	293 (2) K	
Longitud de onda	0,71073 Å	
Sistema cristalino	Tetragonal	
Grupo espacial	I41/a	
Dimensiones de la celdilla unidad	a = 15,5118 (9) Å	$\alpha = 90^\circ$
	b = 15,5118 (9) Å	$\beta = 90^\circ$
	c = 64,380 (5) Å	$\gamma = 90^\circ$
Volumen	15490,8 (18) Å ³	
Z	16	
Densidad (calculada)	1,694 Mg/m ³	
Coefficiente de absorción	4,563 mm ⁻¹	
F(000)	7904	
Tamaño del cristal y color	0,25 × 0,18 × 0,08 mm ³ (incoloro)	
Intervalo de θ para la toma de datos	1,27 a 28,29°.	
Intervalo de los índices	-20 ≤ h ≤ 14; -18 ≤ k ≤ 20; -83 ≤ l ≤ 85	
Reflexiones tomadas	50762	
Reflexiones independientes	9518 [R(int) = 0,1371]	
Método de resolución	Patterson	
Corrección de absorción	Semiempírico	
Máx. y mín. de transmisión	0,7116 y 0,3950	
Método de refinamiento	Método de mínimos cuadrados de matriz completa sobre F ²	
Datos / restricciones / parámetros	9518 / 146 / 484	
Calidad del método de ajuste (GOF)	1,009	
Esquema de peso (w)	$w = 1/[\sigma^2(Fo^2) + (0,1003 \times P)^2 + 94,835999 \times P]$ donde $P = (Fo^2 + 2 \times Fc^2) / 3$	
Índices R finales [I > 2σ(I)]	R1 = 0,0750, wR2 = 0,1917	
Índices R (para todos los datos)	R1 = 0,2113, wR2 = 0,2510	
Densidad residual	1,459 y -0,690 e.Å ⁻³	
Paquete informático utilizado en la resolución	SHELXL93 ^[183]	

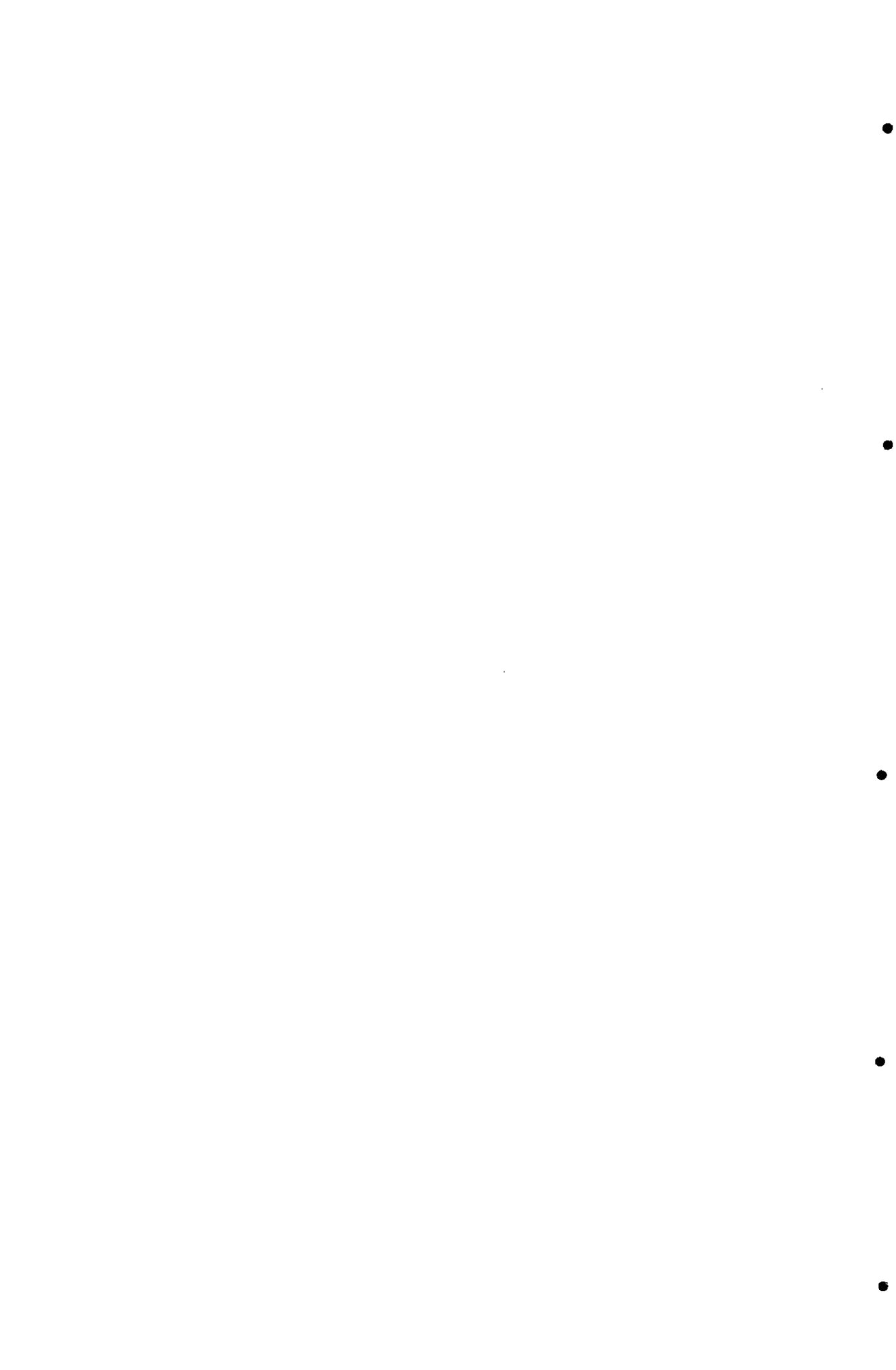
Tabla III.41

Código	[11.3.2] recristalizado
Fórmula empírica	$C_{32}H_{41}N_7O_3PbS_2$
Peso molecular	855,04
Equipo instrumental	Siemens Smart 1000 CCD
Temperatura	298 (2) K
Longitud de onda	0,71073 Å
Sistema cristalino	Ortorrómbico
Grupo espacial	Pbca
Dimensiones de la celdilla unidad	$a = 18,5899 (8) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$ $b = 12,9940 (6) \text{ \AA}$ $\beta = 90^\circ$ $c = 28,1541 (13) \text{ \AA}$ $\gamma = 90^\circ$
Volumen	6800.8 (5) Å ³
Z	8
Densidad (calculada)	1,690 Mg/m ³
Coefficiente de absorción	5,129 mm ⁻¹
F(000)	3408
Tamaño del cristal y color	0,20 × 0,12 × 0,12 mm ³ (incoloro)
Intervalo de θ para la toma de datos	1,81 a 28,33°.
Intervalo de los índices	-24 ≤ h ≤ 24; -14 ≤ k ≤ 17; -35 ≤ l ≤ 37
Reflexiones tomadas	41992
Reflexiones independientes	8271 [R(int) = 0,0565]
Método de resolución	Métodos directos
Corrección de absorción	Semiempírico
Máx. y mín. de transmisión	0,5781 y 0,4269
Método de refinamiento	Método de mínimos cuadrados de matriz completa sobre F ²
datos / restricciones / parámetros	8271 / 38 / 425
Calidad del método de ajuste (GOF)	0,958
Esquema de peso (w)	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0,058200 \times P)^2 + 13,028803 \times P]$ donde $P = (F_o^2 + 2 \times F_c^2) / 3$
Índices R finales [I > 2σ(I)]	R1 = 0,0382, wR2 = 0,0943
Índices R (para todos los datos)	R1 = 0,1077, wR2 = 0,1290
Densidad residual	2,031 y -1,600 e.Å ⁻³
Paquete informático utilizado en la resolución	SHELXL93 ^[183]



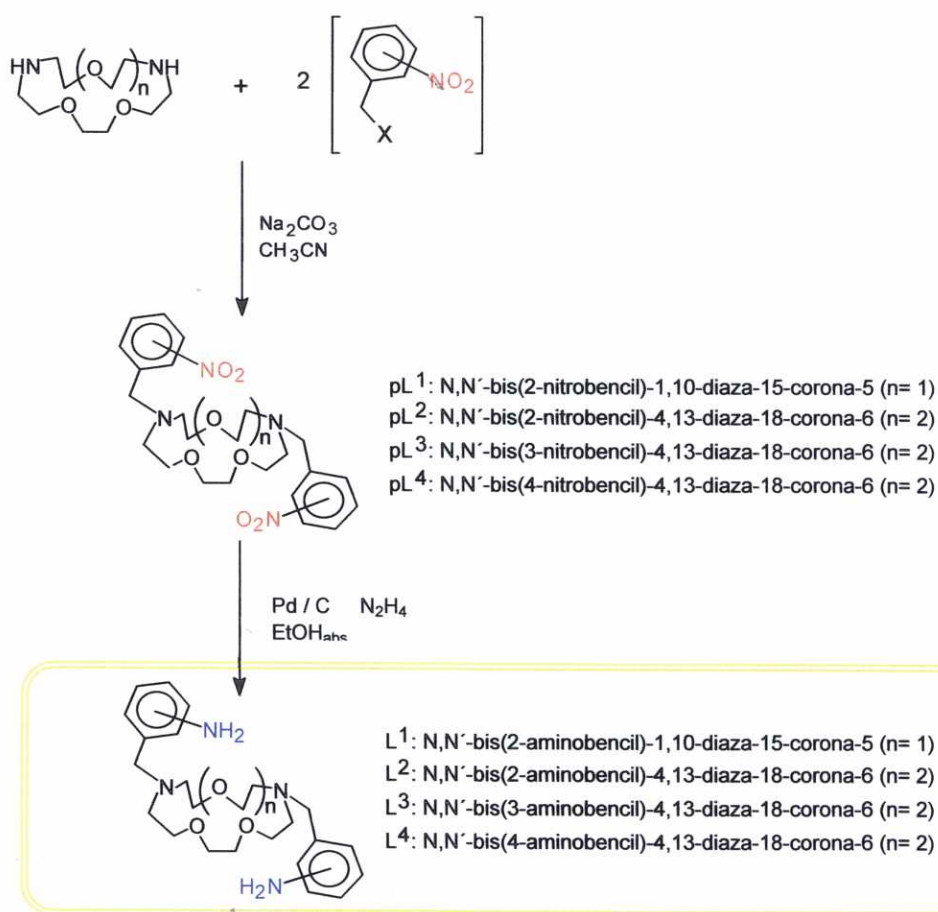


IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN



IV.1. ÉTERES LARIAT CON GRUPOS ANILINA [L^1 a L^4]

A partir de los coronandos 1,10-diaza-15-corona-5 y 4,13-diaza-18-corona-6, y siguiendo la ruta sintética que se muestra en el esquema IV.1, hemos preparado cuatro nuevos receptores macrocíclicos del tipo éter *lariat* bibraquial (L^1 , L^2 , L^3 y L^4) que presentan grupos anilina en sus cadenas colgantes.



Esquema IV.1. Receptores macrocíclicos del tipo éter *lariat* bibraquial (L^1 a L^4) sintetizados a partir de 1,10-diaza-15-corona-5 o 4,13-diaza-18-corona-6.

Tal y como se describe con detalle en la Parte Experimental, los receptores macrocíclicos L^1 , L^2 , L^3 y L^4 se prepararon por reducción de los correspondientes nitroderivados (pL^1 , pL^2 , pL^3 y pL^4) con hidracina utilizando Pd/C como catalizador. Los rendimientos están en torno al 60 %, pudiendo incrementarse ligeramente cuando la preparación de estos receptores tiene lugar sin el aislamiento previo del nitroderivado intermedio. Los datos de análisis elemental, recogidos en la tabla III.2 de la parte experimental, indican que los compuestos obtenidos son químicamente puros y que L^2 , L^3 y L^4 cristalizan como hidratos. Los cuatro nuevos receptores se caracterizaron mediante espectrometría de masas-FAB y espectroscopías ir y rmn; asimismo, se determinaron las estructuras cristalinas de L^1 y L^2 mediante difracción de rayos X de monocristal.

Los *espectros ir* de los cuatro receptores, registrados en KBr, presentan las bandas asociadas a la vibración de tensión del sistema C-O-C. Éstas son muy similares a las del sistema C-C-C y caen en la misma región del espectro, si bien las primeras se presentan como bandas más intensas puesto que la presencia de un átomo de oxígeno da lugar a mayores cambios en el momento dipolar. En los éteres alifáticos la absorción más característica es una banda fuerte en la región de $1150-1085\text{ cm}^{-1}$ debida a la tensión asimétrica del grupo C-O-C.^[186, 187] En los espectros de nuestros ligandos se observan varias bandas en dicha región asignables a los grupos éter entremezcladas con otras menos intensas debidas a la flexión en el plano de los enlaces C-H de los anillos aromáticos. Estos espectros también presentan las bandas debidas a las tensiones $\nu(C=C)$ de los anillos aromáticos que aparecen en la región de 1618 a 1448 cm^{-1} , así como dos bandas en el intervalo de 3500 a 3250 cm^{-1} , generalmente agudas y de intensidad variable, asignables a los modos de

¹⁸⁶ R. M. Silverstein, G. C. Bassler, T. C. Morrill, "Spectrometric Identification of Organic Compounds", 5ª Ed., J. Wiley & Sons, New York (1991).

¹⁸⁷ E. Pretsch, T. Clerc, J. Seibl, W. Simon, "Tablas para la Elucidación Estructural de Compuestos Orgánicos por Métodos Espectroscópicos", Ed. Vertex (1995).

tensión $\nu_{as}(\text{NH}_2)$ y $\nu_s(\text{NH}_2)$ y otra de intensidad media en la región de 1650 a 1550 cm^{-1} debida al modo de flexión $\delta(\text{NH}_2)$, que confirman la presencia de los grupos anilina en nuestros receptores. Este hecho se corrobora con sus *espectros de masas-FAB* que muestran señales a m/z 429 (42% BPI), para L^1 , y m/z 473 (100% BPI), para L^2 , L^3 y L^4 , correspondientes al ion pseudomolecular.

Los *espectros de rmn* de protón de los cuatro ligandos aparecen asignados en las tablas IV.13, IV.14, IV.15 y IV.16 en donde se comparan con los de los correspondientes complejos metálicos preparados. Por otra parte, los espectros de rmn de carbono-13 presentan las señales esperadas: $\delta(\text{ppm}) \text{L}^1$ C(3): 54,10; 54,20; C(5): 54,65; C(6): 59,75; [C(1), C(2), C(5): 76,40; 77,01; 77,64]; C(11): 115,67; C(9): 117,47; C(7): 123,16; C(10): 128,36; C(8): 130,36; C(12): 147,26; $\delta(\text{ppm}) \text{L}^2$ C(3): 53,70; C(6): 58,20; C(2): 68,9; C(1): 70,0; C(11): 114,9; C(9): 116,3; C(7): 122,8; C(10): 128,0; C(8): 130,2 y C(12): 148,0 y $\delta(\text{ppm}) \text{L}^3$ 54,7; 60,2; 70,0; 71,0; 113,9; 115,9; 118,8; 129,7; 130,5 y 148,8.

La recristalización de los éteres *lariat* L^1 y L^2 en etanol absoluto/éter etílico (1:1) dio lugar a monocristales incoloros aptos para su estudio por *difracción de rayos X*.

En la **tabla IV.1** se indican algunas de las distancias y ángulos más representativos de L^1 y en la **figura IV.1** se muestra una perspectiva de su estructura. En ésta se puede observar la disposición *anti* de las cadenas colgantes respecto al anillo macrocíclico que, a su vez, adopta una disposición prácticamente planar en la que los nitrógenos pivote distan 6,11 Å entre sí. En la molécula se aprecia la existencia de enlaces de hidrógeno intramoleculares^[188] entre los grupos amino de cada cadena lateral y los respectivos nitrógenos pivote del coronado. Las distancias

¹⁸⁸ G. R. Desiraju, T. Steiner, "The Weak Hydrogen Bond", Oxford University Press, Oxford, (1999).

N(pivote)---HN(amina) son 2,362 y 2,339 Å, las distancias N(amina)-N(pivote) son 2,959 y 2,894 Å y los ángulos de enlace N(amina)-H-N(pivote) 123,8° y 119,8°, respectivamente. Ambos grupos amina también participan en enlaces de hidrógeno intermoleculares con los oxígenos del coronado de las moléculas vecinas que determinan el empaquetamiento cristalino (**figura IV.2**).

Debemos indicar que conformación observada para L^1 coincide con la conformación de menor energía calculada mediante estudios de Mecánica Molecular, basados en un campo de fuerza MMX de J. J. Gajewski y K. E. Gilbert, extensión y mejora del MM2 de Allinger.^[189]

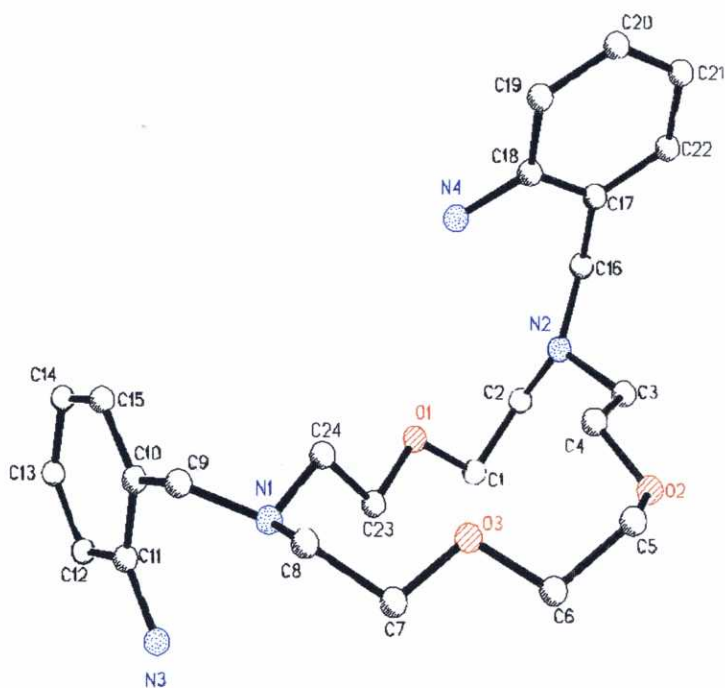


Figura IV.1. Estructura cristalina del éter *lariat* L^1 , N, N'-(2-aminobencil)-1,10-diaza-15-corona-5. (Para mayor claridad se omiten los átomos de hidrógeno).

¹⁸⁹ N. L. Allinger, *J. Am. Chem. Soc.*, 8127 (1977).

Tabla IV.1. Distancias de enlace (en Å) y ángulos de enlace (en grados) para L^1 .

N(1)-C(24)	1,472 (3)	N(2)-C(16)	1,465 (3)
N(1)-C(9)	1,476 (4)	N(2)-C(3)	1,466 (4)
N(1)-C(8)	1,476 (4)	N(2)-C(2)	1,461 (3)
N(3)-C(11)	1,389 (4)	N(4)-C(18)	1,383 (4)
C(24)-N(1)-C(8)	113,6 (2)	C(16)-N(2)-C(3)	114,3 (2)
C(8)-N(1)-C(9)	109,0 (2)	N(3)-C(11)-C(10)	119,5 (3)
C(24)-N(1)-C(9)	110,9 (2)	N(1)-C(9)-C(10)	114,5 (2)
C(2)-N(2)-C(3)	114,8 (2)	N(4)-C(18)-C(17)	119,8 (2)
C(2)-N(2)-C(16)	113,0 (2)	N(2)-C(16)-C(17)	112,1 (2)
C(23)-O(1)-C(1)	114,6 (2)	C(4)-O(2)-C(5)	114,2 (3)
C(7)-O(3)-C(6)	111,5 (2)		

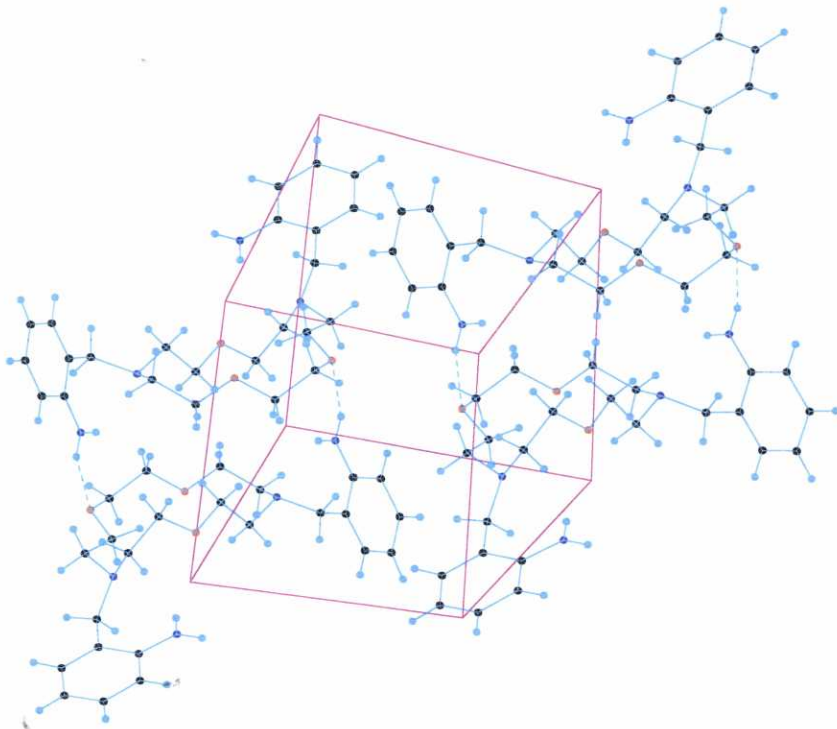


Figura IV.2. Empaquetamiento cristalino del éter *lariat* L^1 mostrando las interacciones intermoleculares.

Al contrario de lo que se observa en el cristal de L^1 , en donde la unidad asimétrica está constituida por una única molécula del receptor, en el de L^2 la unidad asimétrica comprende dos medias moléculas de receptor debido a que la molécula L^2 cae sobre un centro de inversión cristalográfico. Las estructuras de ambas moléculas se muestran en la **figura IV.3**, mientras que en la **tabla IV.2** se indican algunas de sus distancias y ángulos más representativos, los cuales no muestran ninguna desviación significativa respecto a los valores esperados.

Al igual que en la estructura de L^1 , la molécula de L^2 también adopta la disposición *anti* (de menor impedimento estérico) en el cristal. En ambas moléculas de la unidad asimétrica los cuatro átomos de oxígeno del fragmento coronando forman un plano y los átomos de nitrógeno pivote se disponen uno por encima y otro por debajo del plano. La desviación de estos nitrógenos respecto al plano es de 0,15 y 0,75 Å para cada una de las moléculas de la unidad asimétrica. Por su parte, la distancia entre los átomos de nitrógeno pivote, que nos permite comparar el grado de plegamiento que presenta la estructura macrocíclica, es de 8,241 y 7,778 Å, respectivamente. Este valor es muy superior al observado para L^1 debido a que el anillo de L^2 es de mayor tamaño.

Nuevamente, y al igual que ocurre en el cristal de su análogo L^1 , el empaquetamiento cristalino de la estructura de L^2 también viene determinado por enlaces de hidrógeno intermoleculares que implican a un protón de un grupo amina y a un oxígeno de una molécula vecina. Asimismo, y a la vista del valor de las distancias [N(2)---H(1A)N(1): 2,38 Å, N(4)---H(4B)N(3): 2,35 Å] y de las distancias entre ambos pares de átomos de nitrógeno [N(1)-N(2): 3,003 Å, N(4)-N(3): 3,073 Å], se sigue que en las moléculas de L^2 también están presentes enlaces de hidrógeno intramoleculares que comprometen a un hidrógeno de los grupos amina y al átomo de nitrógeno pivote adyacente de la misma molécula. Los ángulos N(1)-H(1A)-N(2) y N(4)-H(4B)-N(3) tienen valores de 132° y 137°.

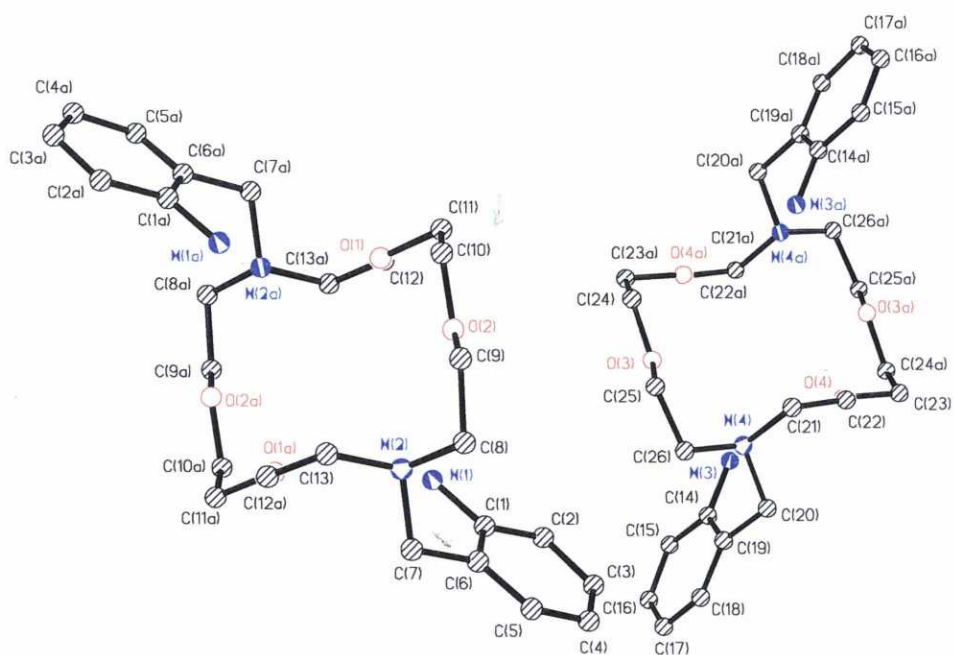


Figura IV.3. Estructura cristalina del receptor L^2 . (Para mayor claridad se omiten los átomos de hidrógeno).

Tabla IV.2. Distancias de enlace (en Å) y ángulos de enlace (en grados) para L^2 .

N(1)-C(1)	1,375 (4)	N(2)-C(7)	1,462 (4)
N(2)-C(8)	1,472 (3)	N(2)-C(11)	1,472 (3)
O(1)-C(9)	1,418 (3)	O(1)-C(10)	1,378 (3)
O(2)-C(12)	1,415 (4)	O(2)-C(13)	1,335 (4)
N(3)-C(20)	1,472 (3)	N(3)-C(19)	1,474 (3)
N(3)-C(17)	1,476 (3)	N(4)-C(26)	1,378 (3)
C(10)-O(1)-C(9)	113,5 (2)	C(13)-O(2)-C(12)	118,0 (3)
C(7)-N(2)-C(8)	109,4 (2)	C(7)-N(2)-C(11)	110,3 (2)
C(8)-N(2)-C(11)	113,4 (2)	N(1)-C(1)-C(2)	120,2 (2)
N(1)-C(1)-C(6)	120,7 (2)	N(2)-C(7)-C(6)	115,8 (2)
N(2)-C(8)-C(9)	111,3 (2)		

Transformaciones de simetría para generar átomos equivalentes:

#1 $-x+1, -y+1, -z$; #2 $-x+2, -y, -z+1$

En un intento de recristalización del receptor L^4 en metanol/acetonitrilo en medio ácido se obtuvieron monocristales aptos para su estudio por difracción de rayos X de fórmula $L^4 \cdot MeOH \cdot CH_3CN \cdot 0,5H_2O \cdot 0,5HBr$. La celda unidad contiene dos unidades del receptor macrocíclico L^4 formando parte de sendos complejos de inclusión con una molécula de metanol cada uno. En la **figura IV.4** se presentan dos perspectivas de uno de los complejos y en la **tabla IV.3** se indican algunas de sus distancias y ángulos más significativos.

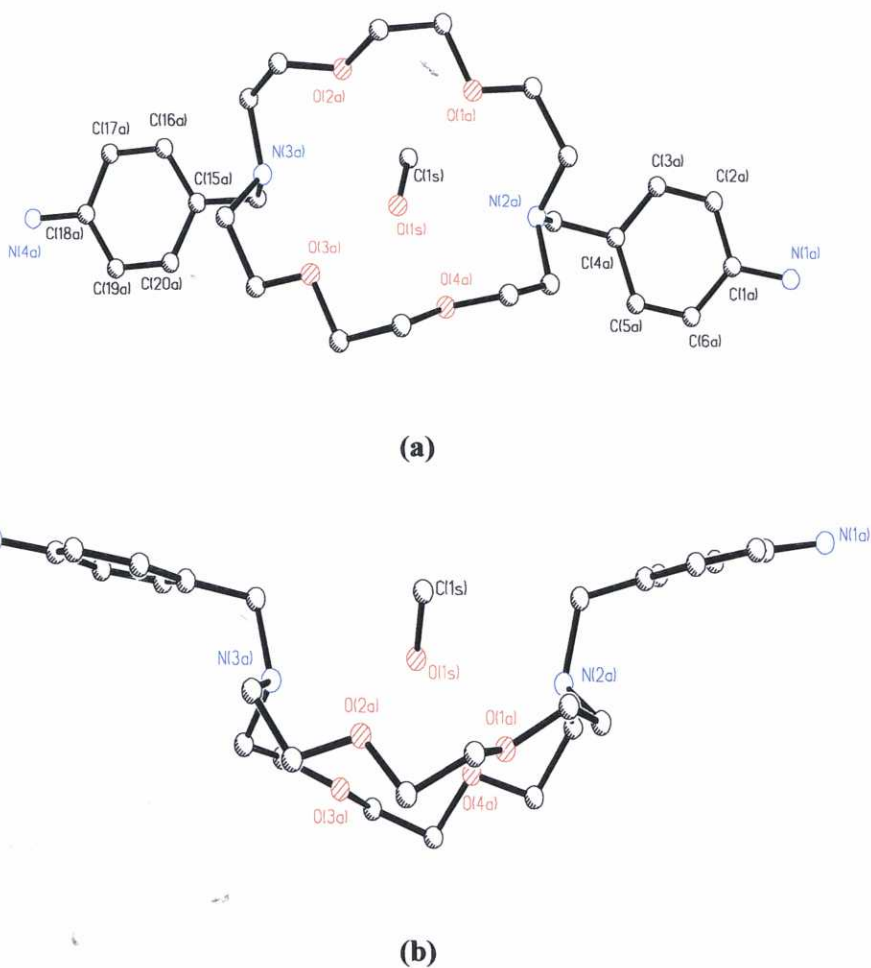


Figura IV.4. Estructura de $L^4 \cdot MeOH$. (Para mayor claridad se omiten los átomos de hidrógeno).

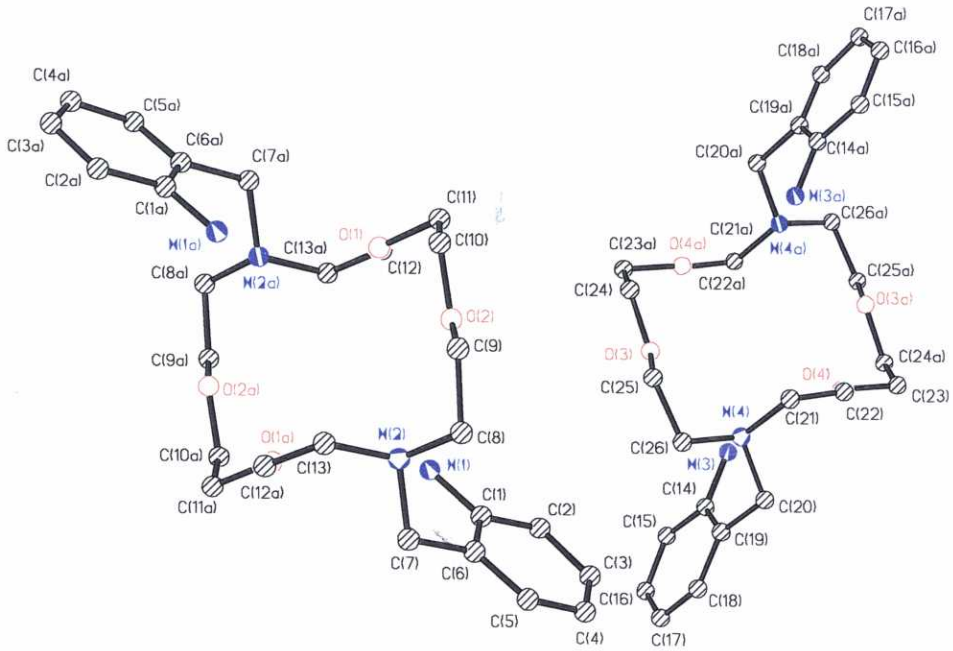


Figura IV.3. Estructura cristalina del receptor L². (Para mayor claridad se omiten los átomos de hidrógeno).

Tabla IV.2. Distancias de enlace (en Å) y ángulos de enlace (en grados) para L².

N(1)-C(1)	1,375 (4)	N(2)-C(7)	1,462 (4)
N(2)-C(8)	1,472 (3)	N(2)-C(11)	1,472 (3)
O(1)-C(9)	1,418 (3)	O(1)-C(10)	1,378 (3)
O(2)-C(12)	1,415 (4)	O(2)-C(13)	1,335 (4)
N(3)-C(20)	1,472 (3)	N(3)-C(19)	1,474 (3)
N(3)-C(17)	1,476 (3)	N(4)-C(26)	1,378 (3)
C(10)-O(1)-C(9)	113,5 (2)	C(13)-O(2)-C(12)	118,0 (3)
C(7)-N(2)-C(8)	109,4 (2)	C(7)-N(2)-C(11)	110,3 (2)
C(8)-N(2)-C(11)	113,4 (2)	N(1)-C(1)-C(2)	120,2 (2)
N(1)-C(1)-C(6)	120,7 (2)	N(2)-C(7)-C(6)	115,8 (2)
N(2)-C(8)-C(9)	111,3 (2)		

Transformaciones de simetría para generar átomos equivalentes:

#1 -x+1, -y+1, -z; #2 -x+2, -y, -z+1

En un intento de recristalización del receptor L^4 en metanol/acetonitrilo en medio ácido se obtuvieron monocristales aptos para su estudio por difracción de rayos X de fórmula $L^4 \cdot MeOH \cdot CH_3CN \cdot 0,5H_2O \cdot 0,5HBr$. La celda unidad contiene dos unidades del receptor macrocíclico L^4 formando parte de sendos complejos de inclusión con una molécula de metanol cada uno. En la **figura IV.4** se presentan dos perspectivas de uno de los complejos y en la **tabla IV.3** se indican algunas de sus distancias y ángulos más significativos.

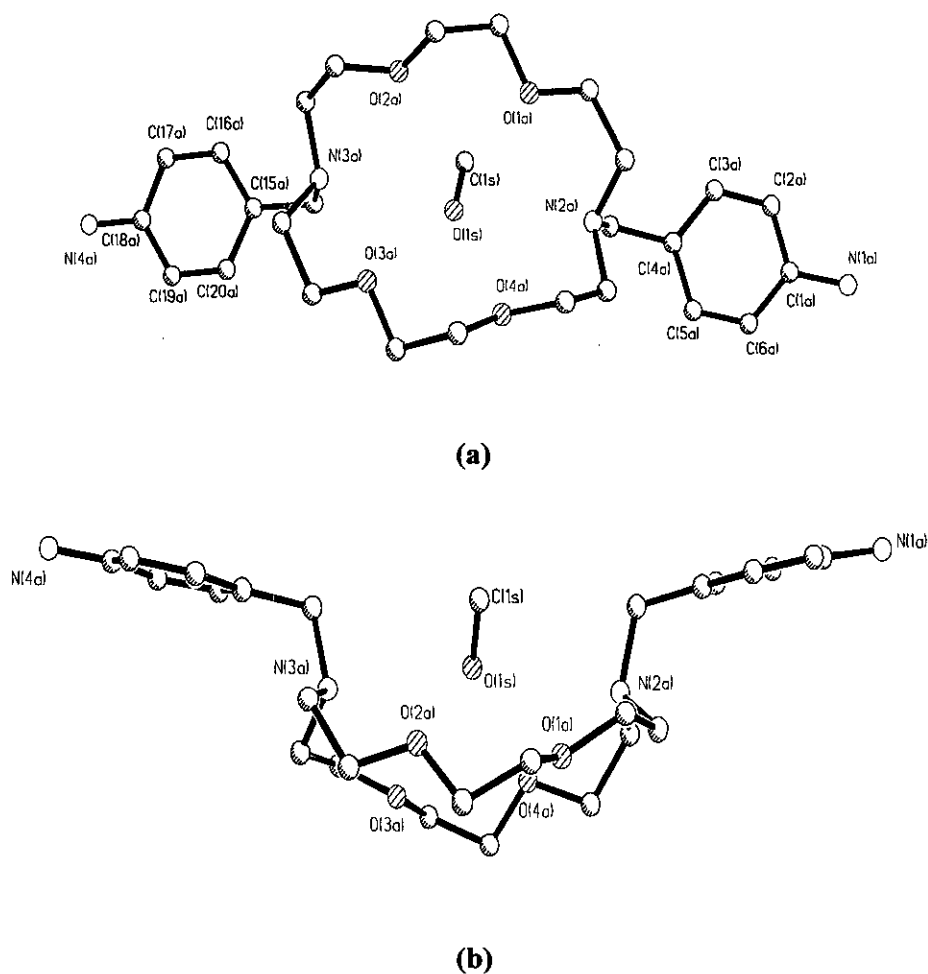


Figura IV.4. Estructura de $L^4 \cdot MeOH$. (Para mayor claridad se omiten los átomos de hidrógeno).

Tabla IV.3. Distancias de enlace (en Å) y ángulos de enlace (en grados) seleccionados para L^4 en el cristal de fórmula $L^4 \cdot MeOH \cdot CH_3CN \cdot 0,5H_2O \cdot 0,5HBr$.

N(1A)-C(1A)	1,383(13)	N(1B)-C(1B)	1,378(13)
N(2A)-C(26A)	1,471(12)	N(2B)-C(8B)	1,469(12)
N(2A)-C(8A)	1,481(13)	N(2B)-C(26B)	1,473(12)
N(2A)-C(7A)	1,491(12)	N(2B)-C(7B)	1,486(12)
N(3A)-C(21A)	1,478(12)	N(3B)-C(21B)	1,470(12)
N(3A)-C(13A)	1,483(12)	N(3B)-C(14B)	1,471(12)
N(3A)-C(14A)	1,489(12)	N(3B)-C(13B)	1,479(12)
N(4A)-C(18A)	1,380(13)	N(4B)-C(18B)	1,398(13)
C26A)-N(2A)-C(8A)	109,9(9)	N(3A)-C(13A)-C(12A)	112,6(9)
C(26A)-N(2A)-C(7A)	111,1(9)	N(3A)-C(14A)-C(15A)	116,2(9)
C(8A)-N(2A)-C(7A)	112,1(9)	C(19A)-C(18A)-N(4A)	121,9(12)
C(21A)-N(3A)-C(13A)	110,7(9)	N(4A)-C(18A)-C(17A)	120,0(11)
C(21A)-N(3A)-C(14A)	112,4(9)	N(3A)-C(21A)-C(22A)	112,3(9)
C(13A)-N(3A)-C(14A)	112,8(9)	N(2A)-C(26A)-C(25A)	111,5(9)
C(2A)-C(1A)-N(1A)	119,2(12)	C(8B)-N(2B)-C(26B)	110,2(8)
C(6A)-C(1A)-N(1A)	123,1(13)	C(8B)-N(2B)-C(7B)	112,4(9)
N(2A)-C(7A)-C(4A)	118,4(9)	C(21B)-N(3B)-C(14B)	111,7(8)
N(2A)-C(8A)-C(9A)	110,3(10)	C(21B)-N(3B)-C(13B)	114,3(8)
C(14B)-N(3B)-C(13B)	111,0(8)		

Como puede observarse claramente en la **figura IV.4**, el receptor L^4 presenta una conformación *sin*, con sus dos brazos orientados hacia el mismo lado del coronando creando una cavidad en la que se sitúa la molécula de metanol. Los planos que contienen a cada uno de los anillos bencílicos de cada unidad macrocíclica se cortan formando ángulos de $158,4^\circ$ y $139,2^\circ$. Además, L^4 se pliega considerablemente, con el fin de acomodar la molécula sustrato en su interior y maximizar las interacciones con los dadores oxígeno, haciendo que la distancia entre los átomos de nitrógeno pivote sea de tan sólo $6,16 \text{ \AA}$; $2,081 \text{ \AA}$ menor que en el receptor L^2 anteriormente descrito. En la bibliografía se recogen varios ejemplos de compuestos de inclusión de receptores

macrocíclicos con moléculas orgánicas neutras donde los receptores descritos son, en su inmensa mayoría, del tipo polioxazamacromonociclos.^[190, 191]

En las dos moléculas presentes en el cristal se observa la posible existencia de un enlace de hidrógeno entre el protón H(1S) unido al oxígeno metanólico O(2S) y el oxígeno del coronando O(2A) en una molécula y O(3B) en la otra. Las distancias O(2A)---H(1S): 2,40 Å; O(2A)-O(1S): 3,07 Å para una de las moléculas y O(3B)---H(2S): 2,39 Å; O(3B)-O(2S): 3,05 Å para la otra, se corresponden con la existencia de dicha interacción, aunque los ángulos de enlace O(2A)-H(1S)-O(1S): 139,4° y O(3B)-H(2S)-O(2S): 138,1° son bastante inferiores a los esperados de 160–180°. Este valor se puede explicar si tenemos en cuenta que la repulsión estérica fuerza la posición del metanol en el interior de la cavidad impidiendo que la dirección de aproximación al dador sea la idónea.

Al analizar el empaquetamiento cristalino, se observa la presencia de un anión Br⁻ que actúa de puente entre cada dos unidades L⁴·MeOH, tal como se aprecia en la **figura IV.5**. Los valores de las distancias y ángulos de enlace que implican al Br⁻ (dados en la misma) se encuentran dentro del intervalo aceptado para interacciones N(sp²)H₂---Br⁻.^[192] La red cristalina contiene, también, acetonitrilo y agua, si bien estas dos especies aparecen aisladas sin que se observe ningún tipo de interacción con el resto de las especies presentes en el cristal.

¹⁹⁰ R. M. Izatt, J. J. Christensen eds., "Synthesis of Macrocycles", cap. 7, J. Willey & Sons, New York (1987).

¹⁹¹ H. Adams, R. Bastida, A. de Blas, M. Carnota, D. E. Fenton, A. Macías, A. Rodríguez, T. Rodríguez-Blas, *Polyhedron*, **16**, 4, 567 (1997).

¹⁹² T. Steiner, *Journal of Molecular Structure*, **447**, 39-42 (1998).

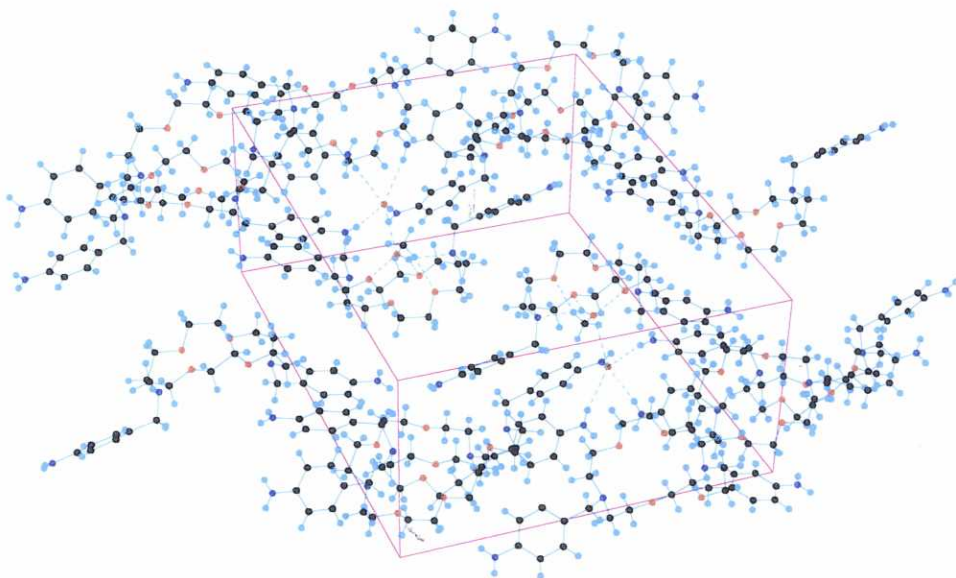


Figura IV.5. Empaquetamiento cristalino del complejo de inclusión $L^4 \cdot MeOH$ mostrando las interacciones intermoleculares. [H(4A2)---Br(2): 2,75 Å, N(4A)-Br(2): 3,60 Å, N(4A)-H(4A2)-Br(2): 165,8°; H(4A1)---Br(2): 2,77 Å, N(4A)-Br(2): 3,60 Å, N(4A)-H(4A1)-Br(2): 166,0°; H(4B2)---Br(1): 2,60 Å, N(4B)-Br(1): 3,30 Å, N(4B)-H(4B2)-Br(1): 139,8°; H(1B2)---Br(1): 2,59 Å, N(1B)-Br(1): 3,39 Å, N(1B)-H(1B2)-Br(1): 153,9°; H(1A1)---Br(2): 2,82 Å, N(1A)-Br(2): 3,66 Å, N(1A)-H(1A1)-Br(2): 158,3°; H(1A2)---Br(2): 2,85 Å, N(1A)-Br(2): 3,66 Å, N(1A)-H(1A2)-Br(2): 160,4°].

La presencia de HBr en la estructura nos indica que uno de los dadores del receptor podría estar protonado. Para identificar los átomos dadores protonados de la estructura podríamos recurrir a la comparación de distancias de enlace dador-carbono adyacente, ya que la protonación produce una modificación en las distancias de enlace entre el átomo protonado y los átomos directamente enlazados a él. Desafortunadamente no disponemos de los datos correspondientes al ligando libre L^4 neutro y, aunque sí que disponemos de datos de distancias de enlace para los ligandos L^1 y L^2 , e incluso para

$[L^2H_2]^{2+}$,^[193] la protonación, no es el único factor que afecta a estas distancias de enlace, las cuales también se pueden ver modificadas, por ejemplo, por la presencia de enlace de hidrógeno, que está presente en las estructuras de los ligandos L^1 y L^2 . Así pues, en nuestro caso, no es posible decidir que átomo está protonado.

Desde el punto de vista de sus posibilidades complejantes frente a iones metálicos, estos nuevos éteres *lariat* bibraquiales L^1 , L^2 , L^3 y L^4 se caracterizan por poseer un mayor carácter encapsulante que los coronandos de los que derivan merced a las cadenas laterales de anilina que incorporan y, potencialmente, se podrían comportar como ligandos N_4O_x ($x = 3, 4$). Asimismo, y de acuerdo con lo comentado en la Introducción, la presencia de pivotes nitrógeno otorga una ligera flexibilidad a las estructuras, por lo que los ligandos podrán acomodarse en cierta medida a las exigencias de un catión particular. A continuación se describen y discuten sus correspondientes complejos de plomo(II) y cadmio(II).

IV.1.1. Complejos de Plomo(II) y Cadmio(II)

La reacción de los ligandos L^1 , L^2 , L^3 y L^4 con diferentes sales metálicas de cadmio(II) (perclorato) y plomo(II) (perclorato y tiocianato) en etanol absoluto en relación molar 1:1, en las condiciones descritas en la Parte Experimental, dio lugar a sólidos puros, en rendimientos superiores al 55 %, y cuyos datos de análisis elemental (tablas III.4 y III.5, Parte Experimental) están de acuerdo con las fórmulas: $Cd(L^1)(ClO_4)_2$ (compuesto [1.2.1]), $Cd(L^2)(ClO_4)_2$ (compuesto [2.2.1]), $Cd(L^3)(ClO_4)_2 \cdot 2H_2O$ (compuesto [3.2.1]), $Cd(L^4)(ClO_4)_2$ (compuesto [4.2.1]), $Pb(L^1)(ClO_4)_2$ (compuesto [1.3.1]), $Pb(L^2)(ClO_4)_2$ (compuesto [2.3.1]), $Pb(L^3)(ClO_4)_2 \cdot EtOH$ (compuesto [3.3.1]),

¹⁹³ C. Platas Iglesias, *Tesis Doctoral* Universidade da Coruña (1999).

$\text{Pb}(\text{L}^4)(\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (compuesto [4.3.1]), $\text{Pb}(\text{L}^1)(\text{SCN})_2 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ (compuesto [1.3.2]), $\text{Pb}(\text{L}^2)(\text{SCN})_2$ (compuesto [2.3.2]) y $\text{Pb}(\text{L}^3)(\text{SCN})_2$ (compuesto [3.3.2]). En la **tabla IV.4** se recogen los picos más significativos e intensos observados para cada complejo en los *espectros de masas-FAB*. En todos ellos se observa la presencia del pico correspondiente al receptor macrocíclico y, en algunos casos, picos en los que éste está asociado al metal o bien tanto al metal como a un contraión.

Tabla IV.4. Principales picos observados en los espectros de masas FAB para los complejos de plomo(II) y cadmio(II) derivados de los éteres *ariat* L^n ($n = 1, 2, 3$). (Matriz: NOBA).

Código	Complejo	$[\text{M}(\text{L}^n)(\text{X})]^+$	$[\text{M}(\text{L}^n)]^+$	$[\text{L}^n+\text{H}]^+$
[1.2.1]	$\text{Cd}(\text{L}^1)(\text{ClO}_4)_2$	641	541	429
[2.2.1]	$\text{Cd}(\text{L}^2)(\text{ClO}_4)_2$	-	-	473
[3.2.1]	$\text{Cd}(\text{L}^3)(\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	-	585	473
[4.2.1]	$\text{Cd}(\text{L}^4)(\text{ClO}_4)_2$	-	-	473
[1.3.1]	$\text{Pb}(\text{L}^1)(\text{ClO}_4)_2$	735	635	429
[2.3.1]	$\text{Pb}(\text{L}^2)(\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	-	-	473
[3.3.1]	$\text{Pb}(\text{L}^3)(\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{EtOH}$	-	-	473
[4.3.1]	$\text{Pb}(\text{L}^4)(\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	-	-	473
[1.3.2]	$\text{Pb}(\text{L}^1)(\text{SCN})_2 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$	694	635	429
[2.3.2]	$\text{Pb}(\text{L}^2)(\text{SCN})_2$	737	679	473
[3.3.2]	$\text{Pb}(\text{L}^3)(\text{SCN})_2$	737	679	473

Cuando se aborda el estudio de la estructura de cualquier compuesto de coordinación (y en general, de cualquier compuesto químico) es frecuente encontrar diferencias dependiendo del estado de agregación y/o medio en que se encuentre la muestra objeto de estudio. Es por ello, que en la discusión que sigue se discute la caracterización de nuestros compuestos dependiendo de si éstos se encuentran en estado sólido (en donde se incluye la caracterización mediante las técnicas de difracción de rayos X de monocristal y

espectroscopía infrarroja) o en disolución (espectroscopía de rmn y medida de su conductividad molar).

a) Caracterización en Estado Sólido

Desde hace algunas décadas la **difracción de rayos X de monocristal** se ha convertido en una técnica imprescindible y definitiva cuando se aborda la caracterización de sólidos. La limitación más importante de esta técnica nace de la necesidad de disponer de un monocristal perfecto y de tamaño adecuado de la sustancia que queremos estudiar, lo cual no siempre es posible. Una vez salvada esta dificultad, esta técnica nos permite conocer la posición relativa de los átomos más pesados que el hidrógeno de modo que conocemos las distancias y ángulos de enlace con una precisión que depende, entre otras cosas, de la calidad del cristal. Por este motivo iniciamos la caracterización estructural de los complejos en estado sólido por esta técnica, usando la espectroscopía ir para confirmar lo observado por difracción de rayos X y para obtener información que nos permita inferir la estructura de aquellos compuestos para los que no ha sido posible obtener monocristales aptos para su estudio mediante difracción de rayos X.

Por lenta difusión de éter etílico sobre las correspondientes disoluciones de los compuestos [1.3.1], [2.3.2] y [3.3.2] en acetonitrilo y por lenta evaporación de una disolución de acetonitrilo del compuesto [1.3.2] se obtuvieron monocristales de fórmulas $[\text{Pb}(\text{L}^1)](\text{ClO}_4)_2$, $[\text{Pb}(\text{L}^2)](\text{SCN})_2$, $[\text{Pb}(\text{L}^3)(\text{NCS})_2]$ y $[\text{Pb}(\text{L}^1)(\text{NCS})](\text{SCN}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, respectivamente.

Los **cristales del compuesto [1.3.1]** contienen el catión complejo $[\text{Pb}(\text{L}^1)]^{2+}$ y dos iones $(\text{ClO}_4)^-$. En la **figura IV.6** se muestra la estructura del catión complejo y en la **tabla IV.5** se indican distancias y ángulos representativos de la esfera de coordinación del plomo en el mismo.

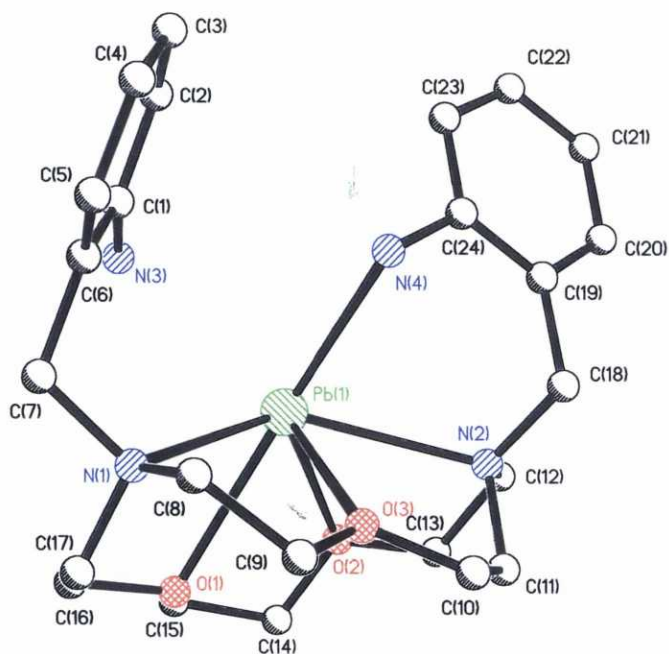


Figura IV.6. Estructura del catión complejo $[\text{Pb}(\text{L}^1)]^{2+}$ presente en los cristales del compuesto [1.3.1]. (Para mayor claridad se omiten los átomos de hidrógeno).

Tabla IV.5. Distancias de enlace (en Å) y ángulos de enlace (en grados) seleccionados para el catión complejo $[\text{Pb}(\text{L}^1)]^{2+}$ en los cristales del compuesto [1.3.1].

Pb(1)-O(3)	2,568 (5)	Pb(1)-N(4)	2,652 (7)
Pb(1)-N(1)	2,757 (6)	Pb(1)-O(2)	2,702 (6)
Pb(1)-O(1)	2,732 (6)	Pb(1)-N(2)	2,688 (7)
O(3)-Pb(1)-N(4)	81,6 (2)	O(3)-Pb(1)-O(2)	97,2 (2)
N(4)-Pb(1)-N(1)	98,2 (2)	O(3)-Pb(1)-N(2)	97,9 (3)
N(4)-Pb(1)-O(2)	133,1 (2)	N(1)-Pb(1)-O(2)	123,3 (2)
O(3)-Pb(1)-O(1)	81,3 (2)	N(4)-Pb(1)-O(1)	160,0 (2)
N(1)-Pb(1)-O(1)	64,7 (2)	O(2)-Pb(1)-O(1)	59,7 (2)
O(3)-Pb(1)-N(1)	59,7 (2)	N(4)-Pb(1)-N(2)	75,1 (2)
N(1)-Pb(1)-N(2)	127,4 (2)	O(2)-Pb(1)-N(2)	62,9 (2)
O(1)-Pb(1)-N(2)	106,3 (2)		

En el catión $[\text{Pb}(\text{L}^1)]^{2+}$, el ion metálico se encuentra coordinado a los cinco átomos dadores del coronando, O(1), O(2), O(3), N(1) y N(2), y al nitrógeno de uno de los grupos anilina, N(4). Los tres oxígenos y el N(2) se encuentran formando un plano (desviación 0,077 Å); el plomo(II) y el otro nitrógeno pivote, N(1) se encuentran por encima de este plano a 1,652 Å y 1,604 Å, respectivamente. La situación del plomo no es totalmente simétrica respecto al coronando: se encuentra apreciablemente más cerca del O(3), [Pb-O(3): 2,568 (5) Å], que de los otros dos oxígenos [Pb-O(2): 2,702 (6) Å; Pb-O(1): 2,732 (1) Å] y ligeramente más próximo a uno de los nitrógenos pivote [Pb-N(2): 2,688 (7) Å] que al otro [Pb-N(1): 2,757 (6) Å]. El poliedro de coordinación de este catión complejo se puede describir como un dodecaedro de caras triangulares en el que dos posiciones de coordinación están vacantes (**figura IV.7**). La distribución espacial de los seis átomos dadores hace que se observe una zona “vacía” donde el dodecaedro presenta las dos posiciones de coordinación que están desocupadas. Este efecto ha sido observado por diversos autores^[194-196] en complejos de Pb(II) y se atribuye a la presencia del par solitario $6s^2$ sobre el átomo de plomo cuando es estereoquímicamente activo. Se ha sugerido que la presencia de este par estereoquímicamente activo va asociada a un acortamiento de enlaces Pb(II)-X en el lado opuesto de aquel donde se sitúa el par electrónico.^[197, 198] Así, cuando el par es estereoquímicamente activo nos encontramos con compuestos hemidirigidos que se caracterizan porque la distancia del plomo al átomo dador que se sitúa en dirección opuesta al par solitario (Pb(II)-X) es menor que la distancia entre el plomo y el átomo dador que se encuentra en la

¹⁹⁴ A. Bashall, M. McPartlin, B.P. Murphy, H.R. Powell y S. Waikar, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1383 (1994).

¹⁹⁵ R. D. Rogers y A.H. Bond, *Inorg. Chim. Acta*, **192**, 163 (1992).

¹⁹⁶ R. D. Hancock, M.S. Shaikjee, S.M. Dobson y J.C.A. Boeyens, *Inorg. Chim. Acta*, **154**, 229 (1988).

¹⁹⁷ R. D. Hancock in *Perspectives in Coordination Chemistry*, eds. A. F. Williams, C. Floriani and A. E. Merbach, Verlag HCA (1992).

¹⁹⁸ L. Shimoni-Livny, J. P. Glusker, C. W. Bock, *Inorg. Chem.*, **37**, 1853 (1998).

dirección del par solitario (Pb(II)-*ps*-X). La diferencia entre ambas distancias debe oscilar entre 0,3 a 1,2 Å^[198] y la distancia Pb-X toma valores entre 2,37 y 2,56 Å. Cuando el par no es activo esta distancia Pb-X oscila entre 2,62 y 2,88 Å y no se observa esta diferencia entre las distancias de enlace.^[196] En la estructura de nuestro complejo catiónico [Pb(L¹)]²⁺ el “vacío” en la esfera de coordinación del plomo(II) y el acortamiento de la distancia entre el metal y el dador O(3), [Pb-O(3): 2,568 Å] respecto de otras distancias Pb-O(éter) presentes en la estructura parecen corresponderse con una estructura hemidirigida y consiguientemente, con la presencia del par estereoquímicamente activo del plomo(II). La distancia entre el centro metálico y el nitrógeno del grupo amina primaria N(3) [Pb-N(3): 2,892 Å] de una de las cadenas colgantes es demasiado grande para considerar que participa en la coordinación al plomo(II), aunque podría ser considerada como una interacción a larga distancia. Además, las distancias (Pb-O(3A): 2,877 Å) y (Pb-N(3): 2,892 Å) son del orden de 0,3 Å superiores a la distancia Pb-O(3), siendo el O(3) el dador situado en la dirección opuesta a los dos anteriores, así que se podría decir que nos encontraríamos ante una situación límite de estructura hemidirigida.

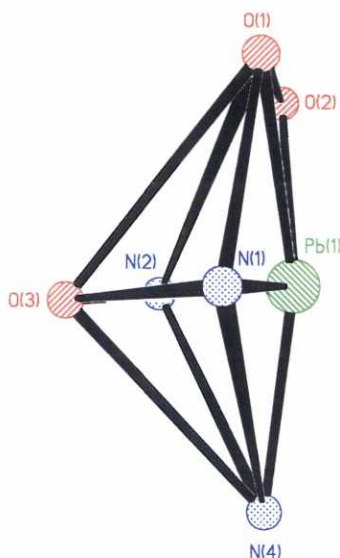


Figura IV.7. Poliedro de coordinación para el plomo(II) en [Pb(L¹)]²⁺.

A la vista de la conformación del éter *lariat*, es evidente que la presencia del metal tiene un efecto determinante en la misma, puesto que L^1 libre adopta una conformación *anti* pero, en el complejo de plomo, L^1 adopta una conformación *sin*. Se puede observar, además, que los anillos de anilina de ambos brazos se encuentran en planos diferentes formando entre sí un ángulo de $112,1^\circ$.

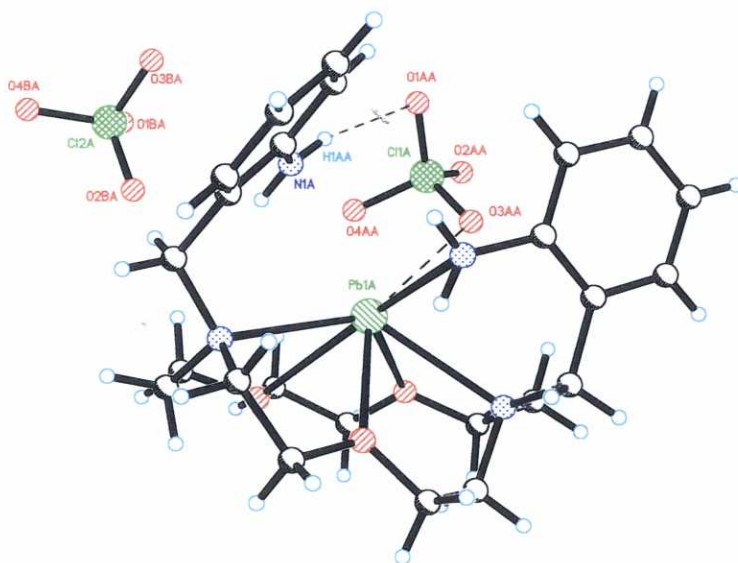


Figura IV.8. Estructura del catión complejo $[Pb(L^1)]^{2+}$ en donde se presenta la interacción de enlace de hidrógeno con el grupo perclorato.

Puede llamar la atención el hecho de que nuestro receptor adopte una conformación *sin*, aún cuando uno de los grupos anilina no parece formar parte de la primera esfera de coordinación del metal. Una inspección detallada del empaquetamiento cristalino muestra que, mientras uno de los iones perclorato se encuentra claramente distanciado del complejo catiónico $[Pb(L^1)]^{2+}$ y no interacciona con ninguna de las moléculas vecinas, el segundo anión perclorato se encuentra involucrado en una débil interacción de enlace

de hidrógeno con el grupo amino no coordinado [O(1A)---H(1A)N(3): 2,28 Å, O(1A)–H(1A)–N(3): 167,2°; O(1A)–N(3): 3,120 Å] y otra interacción débil con el centro metálico [O(3A)–Pb(1): 2,877 Å] (ver **figura IV.8**). Se puede decir que la presencia de este grupo perclorato actuando de puente entre el centro metálico y el grupo anilina no coordinado, casi con toda seguridad debida a efectos del empaquetamiento cristalino, parece ser la razón de la conformación *sin* del complejo.

Los cristales del compuesto [1.3.2], de fórmula $[\text{Pb}(\text{L}^1)(\text{NCS})](\text{SCN}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, contienen un grupo tiocianato iónico, dos moléculas de agua y el catión complejo $[\text{Pb}(\text{L}^1)(\text{NCS})]^+$, cuya estructura se muestra en la **figura IV.9**. En la **tabla IV.6** se indican algunas de las distancias y ángulos más representativos. Aún cuando el receptor orgánico presente en el complejo es el mismo que en el compuesto [1.3.1] cuya estructura acabamos de describir, la presencia de grupos tiocianato (con un importante carácter coordinante), en lugar de grupos perclorato, se manifiesta en un importante cambio en el entorno de coordinación del plomo. El ion Pb(II) se encuentra enlazado a los siete donadores del éter *lariat* [N(1), N(2), N(3), N(4), O(1), O(2) y O(3)] y a un nitrógeno de un grupo tiocianato, N(1S), si bien las distancias Pb–N(3) y Pb–N(4) son ligeramente más largas que las habitualmente encontradas en la bibliografía para este tipo de interacciones. La orientación *endo-endo* de ambos nitrógenos nos sugiere que éstos se encuentran implicados en una interacción a larga distancia en la que la coordinación del anión tiocianato al metal provoca que éste se desplace hacia arriba y se aleje de los nitrógenos pivote. El poliedro de coordinación (**figura IV.10**) se puede describir como un octaedro distorsionado piramidado en dos de sus caras en el que ambos nitrógenos amina primaria, N(1) y N(2), y los átomos oxígeno O(2) y O(3) forman el plano ecuatorial. El átomo de oxígeno O(1) y el nitrógeno del grupo isotiocianato N(1S) coordinan apicalmente y ambos átomos nitrógenos pivote, N(3) y N(4), piramidarían dos caras contiguas del octaedro.

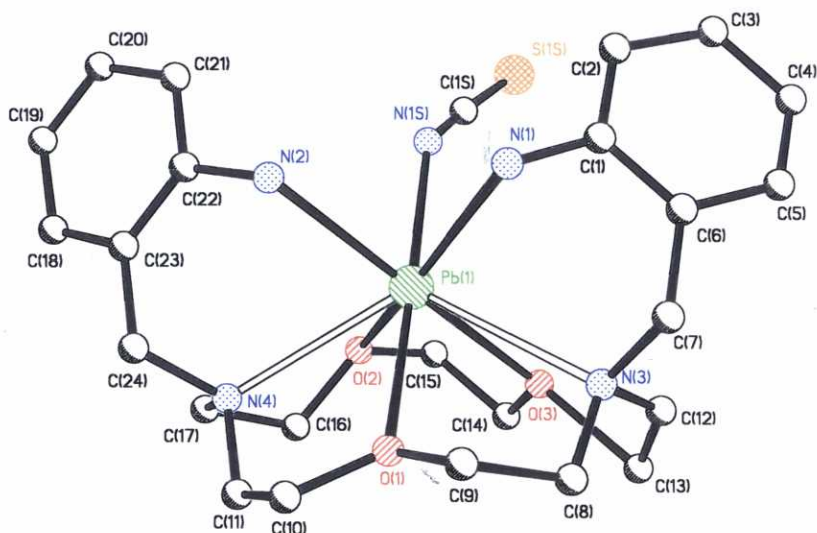


Figura IV.9. Estructura del catión complejo $[\text{Pb}(\text{L}^1)(\text{NCS})]^+$. (Para mayor claridad se omiten los átomos de hidrógeno).

Tabla IV.6. Distancias de enlace (en Å) y ángulos de enlace (en grados) seleccionados para el catión complejo $[\text{Pb}(\text{L}^1)(\text{NCS})]^+$.

Pb(1)-O(3)	2,786 (12)	Pb(1)-N(4)	2,938 (13)
Pb(1)-N(3)	3,039 (12)	Pb(1)-O(2)	2,776 (11)
Pb(1)-O(1)	2,675 (11)	Pb(1)-N(2)	2,579 (12)
Pb(1)-N(1S)	2,501 (11)	Pb(1)-N(1)	2,730 (18)
O(1)-Pb(1)-N(4)	136,7 (6)	O(1)-Pb(1)-N(3)	60,0 (3)
N(4)-Pb(1)-N(2)	73,2 (4)	O(3)-Pb(1)-N(3)	61,1 (3)
N(3)-Pb(1)-N(1)	65,3 (3)	O(3)-Pb(1)-O(2)	60,1 (3)
O(2)-Pb(1)-N(4)	61,2 (3)	O(2)-Pb(1)-O(1)	104,9 (4)
O(3)-Pb(1)-O(1)	91,9 (4)	N(2)-Pb(1)-N(1)	72,9 (4)
N(1)-Pb(1)-O(1)	94,1 (5)	N(1)-Pb(1)-O(3)	112,8 (6)
N(1)-Pb(1)-O(2)	159,6 (5)	N(4)-Pb(1)-N(3)	120,1 (4)
O(1)-Pb(1)-N(2)	95,1 (4)	O(2)-Pb(1)-N(3)	118,2 (3)
N(1S)-Pb(1)-N(1)	82,2 (5)	N(1S)-Pb(1)-O(1)	175,4 (4)
N(1S)-Pb(1)-N(2)	81,2 (4)	N(1S)-Pb(1)-O(2)	79,1 (4)
N(1S)-Pb(1)-N(3)	120,4 (5)	N(1S)-Pb(1)-O(3)	92,1 (4)
N(1S)-Pb(1)-N(4)	117,8 (6)	N(2)-Pb(1)-O(1)	95,1 (4)
N(2)-Pb(1)-O(2)	112,0 (4)	N(2)-Pb(1)-O(3)	170,7 (3)
O(3)-Pb(1)-N(4)	104,8 (4)	N(3)-Pb(1)-N(2)	128,0 (3)

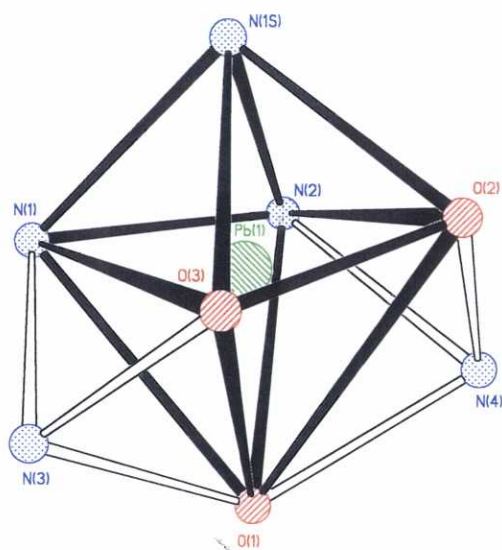


Figura IV.10. Poliedro de coordinación para el plomo(II) en $[\text{Pb}(\text{L}^1)(\text{NCS})]^+$.

En el catión complejo $[\text{Pb}(\text{L}^1)(\text{NCS})]^+$ las cadenas colgantes de anilina están orientadas hacia el mismo lado en conformación *sin*, tal como sucede en el perclorato del catión complejo $[\text{Pb}(\text{L}^1)]^{2+}$ anteriormente discutido pero, a diferencia de éste, ahora ambos dadores amina participan en la coordinación al plomo(II). La distancia entre los nitrógenos amina primaria pasa de 3,645 Å en la sal de perclorato a 3,155 Å en el isotiocianato-complejo con la consiguiente disminución del ángulo N(amina)–Pb(II)–N(amina) que pasa de 82,1° a 79,2°. La posición de los grupos amino, y su participación en la coordinación, también modifica el ángulo formando por los planos que contienen a los anillos bencílicos que aumenta cuando el anión presente es el tiocianato, pasando de 112,1° a 137,1°. Por otra parte, la distancia entre los nitrógenos pivote pasa de 4,883 Å en la sal de perclorato a 5,181 Å en el isotiocianato-complejo. Sin duda, la participación de ambas cadenas colgantes en la coordinación al plomo(II) en el isotiocianato-complejo es la principal responsable del aumento del valor de la distancia entre los átomos de nitrógeno pivote respecto al observado en el catión complejo de la sal de

perclorato, lo que permite a su vez una mayor aproximación de los grupos amina primaria al metal. Asimismo, el hecho de que el tiocianato coordinado tire del metal forzándolo a alejarse del plano formado por los dadores del coronando debilita la interacción del Pb(II) con los nitrógenos pivote, lo cual refleja el aumento de las distancias.

Los **cristales del compuesto [2.3.2]**, de fórmula $[\text{Pb}(\text{L}^2)](\text{SCN})_2$, contienen el catión complejo $[\text{Pb}(\text{L}^2)]^{2+}$, representado en la **figura IV.11**, y dos aniones tiocianato no coordinados al centro metálico pero implicados en enlaces de hidrógeno con los grupos $-\text{NH}_2$, tal y como se deduce de los valores de las distancias N(1)-N(1S) [3,243(7) y 3,078(7) Å] y de los ángulos N(1)-H(1A)-N(1S) y N(1)-H(1B)-N(1S) con valores de $175,4^\circ$ y $177,2^\circ$, respectivamente. Las distancias y ángulos de los enlaces de la esfera de coordinación del ion metálico se indican en la **tabla IV.7**. En $[\text{Pb}(\text{L}^2)]^{2+}$, el plomo(II) está directamente enlazado a los ocho dadores del receptor y las distancias de enlace encontradas caen en el intervalo de los observados para el complejo de plomo anteriormente descrito con L^1 pero, a diferencia de éste, en $[\text{Pb}(\text{L}^2)]^{2+}$ el plomo(II) se sitúa en el centro de la cavidad macrocíclica permitiendo una conformación *anti* para el receptor L^2 similar a la que presenta el ligando libre. Aún así, la presencia del plomo(II) en el interior de la cavidad provoca importantes cambios estructurales en el plegamiento de la corona y de las cadenas colgantes, como se puede apreciar si se comparan las **figuras IV.3** (L^2 libre) y **IV.11** ($[\text{Pb}(\text{L}^2)]^{2+}$). Estos cambios son más evidentes si se comparan las distancias entre los átomos dadores que nos dan una idea del tamaño de la cavidad macrocíclica. Así, en el catión complejo $[\text{Pb}(\text{L}^2)]^{2+}$, la distancia entre los dadores nitrógeno amina primaria, N(1)-N(1A), es de tan sólo 5,367 Å, frente a los 12,918 y 12,508 Å que se encuentran cuando el receptor L^2 está libre, mientras que la distancia entre los dadores nitrógeno pivote, N(2)-N(2A), es de 5,590 Å frente a los 8,241 y 7,778 Å en L^2 . Estos valores evidencian la flexibilidad que posee el receptor L^2 : Cuando está libre, su conformación viene regulada por la presencia de enlaces de hidrógeno entre

los nitrógenos de los grupos amina de las cadenas colgantes y los nitrógenos pivote del coronando, mientras que en el catión complejo $[\text{Pb}(\text{L}^2)]^{2+}$ adopta una conformación destinada a maximizar las interacciones con el plomo(II) situado en el interior de la cavidad, lo que fuerza la aproximación de ambos nitrógenos amina primaria y finalmente da como resultado un poliedro de coordinación que se puede describir como un cubo ligeramente distorsionado formado por los ocho átomos dadores del receptor (**figura IV.12**). La desviación respecto a la planaridad ideal de las seis caras del cubo va desde los 0,1849 a los 0,1061 Å.

La coordinación cúbica no es muy frecuente en complejos moleculares debido a que la distorsión del poliedro hacia un antiprisma de base cuadrada o hacia un dodecaedro de caras triangulares alivia la repulsión existente entre los átomos dadores del ligando o ligandos, manteniendo las distancias metal-dador. La presencia de este tipo de coordinación en nuestro catión complejo $[\text{Pb}(\text{L}^2)]^{2+}$ es debida, probablemente, al balance de flexibilidad y rigidez existente en el coronando y las cadenas colgantes de L^2 .

Tabla IV.7. Distancias de enlace (en Å) y ángulos de enlace (en grados) seleccionados para el catión complejo $[\text{Pb}(\text{L}^2)]^{2+}$.

Pb(1)-O(1)	2,638 (4)	Pb(1)-N(1)	2,683(4)
Pb(1)-O(2)	2,686 (5)	Pb(1)-N(2)	2,795(4)
O(1)-Pb(1)-O(2)	61,6 (2)	O(1)-Pb(1)-O(2A)	118,41 (16)
O(1)-Pb(1)-N(2)	65,7 (1)	O(1)-Pb(1)-N(2A)	114,3 (1)
O(2)-Pb(1)-N(2)	114,8 (1)	O(2)-Pb(1)-N(2A)	65,2 (1)
N(1)-Pb(1)-O(1)	93,6 (1)	N(1)-Pb(1)-O(1A)	86,4 (1)
N(1)-Pb(1)-O(2)	74,2 (1)	N(1)-Pb(1)-O(2A)	105,8 (1)
N(1)-Pb(1)-N(2)	73,7 (1)	N(1)-Pb(1)-N(2A)	106,3 (1)

Transformaciones de simetría utilizadas para generar átomos equivalentes:
A $-x+2, -y, -z+2$

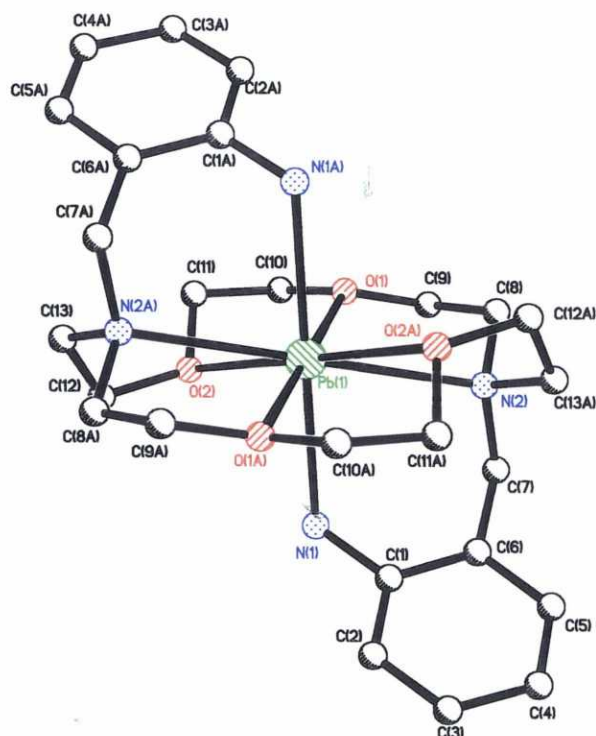


Figura IV.11. Estructura del catión complejo $[\text{Pb}(\text{L}^2)]^{2+}$. (Para mayor claridad se omiten los átomos de hidrógeno).

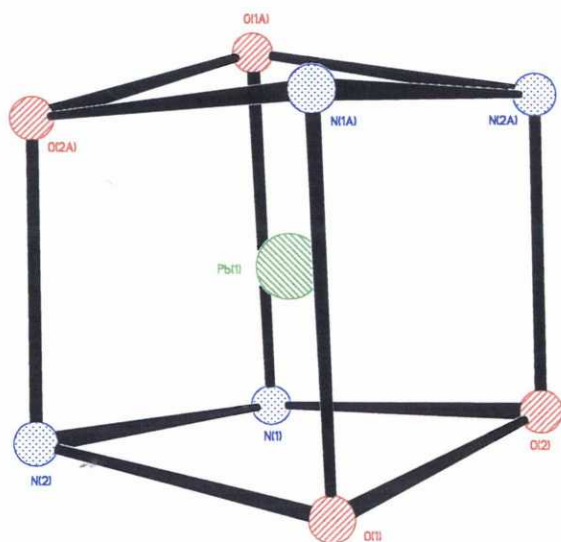


Figura IV.12. Poliedro de coordinación para el plomo(II) en $[\text{Pb}(\text{L}^2)]^{2+}$.

Finalmente, los **cristales del compuesto [3.3.2]** contienen únicamente el complejo neutro $[\text{Pb}(\text{L}^3)(\text{NCS})_2]$. Tal como se puede ver en la **figura IV.13**, en éste el Pb(II) se encuentra situado sobre la cavidad del coronando y está directamente enlazado a los cuatro átomos de oxígeno del coronando, O(1), O(2), O(3), O(4), a dos grupos isotiocianato a través de los nitrógenos N(1S) y N(2S), y a los dos átomos de nitrógeno pivote del coronando N(2) y N(3), quedando los nitrógenos de las aminas primarias fuera de la esfera de coordinación del metal a 8,131 Å y 8,229 Å del plomo(II). Tanto las distancias como los ángulos de enlace, **tabla IV.8**, caen en el intervalo de los valores observados para los complejos de plomo anteriormente descritos con los receptores análogos L^1 y L^2 .

En este compuesto, la coordinación al plomo(II) fuerza una disposición *sin* de las cadenas colgantes aún cuando los grupos amina primaria no participan en la coordinación al centro metálico. Esta es una situación completamente opuesta a la observada para el complejo análogo con el receptor *orto*-sustituido L^2 . La posición de los dadores amina en la estructura de $[\text{Pb}(\text{L}^3)(\text{NCS})_2]$ es la principal responsable de su no-coordinación al plomo(II), permitiendo que la esfera de coordinación del catión se complete con los grupos isotiocianato, de fuerte carácter coordinante. Los planos que contienen a los anillos bencílicos se encuentran formando un ángulo de 139,3° y la distancia entre los nitrógenos de las aminas primarias, N(1) y N(4), es de 14,967 Å. La distancia entre los átomos de nitrógeno pivote [N(2)-N(3)] es 5,667 Å. El poliedro de coordinación del plomo(II) se puede describir como un prisma trigonal distorsionado piramidado en dos de sus caras (**figura IV.14**). El plano superior del prisma lo forman los oxígenos del coronando O(3), O(4) y el nitrógeno N(1S) de un isotiocianato mientras que el plano inferior está constituido por los oxígenos O(1), O(2) y el nitrógeno N(2S) del otro isotiocianato. El ángulo que forman estos dos planos es de 18,3°. El nitrógeno pivote N(3) piramida la cara formada por los átomos N(1S), N(2S), O(1) y O(4) que se encuentran formando un plano perfecto

(desviación 0,0018 Å) al tiempo que el otro nitrógeno pivote N(2) piramida la cara constituida por los átomos N(1S), N(2S), O(2) y O(3).

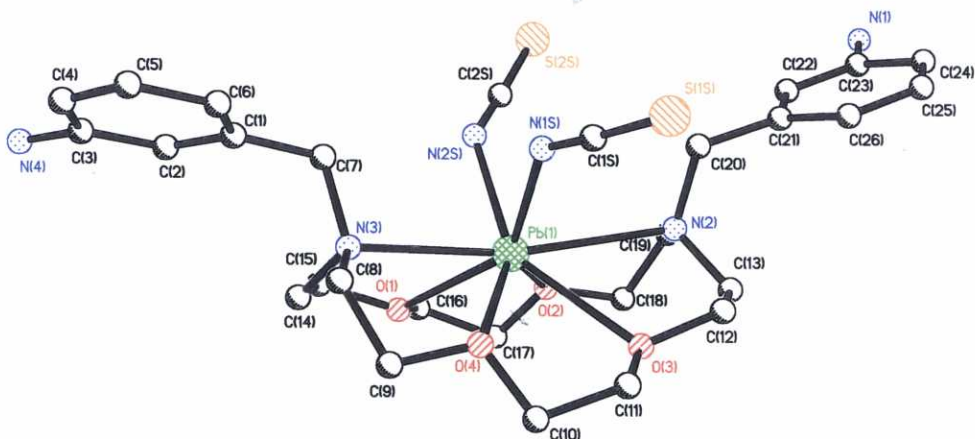


Figura IV.13. Estructura del complejo $[Pb(L^3)(NCS)_2]$. (Para mayor claridad se omiten los átomos de hidrógeno).

Tabla IV.8. Distancias de enlace (en Å) y ángulos de enlace (en grados) seleccionados para el complejo $[Pb(L^3)(NCS)_2]$.

Pb(1)-O(1)	2,713 (4)	Pb(1)-O(4)	2,801 (4)
Pb(1)-O(2)	2,752 (4)	Pb(1)-N(2S)	2,447(6)
Pb(1)-O(3)	2,824 (4)	Pb(1)-N(1S)	2,503 (6)
Pb(1)-N(3)	2,759 (5)	Pb(1)-N(2)	2,932 (5)
O(1)-Pb(1)-O(3)	126,7 (11)	O(3)-Pb(1)-N(1S)	83,06 (17)
O(1)-Pb(1)-O(2)	59,99 (13)	O(3)-Pb(1)-N(2S)	85,29 (17)
O(1)-Pb(1)-N(2S)	78,94 (19)	N(1S)-Pb(1)-N(2S)	83,5 (2)
O(1)-Pb(1)-N(1S)	145,13 (18)	O(4)-Pb(1)-N(1S)	75,25 (19)
O(1)-Pb(1)-O(4)	102,50 (14)	O(2)-Pb(1)-N(1S)	142,55 (18)
O(3)-Pb(1)-O(4)	59,11 (13)	N(2S)-Pb(1)-O(2)	75,64 (18)
O(3)-Pb(1)-O(2)	97,70 (15)	N(2S)-Pb(1)-O(4)	143,93 (16)

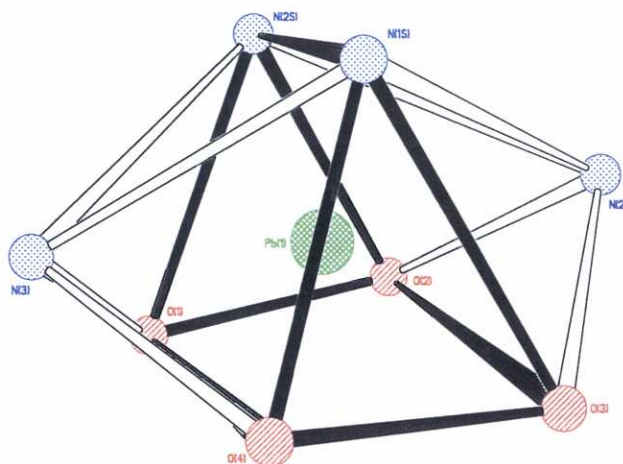


Figura IV.14. Poliedro de coordinación para el plomo(II) en $[\text{Pb}(\text{L}^3)(\text{NCS})_2]$.

Las bandas más significativas de los *espectros ir* de todos estos compuestos se recogen en las **tablas IV.9** y **IV.10**, en donde se comparan con las de los receptores libres. En los espectros de los complejos se pueden observar las bandas presentes en los correspondientes receptores macrocíclicos L^n ($n = 1, 2, 3, 4$). En todos los casos se siguen observando las dos bandas de tensión $\nu_{\text{as}}(\text{NH}_2)$ y $\nu_{\text{s}}(\text{NH}_2)$ de las aminas primarias aromáticas, si bien ahora se encuentran desplazadas respecto a su posición en los espectros de los ligandos libres. Este desplazamiento es mayor para los derivados de L^1 y L^2 que para los derivados de L^3 y L^4 . En el caso de los complejos con las aminas *orto*-sustituídas, L^1 y L^2 , las bandas aparecen, generalmente, desplazadas a valores de número de onda menores con respecto a la posición que presentan en los ligandos libres. Para los derivados de L^1 se aprecian variaciones relativamente importantes, del orden de 110 cm^{-1} para ambas bandas en los perclorato-complejos y de incluso 243 cm^{-1} en los tiocianato-complejos, mientras que para los derivados de L^2 los desplazamientos son también importantes, pero menores, variando entre 70 y 50 cm^{-1} en los perclorato-complejos y del orden de 150 cm^{-1} en los derivados de tiocianato. Este desplazamiento se produce por efecto de la coordinación de los grupos anilina

al ion metálico,^[199] tal y como se aprecia en la estructura de rayos X de los compuestos [1.3.1], [1.3.2] y [2.3.2] (figuras IV.6, IV.9 y IV.11). En los espectros de los complejos derivados de las aminas *meta*- y *para*-sustituidas, L³ y L⁴, se observa que la magnitud del desplazamiento de la posición de las bandas asociadas a las aminas es menor, y mientras las bandas correspondientes a la tensión $\nu_{as}(\text{NH}_2)$ y $\nu_s(\text{NH}_2)$ de aminas primarias aromáticas aparecen generalmente desplazadas hacia números de onda mayores respecto a los ligandos libres, la banda asignada al modo de flexión $\delta(-\text{NH}_2)$ se desplaza ligeramente hacia números de onda menores. Esta diferencia en los desplazamientos puede asociarse a la no-participación en la coordinación de los donadores amina primaria en los complejos derivados de L³ y L⁴ tal y como podemos esperar a la vista de la estructura de rayos X del compuesto [3.3.2] ([Pb(L³)(NCS)₂]), figura IV.13.

Tabla IV.9. Principales bandas en los espectros de ir (cm⁻¹) de los complejos M(Lⁿ)(SCN)₂ (n = 1, 2, 3).

Código	Fórmula	$\nu_{as}(\text{NH}_2)$, $\nu_s(\text{NH}_2)$	$\delta(\text{NH}_2)$	$\nu(\text{CN})$
[1.3.2]	L ¹ Pb(L ¹)(SCN) ₂ ·CH ₃ CN	3430, 3390 3259, 3147	1618 1625	- 2038, 2049
[2.3.2]	L ² ·3H ₂ O Pb(L ²)(SCN) ₂	3432, 3333 3283, 3243	1619 1612	- 2030
[3.3.2]	L ³ ·2H ₂ O Pb(L ³)(SCN) ₂	3450, 3305 3424, 3338	1626 1623	- 2032

¹⁹⁹ K. R. Adam, S. Donnelly, A. J. Leong, L. F. Lindoy, B. J. McCool, A. Bashall, M. R. Dent, B. P. Murphy, M. McPartlin, D. E. Fenton, P. A. Tasker, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1635 (1990).

Tabla III.10. Principales bandas en el espectro de ir de los complejos (cm^{-1})
 $\text{M}(\text{L}^n)(\text{ClO}_4)_2$ ($n = 1, 2, 3, 4$).

Código	Fórmula	$\nu_{\text{as}}(\text{NH}_2)$, $\nu_{\text{s}}(\text{NH}_2)$	$\delta(\text{NH}_2)$	$\nu_{\text{a}}(\text{ClO})$, $\delta_{\text{a}}(\text{OClO})$
	L^1	3430, 3390	1618	-
[1.2.1]	$\text{Cd}(\text{L}^1)(\text{ClO}_4)_2$	3320, 3281	1617	1110, 623
[1.3.1]	$\text{Pb}(\text{L}^1)(\text{ClO}_4)_2$	3334, 3277	1613	1110, 617
	$\text{L}^2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	3432, 3333	1619	-
[2.2.1]	$\text{Cd}(\text{L}^2)(\text{ClO}_4)_2$	3320, 3270	1623	1106, 623
[2.3.1]	$\text{Pb}(\text{L}^2)(\text{ClO}_4)_2$	3334, 3270	1617	1088, 624
	$\text{L}^3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	3450, 3305	1626	-
[3.2.1]	$\text{Cd}(\text{L}^3)(\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	3377*	1621	1088, 625
[3.3.1]	$\text{Pb}(\text{L}^3)(\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{EtOH}$	3446, 3363	1626	1116, 625
	$\text{L}^4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	3460, 3300	1630	-
[4.2.1]	$\text{Cd}(\text{L}^4)(\text{ClO}_4)_2$	3478, 3380	1623	1088, 624
[4.3.1]	$\text{Pb}(\text{L}^4)(\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	3382, 3321	1613	1091, 624

*Bandas de tensión solapadas.

Desde el punto de vista de la asignación estructural, los espectros ir también suministran gran cantidad de información acerca del tipo de enlace que presentan los grupos perclorato o tiocianato. Así, con ayuda de esta técnica se puede decidir, aunque no siempre de forma inequívoca, si estos grupos se encuentran en el compuesto como contraiones o si están coordinados y, si éste fuese el caso, se puede incluso sugerir el modo de coordinación, monodentado o bidentado, si se trata de oxoaniones, o bien el átomo que se encontraría enlazado al metal en el caso del ligando ambidentado tiocianato.^[200]

²⁰⁰ K. Nakamoto, "Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds" Parte B, 5ª ed. J. Wiley & Sons (1997).

Un grupo perclorato no coordinado posee una simetría T_d y presentará únicamente dos modos ν activos: ν_3 , correspondiente al modo de tensión asimétrico $\nu(\text{Cl-O})$ que aparece en torno a los 1100 cm^{-1} , y ν_4 , atribuible al modo de flexión asimétrica, que se presenta sobre 630 cm^{-1} . Cuando un ion perclorato se coordina a un metal a través de uno de sus oxígenos, este átomo deja de ser equivalente a los otros tres, lo que se traduce en una disminución de la simetría del sistema que pasará a ser C_{3v} . Como resultado de esta disminución de la simetría, las bandas mencionadas se desdoblan pudiendo llegar a observarse hasta cinco. El número de bandas puede ser todavía mayor en el caso de que el perclorato actúe como bidentado, ya que la simetría del anión disminuye todavía más pasando a ser C_{2v} .^[201, 202] Debemos indicar que, en la práctica, la interpretación del espectro infrarrojo puede llegar a ser bastante difícil, ya que pueden coexistir grupos perclorato de los diferentes tipos; además, la asignación de las bandas no siempre es sencilla ya que pueden aparecer enmascaradas por las del ligando orgánico. En los espectros de los perclorato-complejos con L^1 , la banda ν_3 es muy ancha y aparece mal resuelta por lo que no se puede observar su estructura debida a posibles desdoblamientos de la misma por efecto de la coordinación, sin embargo ν_4 , que aparece a valores de 630 cm^{-1} , no aparece desdoblada, lo cual sugiere que los aniones perclorato no se encuentran coordinados, hecho que se observa en la estructura cristalina del complejo [1.3.1] (figura IV.6). El espectro del complejo de plomo con L^2 , compuesto [2.3.1] muestra, aparentemente, las dos bandas ν_3 y ν_4 sin desdoblar a valores de 1088 y 624 cm^{-1} , sugiriendo la presencia de perclorato iónico.^[194] Por el contrario, en el espectro del perclorato del complejo de cadmio(II), compuesto [2.2.1], la banda ν_3 se observa claramente desdoblada en otras dos, sugiriendo la presencia de

²⁰¹ a) A. J. Hathaway, D. E. Underhill, *J. Chem. Soc.*, 3091 (1961); b) S. F. Pavkovic, D. W. Meek, *Inorg. Chem.*, 4, 1091 (1965).

²⁰² M. R. Rosental, *J. Chem. Educ.*, 50, 331 (1973).

perclorato coordinado.^[203] En el caso de los perclorato-complejos con L^3 y L^4 la banda ν_3 aparece como una banda ancha, resultando imposible establecer inequívocamente el modo de enlace de estos grupos si bien el hecho de que la banda de la flexión asimétrica no presente ningún hombro permite sugerir la presencia de perclorato iónico.

Por lo que respecta al ligando ambidentado tiocianato, se han desarrollado algunos criterios empíricos para determinar si la coordinación al metal se produce a través del N (isotiocianatos) o del S (tiocianatos).^[200] El anión tiocianato presenta tres modos de vibración: dos de tensión, ν_1 : $\nu(\text{CN})$ y ν_3 : $\nu(\text{SC})$, y uno de flexión, $\delta(\text{SCN})$, ν_2 . Se ha observado que, generalmente, ν_1 aparece a valores de menor número de onda cuando se coordina a través del nitrógeno (próximo a 2050 cm^{-1} o por debajo) que cuando lo hace a través del azufre (próximo a 2100 cm^{-1}). La tensión ν_3 también puede servir en la diagnosis estructural ya que aparece entre $860\text{-}780 \text{ cm}^{-1}$ para los isotiocianatos y entre $720\text{-}690 \text{ cm}^{-1}$ para los tiocianatos; el problema que se plantea es que esta banda es bastante débil y con frecuencia aparece oscurecida por otras bandas del ligando orgánico que aparecen en la misma región. La asignación de la banda debida a la flexión también suele ser difícil por esta misma razón; en aquellos casos en que se puede observar aparece como una banda única y aguda a valores de 480 cm^{-1} en los compuestos con el enlace a través del nitrógeno y como un conjunto de varias bandas de baja intensidad próximas a 420 cm^{-1} cuando el anión coordina por el azufre.

La coordinación a través del átomo de nitrógeno observada en los tres complejos en las estructuras de rayos X también se ve reflejada en los espectros ir, en los que aparece una banda muy intensa y aguda en torno a 2030 cm^{-1} (ν_1) en el caso de los derivados de L^1 y L^2 , por lo que los compuestos son propiamente isotiocianato-complejos y deberían formularse como $[\text{Pb}(L^n)(\text{NCS})_2]$ ($n = 1, 2, 3$). La presencia de dos bandas a 2038 y

²⁰³ D. H. Cook, D. E. Fenton, *J.C.S. Dalton*, 810 (1979).

2049 cm^{-1} debidas a $\nu_1(\text{CN})$ para el isotiocianato-complejo de plomo(II) con L^1 puede justificarse por la presencia simultánea de tiocianato coordinado e iónico.

b) Caracterización en Disolución

Todos los compuestos de plomo(II) y cadmio(II) derivados de las diaminas L^1 , L^2 , L^3 y L^4 son moderadamente solubles en acetonitrilo lo que ha permitido determinar su conductividad molar y su caracterización mediante la espectroscopía de rnm en este disolvente.

Tabla IV.11. Valores de conductividad molar en acetonitrilo para los complejos $\text{M}(\text{L}^n)\cdot\text{X}_2$ ($n = 1, 2, 3, 4$).

Código	Fórmula	Λ_{M} ($\text{cm}^2\Omega^{-1}\text{mol}^{-1}$)
[1.2.1]	$\text{Cd}(\text{L}^1)(\text{ClO}_4)_2$	285
[2.2.1]	$\text{Cd}(\text{L}^2)(\text{ClO}_4)_2$	296
[3.2.1]	$\text{Cd}(\text{L}^3)(\text{ClO}_4)_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	232
[4.2.1]	$\text{Cd}(\text{L}^4)(\text{ClO}_4)_2$	280
[1.3.1]	$\text{Pb}(\text{L}^1)(\text{ClO}_4)_2$	289
[1.3.2]	$\text{Pb}(\text{L}^1)(\text{SCN})_2\cdot\text{CH}_3\text{CN}$	168
[2.3.1]	$\text{Pb}(\text{L}^2)(\text{ClO}_4)_2$	284
[2.3.2]	$\text{Pb}(\text{L}^2)(\text{SCN})_2$	148
[3.3.1]	$\text{Pb}(\text{L}^3)(\text{ClO}_4)_2\cdot\text{EtOH}$	289
[3.3.2]	$\text{Pb}(\text{L}^3)(\text{SCN})_2$	125
[4.3.1]	$\text{Pb}(\text{L}^4)(\text{ClO}_4)_2\cdot\text{H}_2\text{O}$	277

Los valores de *conductividad molar* en acetonitrilo (concentración $\text{aprox.}10^{-3}\text{ M}$; 20°C), **tabla IV.11**, caen en el intervalo típico de los electrolitos 2:1 para los percloratos y en el intervalo de electrolitos 1:1 para los

isotiocianato-complejos en este disolvente.^[204] El valor de la conductividad molar nos hace pensar que la estructura observada en estado sólido se mantiene en disolución de acetonitrilo, con la excepción del complejo [3.3.2] en el que uno de los isotiocianatos coordinados debe ser desplazado de la esfera de coordinación del metal por el disolvente para que pueda comportarse como electrolito 1:1.

Los *espectros de rmn de ^1H* de los complejos **complejos de L^1** (tabla IV.12) son más complicados que el del éter *ariat* libre; en particular en la región de campo alto, donde aparecen las señales de las cadenas etilénicas del coronando y el $-\text{CH}_2$ bencílico. Esto se debe a que la coordinación al metal introduce una mayor rigidez en el ligando e impide el intercambio provocando que algunos protones que son equivalentes en el ligando libre dejen de serlo en el complejo. La asignación en dicha región, aunque difícil, todavía es posible en los complejos de plomo; no así en el de cadmio que, además, muestra señales muy anchas. Un ejemplo de lo comentado se pone claramente de manifiesto en el espectro de rmn de protón del isotiocianato-complejo de plomo (compuesto [1.3.2]) que muestra desplazamientos químicos diferentes para cada uno de los dos protones bencílicos (H6). Más aún, en el espectro a 248 K se observa que las señales de ambos protones [H6(axial) y H6(ecuatorial)], aparecen como un doble-doblete característico de un sistema de *spin AB* con una constante de acoplamiento geminal de 12,95 Hz ya que ambos protones dejan de ser equivalentes al restringirse la interconversión conformacional en los anillos quelatos de seis miembros $\overline{\text{M-N-C-C-C-N}}$ formados por la coordinación del plomo(II) a los nitrógenos amina primaria y pivote del receptor L^1 (figura IV.15). El espectro se simplifica al aumentar la temperatura, si bien las señales no llegan a coalescer a la temperatura máxima de trabajo del disolvente empleado lo que nos ha

²⁰⁴ W. J. Geary, *Coord. Chem. Rev.*, 7, 81 (1971).

impedido calcular la energía libre de activación (ΔG^\ddagger) del proceso dinámico intramolecular que actúa en el complejo en disolución.

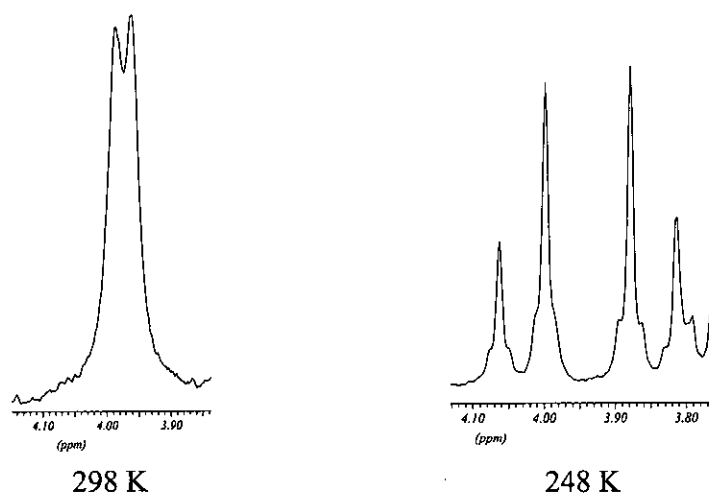
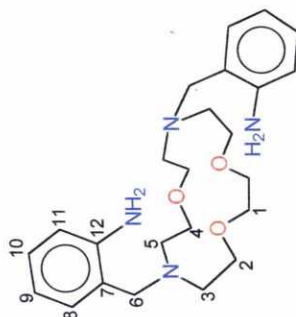


Figura IV.15. Espectros de $\text{rnm } ^1\text{H}$ a diferentes temperaturas para el complejo $\text{Pb}(\text{L}^1)(\text{SCN})_2$.

Por otra parte, se observa que en los espectros de los tres complejos hay un desplazamiento sistemático de la señal correspondiente a los protones de los grupos amino hacia campo alto respecto a su posición que presentan en el espectro del ligando L^1 libre, consecuencia de la coordinación de dichos grupos, lo que también afecta a las señales debidas a los protones aromáticos que se desplazan del orden de 0,5 ppm, si bien ahora a campo bajo.

Tabla IV.12. Asignación de las señales de ^1H en CD_3CN para L^1 y sus complejos de cadmio(II) y plomo(II).



Código	NH ₂	H ₁₁	H ₉	H ₁₀	H ₈	H ₅	H ₃	H ₆	H ₂	H ₁	H ₄
L^1 ^[a]	4,99 (s,a; 4H)	6,62 (d; 2H)	6,57 (t; 2H)	7,04 (t; 2H)	6,96 (d; 2H)	←-2,62 (m; 8H)→	←-2,62 (m; 8H)→	←-2,80 - 3,83 (m; 24H)→	←-3,51 (m; 16H)→	←-3,51 (m; 16H)→	←-3,51 (m; 16H)→
[1.2.1] ^[b]	4,95 (s,a; 4H)	←-7,16 (m; 4H)→	←-7,39 (t; 4H)→	←-7,39 (t; 4H)→	←-7,39 (t; 4H)→	←-2,90 (m; 8H)→	←-2,90 (m; 8H)→	←-3,18 (m; 16H)→	←-3,18 (m; 16H)→	←-3,18 (m; 16H)→	←-3,18 (m; 16H)→
[1.3.1] ^[c]	4,20 (s,a; 4H)	7,12 (d; 2H)	7,03 (t; 2H)	7,45 (t; 2H)	7,29 (d; 2H)	←-2,90 (m; 8H)→	←-2,90 (m; 8H)→	←-3,18 (m; 16H)→	←-3,18 (m; 16H)→	←-3,18 (m; 16H)→	←-3,18 (m; 16H)→
[1.3.2] ^[d]	4,61 (s,a; 4H)	←-7,03 (m; 4H)→	←-7,37 (t; 2H)→	7,37 (t; 2H)	7,25 (d; 2H)	←-2,87 (m; 8H)→	←-2,87 (m; 8H)→	6,96 (dd; 4H)	←-3,57 (m; 12H)→	←-3,57 (m; 12H)→	←-3,57 (m; 12H)→

Abreviaturas: s: singlete; d: doblete; t: triplete; dd: doblete; a: ancha.

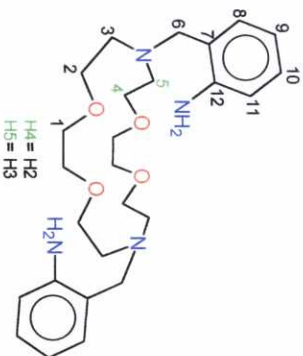
^[a] Condiciones: T= 293 K, 500 MHz, asignación realizada a partir de experimentos 2D H,H COSY, HMQC y HMBC. $J_{11,10}$ = 7,08 Hz; $J_{9,10}$ = $J_{9,8}$ = 7,48 Hz; $J_{10,11}$ = $J_{10,9}$ = 7,48 Hz; $J_{8,9}$ = 7,35 Hz, se incluyen señales de desplazamientos de los protones del coronando sin asignar expresados como multipletes.

^[b] Condiciones: T= 293 K, 200 MHz. Se incluyen señales de desplazamientos de protones aromáticos y del coronando sin asignar expresados como multipletes.

^[c] Condiciones: T= 293 K, 200 MHz. $J_{11,10}$ = 7,33 Hz; $J_{9,10}$ = 7,32 Hz; $J_{10,11}$ = $J_{10,9}$ = 7,81 Hz; $J_{8,9}$ = 7,81 Hz, se incluyen señales de desplazamientos de los protones del coronando sin asignar expresados como multipletes

^[d] Condiciones: T= 293 K, 200 MHz. $J_{11,10}$ = 7,32 Hz; $J_{9,10}$ = 7,32 Hz; $J_{11,9}$ = $J_{9,11}$ = 1,47 Hz; $J_{6a,6b}$ = $J_{6a,6b}$ = 12,95 Hz, se incluyen señales de desplazamientos de los protones del coronando sin asignar expresados como multipletes.

Tabla IV.13. Asignación de las señales de rnm^1H en CD_3CN para L^2 y sus complejos de cadmio(II) y plomo(II).



Código	NH_2	H_{10}	H_{11}	H_9	H_8	H_3	H_6	H_2	H_1
$\text{L}^{2[\text{a}]}$	4,97 (s; 4H)	7,02 (t; 2H)	← 6,57 (m; 4H) →	6,96 (d; 2H)	2,64 (t; 8H)	3,54 (s; 4H)	3,54 (t; 8H)	3,49 (s; 4H)	
$[2.2.1]^{[\text{b}]}$	5,04 (s+d; 4H)	← 7,11 ← 7,40 (m, m; 8H) →			2,81 (m; 4H)*	3,61 (m; 4H)	3,85 (t; 8H)	3,15(m; 12H)*	
$[2.3.1]^{[\text{c}]}$	4,64 (a; 4H)	7,32 (t; 2H)*	← 7,03 (m; 4H) →	*	2,98 (dd; 8H)	3,91 (s; 4H)	3,83 (a; 8H)	3,31 (a; 8H)	
$[2.3.2]^{[\text{d}]}$	4,57 (s; 4H)	7,26 (t; 2H)*	← 6,97 (m; 4H) →	*	2,96 (dd; 8H)	3,89 (s; 4H)	3,82(dd; 8H)	3,40 (s; 8H)	

Abreviaturas: s: singlete; d: doblete; t: triplete; a: ancha.

(*) Señales solapadas.

[a] Condiciones: T= 293 K, 500 MHz, asignación realizada a partir de experimentos 2D H_1H COSY, HMOC y HMBC. $J_{2,3} = J_{3,2} = 5,33$ Hz; $J_{8,9} = J_{9,8} = 7,07$ Hz; Se incluyen señales de desplazamientos de protones aromáticos sin asignar expresados como multipletes.

[b] Condiciones: T= 293 K, 200 MHz. $^3J(\text{H}-^{113}\text{V}/^{111}\text{Cd}) = 28,32$ Hz. Se incluyen señales de desplazamientos de protones aromáticos y del coronando sin asignar expresados como multipletes.

[c] Condiciones: T= 308 K, 200 MHz. Las constantes de acoplamiento determinadas para un sistema A_2B_2 : $J_{2a,3a} = J_{3a,2a} = J_{2b,3b} = J_{3b,2b} = 5,38$ Hz; $J_{2b,3b} = J_{3b,2b} = J_{2a,3b} = J_{3b,2a} = 4,88$ Hz. En el rnm^1H a 348 K H_1 aparece como un singlete y H_2 como doble-doblete (dd) y las constantes de acoplamiento determinadas para un sistema A_2B_2 : $J_{2a,3a} = J_{3a,2a} = J_{2b,3a} = J_{3a,2b} = 5,37$ Hz; $J_{2b,3b} = J_{3b,2b} = J_{2a,3b} = J_{3b,2a} = 4,88$ Hz. Se incluyen señales de desplazamientos de protones aromáticos sin asignar expresados como multipletes.

[d] Condiciones: T= 308 K, 200 MHz. Las constantes de acoplamiento determinadas para un sistema A_2B_2 : $J_{2a,3a} = J_{3a,2a} = J_{2b,3a} = J_{3a,2b} = 5,37$ Hz; $J_{2b,3b} = J_{3b,2b} = J_{2a,3b} = J_{3b,2a} = 4,89$ Hz. Se incluyen señales de desplazamientos de protones aromáticos sin asignar expresados como multipletes.

Los espectros de rmn de protón de los **complejos de L^2** , compuestos [2.2.1], [2.3.1] y [2.3.2] de fórmulas $Cd(L^2)(ClO_4)_2$, $Pb(L^2)(ClO_4)_2$, y $Pb(L^2)(SCN)_2$, respectivamente, se asignan en la **tabla IV.13**. Comparando los espectros del ligando libre y de sus complejos, nuevamente se puede apreciar un desplazamiento de la señal de los protones amino debida a su coordinación que, en este caso, se mueve hacia valores de campo alto en el caso de los complejos de plomo y de campo bajo en el de cadmio. El espectro del complejo de cadmio permite la observación de satélites debidos al acoplamiento del protón con núcleos de metales que poseen algún isótopo relativamente abundante con espín nuclear $\frac{1}{2}$, en este caso $^{113/111}Cd$. Para observar este fenómeno es preciso que el protón esté directamente enlazado al metal o extraordinariamente próximo a un átomo dador fuertemente enlazado al metal, bien porque esté directamente unido al átomo dador (por ejemplo, un grupo $-NH_2$) o bien porque esté enlazado a un grupo con fuerte insaturación (por ejemplo, $-CH=N-$).^[205, 206] Además, en aquellos casos en que los satélites están bien resueltos es posible realizar medidas sobre la abundancia natural relativa de los isótopos de los núcleos considerados.^[207] En la **figura IV.15** se reproduce parcialmente el espectro del complejo de cadmio [2.2.1] en el que se ilustra este fenómeno en la señal a 5,02 ppm debida a los protones de los grupos amino en donde se aprecia con claridad el acoplamiento de estos protones con $^{113/111}Cd$. La constante de acoplamiento $J(H-^{113/111}Cd)$ calculada es de 28,32 Hz lo que pone de manifiesto la coordinación del cadmio a los nitrógenos de los grupos amino con un grado de covalencia muy importante. Del análisis de las intensidades relativas al pico central se encuentra una

²⁰⁵ a) M. G. B. Drew, D. Marrs, J. Hunter, J. Nelson, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 11 (1992); b) P. S. Marchetti, S. Bank, T. W. Bell, M. A. Kennedy, P. D. Ellis, *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, 2063 (1989); c) M.G. B. Drew, D. McDowell, J. Nelson, *Polyhedron*, **7**, 2229 (1988).

²⁰⁶ D. E. Fenton, R. W. Matthews, M. McPartlin, B. P. Murphy, I. J. Scowen, P. A. Tasker, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 3421 (1996) y referencias aquí citadas.

²⁰⁷ A. Bashall, M. McPartlin, B.P. Murphy, H.R. Powell, S. Waikar, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1383 (1994).

abundancia relativa 4,9:1 (^1H : $^{113/111}\text{Cd}$) igual a la calculada teniendo en cuenta las abundancias relativas naturales de los isótopos.

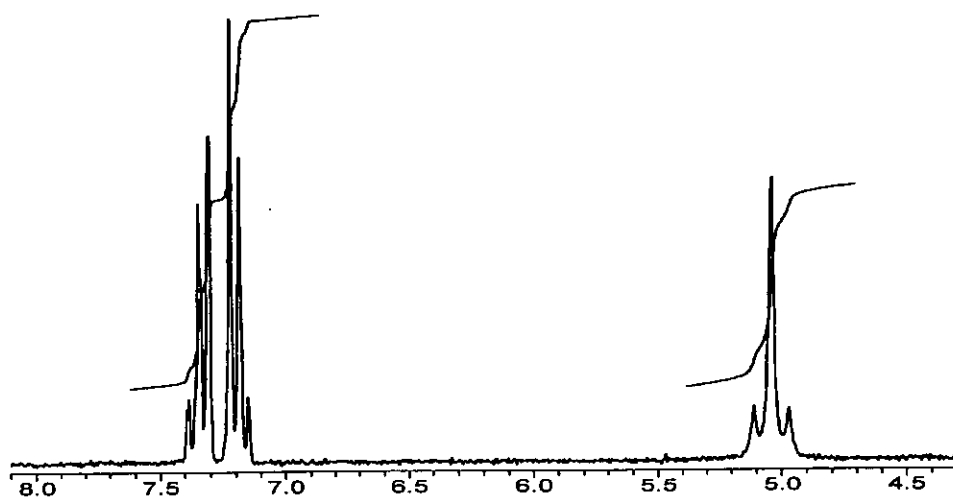


Figura IV.15. Parte del espectro de rnm de ^1H (δ) del complejo $\text{Cd}(\text{L}^2)(\text{ClO}_4)_2$ [2.2.1] mostrando los satélites originados por el acoplamiento con $^{113/111}\text{Cd}$.

Mediante la determinación y el análisis de los espectros de rmn de protón en acetonitrilo deuterado a diferentes temperaturas (228 – 348 K) (ver **tabla IV.13** para la asignación de los protones comentada en el texto), hemos estudiado los intercambios conformacionales que se producen en disolución y que actúan en ambos complejos de plomo(II) con L^2 : $Pb(L^2)(ClO_4)_2$, compuesto [2.3.1], y $Pb(L^2)(SCN)_2$, compuesto [2.3.2].

A 348 K, el espectro de rmn de protón del complejo con grupos perclorato, compuesto [2.3.1], muestra únicamente cuatro señales para los protones alifáticos de acuerdo con una simetría efectiva C_2 en disolución. H1 y H6 aparecen como singletes, mientras que H2 y H3 lo hacen como tripletes (**figura IV.17**). La coordinación del plomo(II) provoca que las señales modifiquen su posición respecto a la que presentan en el espectro del ligando libre L^2 y, en este caso, las señales correspondientes a los protones H2, H3 y H6 están desplazadas a campo bajo entre 0,36 – 0,28 ppm mientras que H1 está desplazada a campo alto 0,17 ppm. Tras disminuir la temperatura se puede observar como las señales correspondientes a los protones H1, H2, H3 y H6 van ensanchándose gradualmente, manifestando la existencia de un proceso de intercambio conformacional. A pesar de que la complejidad de los espectros aumenta al disminuir la temperatura, algunos cambios espectrales dependientes de la temperatura pueden ser analizados e interpretados. Así, a 268 K, las señales de los protones geminales H1 [H1(axial) y H1(ecuatorial)] aparecen como un sistema de *spin AB* con una constante de acoplamiento de 6,35 Hz y al ir aumentando la temperatura las señales se van ensanchando gradualmente hasta que finalmente coalescen a 308 K. Este proceso se corresponde con la interconversión conformacional $\delta \leftrightarrow \lambda$ en los anillos quelatos de cinco miembros formados entre los dadores del coronando y el centro metálico.^[208]

²⁰⁸ O. Schlager, K. Wieghardt, H. Grondey, A. Rufinska, B. Nuber, *Inorg. Chem.*, **34**, 6440 (1995).

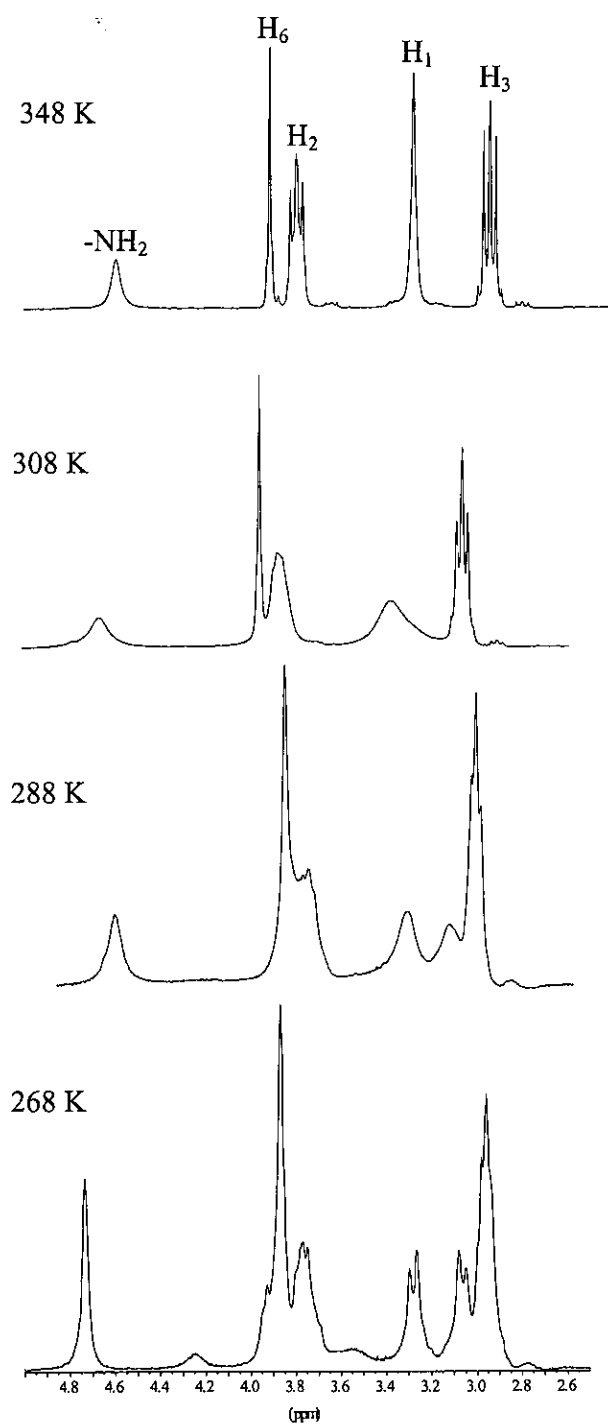


Figura IV.17. Espectros de $\text{rnmn } ^1\text{H}$ a diferentes temperaturas para el complejo $\text{Pb}(\text{L}^2)(\text{ClO}_4)_2$, compuesto [2.3.1].

A partir de la temperatura de coalescencia de las señales de los protones diastereotópicos H1(axial) y H1(ecuatorial), se ha podido estimar una energía de activación de $\Delta G^\ddagger = 66 \pm 5 \text{ kJ mol}^{-1}$ para este proceso dinámico intramolecular presente en el compuesto [2.3.1] a través de la expresión:^[209]

$$\Delta G^\ddagger = 19,12 \cdot T_c \cdot (10,32 + \log T_c - \log K_c) \quad (1)$$

donde T_c es la temperatura de coalescencia determinada experimentalmente y K_c es la velocidad de rotación a la temperatura de coalescencia, que se calcula mediante la expresión:

$$K_c = \pi \Delta\nu / \sqrt{2} \quad (2)$$

siendo $\Delta\nu$ la diferencia en hertzios de las dos señales a la temperatura de coalescencia.

Probablemente un proceso similar sea también el responsable del ensanchamiento de las señales de los protones H2 y H3 por debajo de 348 K, pero no ha sido posible un análisis detallado ni la determinación de ΔG^\ddagger debido al solapamiento con otras señales.

Por otra parte, el espectro de rmn de protón del complejo $\text{Pb}(\text{L}^2)(\text{SCN})_2$, compuesto [2.3.2], en acetonitrilo deuterado a 348 K es prácticamente idéntico al obtenido para el perclorato [2.3.1] y disminuyendo la temperatura se observa también un ensanchamiento de las señales de ciertos protones. A 248 K, se observan dos pares de señales para los protones H1 [H1(axial) y H1(ecuatorial)] y los protones H3 [H3(axial) y H3(ecuatorial)]. Ambos pares coalescen cerca de 268 K, lo que nos permite estimar, con ayuda de las expresiones (1) y (2) utilizadas anteriormente, un valor para la energía de activación del proceso de intercambio conformacional $\delta \leftrightarrow \lambda$ presente en ambos anillos quelato $\overline{\text{M-O-C-C-O}}$ y $\overline{\text{M-O-C-C-N}}$: $\Delta G^\ddagger = 57 \pm 2$ y

²⁰⁹ W. Kemp, "NMR in Chemistry. A Multinuclear Introduction", Ed. The McMillan Press Ltd., p.165 (1986).

$58 \pm 2 \text{ kJ mol}^{-1}$ respectivamente. Estos valores son del orden de $\sim 10 \text{ kJ mol}^{-1}$ menores que los determinados para el compuesto [2.3.1], lo que nos hace suponer que los anillos quelato formados en sal de perclorato del complejo son más rígidos que los presentes en la sal de tiocianato.

Los datos aquí comentados nos muestran que la naturaleza del contraión presente afecta al comportamiento dinámico de los complejos de plomo con L^2 en acetonitrilo sugiriendo que la presencia de un tiocianato coordinado facilita el intercambio conformacional $\delta \leftrightarrow \lambda$. Las medidas de conductividad, recogidas en la **tabla IV.11**, nos confirman que el isotiocianato-complejo se comporta como un electrolito 1:1 mientras que el perclorato lo hace como un electrolito 2:1.^[204] Así, vemos que la estructura que presenta el complejo [2.3.2] en disolución es diferente a la encontrada en estado sólido en la que no existen grupos tiocianato coordinados. Ahora bien, la estructura más rígida parece corresponderse con la del complejo con menor impedimento estérico; para poder explicar este hecho, en principio contradictorio, debemos recordar que en disolución las moléculas de disolvente compiten con los ligandos presentes por coordinar al metal. En el caso del isotiocianato el enlace metal-nitrógeno es lo suficientemente fuerte como para que el ligando permanezca coordinado en disolución en acetonitrilo, como muestran las medidas de conductividad; pero en la sal de perclorato probablemente esta posición no está vacante sino que está ocupada por el acetonitrilo que introduce impedimento estérico mayor que el isotiocianato.

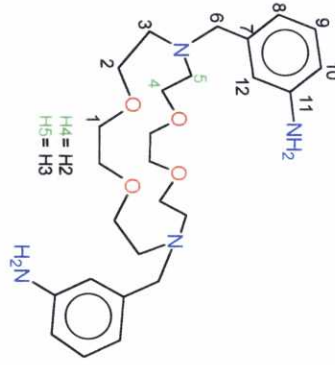
Un posterior enfriamiento por debajo de 268 K nos permitió observar que las señales debidas a los protones H1(axial) y H1(ecuatorial) en el complejo de la sal de perclorato, compuesto [2.3.1], se ensanchan de nuevo como resultado de la presencia de un nuevo proceso conformacional intramolecular. Esto también explicaría el hecho de que $\delta(1) \neq \frac{1}{2}[\delta(\text{H1(axial)}) + \delta(\text{H1(ecuatorial)})]$ en el intervalo de temperatura 348–368 K. Asimismo, se observa que al disminuir la temperatura por debajo

de 288 K la señal correspondiente a los protones amina se ensancha en el complejo de la sal de perclorato, compuesto [2.3.1], y finalmente se divide en dos señales diferentes indicando la presencia de dos isómeros diferentes en disolución para este complejo (ver figura IV.17), siendo el proceso de interconversión entre estos dos isómeros probablemente el responsable de este segundo proceso dinámico en disolución.

Los espectros de rmn de protón de los **complejos con los receptores L³ y L⁴** se asignan en las **tablas IV.14 y IV.15**. Los espectros de L³ presentan señales anchas y mal resueltas en la región a campo alto, donde aparecen los protones asociados con el coronando, que dificultan su asignación debido a la presencia de intercambios dinámicos intramoleculares en disolución al igual que sucedía en los complejos de su análogo *orto*-sustituido L². El desplazamiento de este grupo de señales a campo bajo indica la coordinación de los átomos dadores del coronando. La señal de los protones del grupo amina primaria, que se mueve desde 2,94 ppm en el ligando a 3,29 ppm en el complejo de cadmio y a 4,23 ppm en el complejo de plomo, nuevamente sugiere que en disolución estos grupos también están formando parte de la primera esfera de coordinación del metal. A campo más bajo aparecen las señales de los protones de los anillos aromáticos bien resueltas y ligeramente desapantalladas respecto al ligando libre.

Los espectros de los complejos de cadmio y plomo con el ligando L⁴ muestran un aspecto muy similar a los anteriores y nuevamente la región de campo alto, donde aparecen las señales asociadas a los protones etilénicos del coronando, aparece muy complicada sugiriendo que los heteroátomos del anillo macrocíclico están implicados en la coordinación, así como la existencia de equilibrios conformacionales en disolución.

Tabla IV.14. Asignación de las señales de ${}^1\text{H}$ en CD_3CN para L^3 y sus complejos de cadmio(II) y plomo(II).



Código	NH ₂	H ₁₀	H ₁₁	H ₉	H ₈	H ₁₂	H ₃	H ₆	H ₂	H ₁
L^3 ^[a]	2,94 (s; 4H)	6,60 (d; 2H)	--	7,03 (t; 2H)	6,53 (dd; 2H)	6,67 (s; 2H)	2,73 (t; 8H)*	3,55 (s; 12H)*	3,58 (t; 8H)	*
[3.2.1] ^[b]	3,29 (a; 4H)	6,69 (d; 2H)	--	7,15 (t; 2H)	←6,61 (d; 4H)→	←	2,69 (a; 8H)	4,02 (s; 4H)	←3,86 (a; 16H)→	←
[3.3.1] ^[c]	4,23 (a; 4H)	6,65 (dt; 4H)	--	7,13 (t; 2H)	←6,59-6,56 (m; 4H)→	←	2,89; 2,78 (a, a; 8H)	←3,97; 3,85 (s, s; 20H)→	←	←
[3.3.2] ^[d]	4,27 (a; 4H)	6,65 (dt; 2H)*	--	7,12 (t; 2H)	←6,58 (m; 4H)*→	←	2,85 (a; 8H)	←3,94; 3,82 (s, s; 20H)→	←	←

Abreviaturas: s: singlete; d: doblete; t: triplete; dt: doble doblete; dt: doblete de triplete; a: ancha.

(*) Señales solapadas.

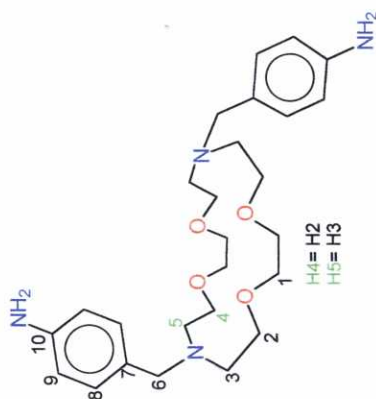
^[a] Condiciones: T= 293 K, 200 MHz. $J_{10,9} = 7,32$ Hz; $J_{8,9} = 7,81$ Hz; $J_{8,10} = 0,97$ Hz; $J_{3,2} = 5,61$ Hz. Se incluyen señales de desplazamientos de protones del coronando sin asignar por solapamiento de señales expresados como singletes.

^[b] Condiciones: T= 293 K, 200 MHz. $J_{9,8} = J_{8,9} = 7,81$ Hz. Se incluyen señales de desplazamientos de protones del coronando sin asignar por solapamiento de señales.

^[c] Condiciones: T= 293 K, 200 MHz. $J_{9,8} = J_{9,10} = 8,30$ Hz; $J_{8,10} = 0,98$ Hz. Se incluyen señales de desplazamientos de protones aromáticos expresados como multipletes y del coronando expresados como singletes sin asignar.

^[d] Condiciones: T= 293 K, 200 MHz. $J_{9,8} = J_{9,10} = 7,81$ Hz. Se incluyen señales de desplazamientos de protones aromáticos expresados como multipletes y del coronando expresados como singletes sin asignar.

Tabla IV.15. Asignación de las señales de nm^{-1}H en CD_3CN para L^4 y sus complejos de cadmio(II) y plomo(II).



Código	NH ₂	H ₁₀	H ₉	H ₈	H ₃	H ₆	H ₂	H ₁
L ⁴ [a]	4,05 (s; 4H)	--	←-7,04 (d; 4H)→	←-6,59 (d; 4H)→	2,68 (t; 8H)	3,53 (s; 4H)	3,60 (t; 8H)	3,48 (s; 8H)
[4.2.1] ^[b]	4,37 (a; 4H)	--	←-7,07 (d; 4H)→	←-6,67 (d; 4H)→	2,85 (a; 8H)	←-4,02; 3,93 (s; a; 20 H)→		
[4.3.1] ^[c]	*	--	←-7,03 (d; 4H)→	←-6,66 (d; 4H)→	2,82; 2,72 (a, a; 8H)	3,92 - 3,72 (m. a; 16H)*		3,94 (a); 8H

Abreviaturas: s: singlete; d: doblete; t: triplete; a: ancha.

(*) Señales solapadas.

[a] Condiciones: T= 293 K, 200 MHz. J_{9,8}= J_{8,9}= 8,54 Hz; J_{3,2}= J_{2,3}= 5,86 Hz.

[b] Condiciones: T= 293 K, 200 MHz. J_{9,8}= J_{8,9}= 8,54 Hz. Se incluyen señales de desplazamientos de los protones del coronando sin asignar por solapamiento de las señales.

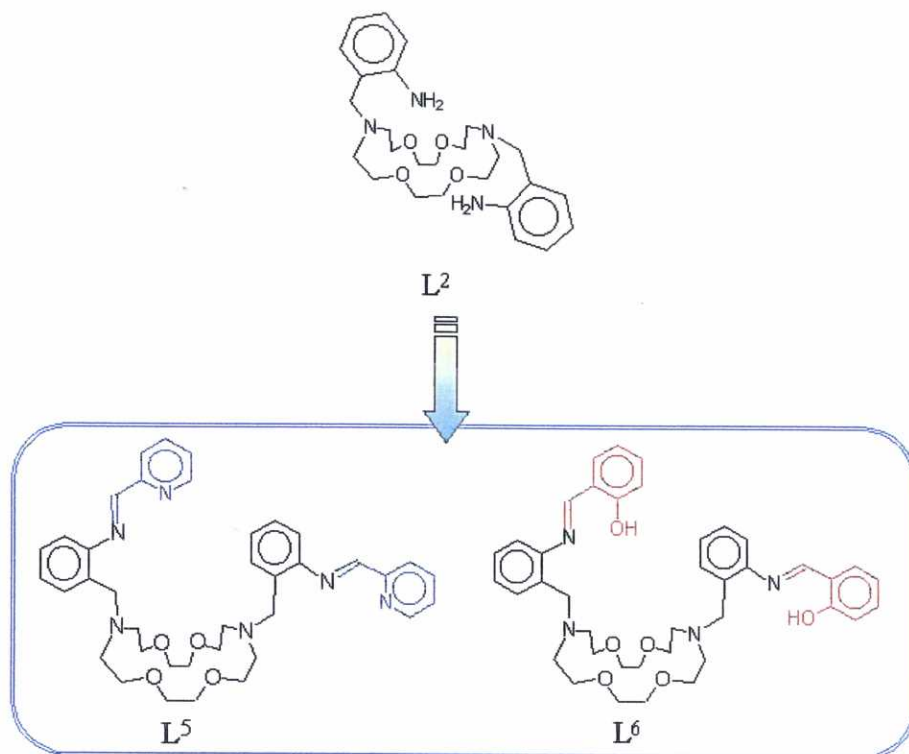
[c] Condiciones: T= 293 K, 200 MHz. J_{9,8}= J_{8,9}= 8,54 Hz. Se incluyen señales de desplazamientos de los protones del coronando sin asignar por solapamiento de señales.

Únicamente se registraron los *espectros de rmn de ^{13}C* de los compuestos [1.3.1], $\text{Pb}(\text{L}^1)(\text{ClO}_4)_2$, [1.3.2], $\text{Pb}(\text{L}^1)(\text{SCN})_2 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$, y [2.2.1], $\text{Pb}(\text{L}^2)(\text{ClO}_4)_2$. La asignación del espectro de rmn de ^{13}C de los complejos de L^1 se llevó a cabo con ayuda del DEPT y cálculos teóricos de los desplazamientos (ver **tabla IV.12** para la asignación de los carbonos). Para el perclorato, se puede observar que la presencia de plomo provoca que las señales correspondientes a los carbonos aromáticos [C(7): 125,06; C(8): 134,57; C(9): 123,68; C(10): 131,45; C(11): 121,38] se desplacen a campo bajo respecto a su posición en el espectro del ligando L^1 libre, excepción hecha para el carbono unido al grupo amino, [C(12): 142,53] y el carbono bencílico [C(6): 56,47], que se desplazan a campo alto. Por su parte, las señales de los carbonos del fragmento coronando [(C(1), C(2), C(4): 70,00; 69,17; 68,77); C(3): 53,15; C(5): 52,12], se desplazan a campo alto. Para el compuesto [1.3.2], las señales tienen un comportamiento idéntico al complejo de la sal de perclorato: las señales correspondientes a los carbonos aromáticos se desplazan nuevamente a campo bajo respecto a su posición en el espectro del ligando L^1 libre [C(7): 125,61; C(8): 133,86; C(9): 123,05; C(10): 130,83; C(11): 121,05], y la señal del carbono unido al grupo amino, [C(12): 143,15] y el carbono bencílico [C(6): 59,18] se desplazan a campo alto; las señales de los carbonos del fragmento coronando [(C(1),C(2),C(4): 69,79; 69,49; 68,83; C(3): 54,81; C(5): 53,86] se desplazan igualmente a campo alto.

Por su parte, el espectro del complejo [2.2.1] presenta 9 de las 10 señales esperadas a $\delta(\text{ppm})$: 55,33; 68,50; 68,90; 121,82; 123,8; 126,48; 130,28; 130,74 y 133,95 (ver **tabla IV.13** para la asignación de los carbonos). El comportamiento de las señales es similar al observado para los complejos de plomo(II) con L^1 , nuevamente las señales aromáticas se desplazan a campo bajo respecto a su posición en el ligando libre a excepción de la señal del carbono directamente unido al grupo amino que lo hace a campo alto, y las señales de los carbonos del coronando se desplazan ligeramente a campo alto.

IV.2. ÉTERES LARIAT CON GRUPOS PIRIDINALDIMINO [L^5] Y SALICILALDIMINO [L^6]

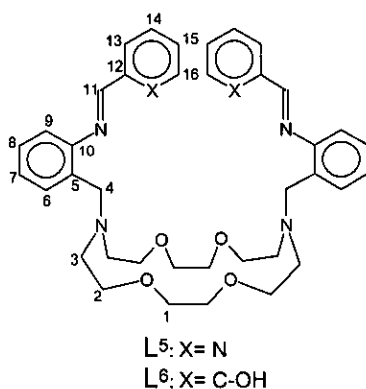
Estructuralmente, los éteres *lariat* L^5 y L^6 derivan del receptor L^2 y se generan por condensación del correspondiente monoaldehído (2-formilpiridina o salicilaldehído) tal como se indica en el **esquema IV.2**. Desde el punto de vista de su potencial coordinante ambos son ligandos decadentados potencialmente dadores N_6O_4 o N_4O_6 , respectivamente.



Esquema IV.2. Receptores macrobíclicos L^5 y L^6 .

Aunque los complejos obtenidos con estos receptores se prepararon siguiendo un método sintético en un solo paso en el que el correspondiente

receptor se genera *in situ* en el medio de reacción durante el proceso de complejación, nos pareció oportuno preparar los ligandos libres a fin de disponer de datos espectroscópicos de los mismos e, incluso, poder llevar a cabo estudios de estabilidad. Sin embargo, únicamente fue posible obtener el receptor L^6 libre puro. Éste se preparó siguiendo el método de síntesis descrito por nuestro grupo de investigación que implica la reacción de condensación de la diamina L^2 con salicilaldehído en etanol absoluto y relación molar 1:2.^[210] La formación del L^6 se confirmó por espectroscopía ir [el espectro muestra una banda a 1618 cm^{-1} asignable a la tensión C=N de los grupos imínicos, no observándose bandas asignables al grupo carbonilo del aldehído o -NH₂ de la amina] y espectrometría de masas-FAB [en cuyo espectro se observa el pico asignable a la unidad $[L^6+1]^+$ a m/z 681. El espectro de rmn de L^6 indica una simetría efectiva C₂ en disolución: presenta una señal a 8,67 ppm debida a los protones imínicos, un multiplete complicado entre 6,9 y 7,6 ppm debido a los protones aromáticos (H6-H9 y H13-H16), dos señales singlete a 3,77 y 3,42 ppm que (integran por 4 y 8 H) debidos a los protones H4 y H1 respectivamente, dos señales triplete a 3,49 y 2,73 ppm debidas a los protones H2 y H3 respectivamente y una señal ancha a 13,21 ppm debida a los protones fenólicos (ver esquema IV.3 para la numeración).



Esquema IV.3.

²¹⁰ C. Rodríguez-Infante, D. Estéban, F. Avecilla, A. de Blas, T. Rodríguez-Blas, J. Mahía, A. L. Macedo, C. F. G. C. Geraldès, *Inorg. Chim. Acta*, **317**, 190 (2001).

IV.2.1. Complejos de Plomo(II) y Cadmio(II)

Por reacción de *N,N'*-bis(2-aminobencil)-4,13-diaza-18-corona-6 (L^2) 2-formilpiridina y perclorato de plomo(II), según las condiciones descritas en la Parte Experimental, se obtuvo el compuesto [5.3.1] cuyo análisis está de acuerdo con la fórmula $Pb(L^5)(ClO_4)_2 \cdot 4H_2O$. La reacción análoga en presencia de tiocianato de plomo(II), sin embargo, no condujo a la obtención del producto esperado. Asimismo, por reacción de *N,N'*-bis(2-aminobencil)-4,13-diaza-18-corona-6 (L^2) y salicilaldehído en presencia de trietilamina y una sal de plomo(II) (perclorato o tiocianato), bajo las condiciones descritas en la Parte Experimental, se obtuvieron los compuestos [6.3.1] y [6.3.2], cuyos datos de análisis elemental, recogidos en la sección III.5, concuerdan con las fórmulas $Pb(L^6-H)(ClO_4) \cdot H_2O$ y $Pb(L^6-H)(SCN) \cdot H_2O$, respectivamente. Los *espectros de masas-FAB* de estos compuestos confirman la presencia de entidades M-ligando en los mismos. Así, en el espectro del complejo derivado de la formilpiridina, compuesto [5.3.1], se observan los picos correspondientes a las entidades $[L^5+H]^+$: m/z 649; $[Pb(L^5)]^+$: m/z 858; $[Pb(L^5)ClO_4]^+$: m/z 957 y $[Pb(L^5+H)(ClO_4)_2]^+$: m/z 1057, mientras que para los complejos derivados del salicilaldehído, compuestos [6.3.1] y [6.3.2], se observa el pico correspondiente a la entidad $[Pb(L^6-H)]^+$ a m/z 887.

Hasta la fecha, los intentos de obtención de los correspondientes complejos de cadmio(II) han sido infructuosos, siendo el producto aislado en todos los casos el perclorato complejo de cadmio(II) con L^2 , esto es, el compuesto [2.2.1] anteriormente descrito.

a) Caracterización en Estado Sólido

Únicamente se han podido obtener cristales aptos para su estudio por *difracción de rayos X de monocristal* para los dos complejos derivados del

receptor L^6 . Por lenta evaporación de una disolución metanólica del compuesto [6.3.1] se obtuvieron monocristales que responden a la fórmula $[Pb(L^6-H)](ClO_4) \cdot 1,5H_2O$, mientras que la lenta difusión de éter dietílico en una disolución del compuesto [6.3.2] dio lugar a monocristales de fórmula $[Pb(L^6-H)](SCN) \cdot MeOH$.

Ambos **cristales** contienen el catión complejo $[Pb(L^6-H)]^+$, el correspondiente anión (perclorato o tiocianato) sin participar en la coordinación al ion metálico y moléculas de disolvente. La coordinación del ion $Pb(II)$ en ambos cristales es la misma y las distancias de enlace del mismo orden (**tabla IV.16**), lo que nos indica que en este caso la presencia de uno u otro contraíón no afecta a la esfera de coordinación del plomo. En ambos casos el plomo(II) está heptacoordinado (ver **figura IV.18**), enlazado a un oxígeno fenolato, O(1), y a un nitrógeno imínico, N(1), de una de las cadenas, a un nitrógeno pivote, N(3), y a los cuatro átomos de oxígeno de la corona, O(2) – O(5). Para estas cuatro últimas distancias Pb-O, el intervalo de 2,675 a 2,855 Å, se encuentra en el límite o son ligeramente superiores que la suma de los radios de van der Waals del oxígeno y el radio iónico del plomo(II), 2,67 Å.^[211, 212] La distancia entre el ion plomo(II) y el átomo de nitrógeno pivote N(4) es 2,982 Å en la sal de perclorato y 2,974 Å en la sal de tiocianato, considerablemente mayores que la correspondiente a un enlace Pb-N. Estos valores son del orden de 0,317 Å mayores que los observados para la distancia de enlace existente con el otro átomo de nitrógeno pivote N(3) [Pb-N(3) 2,665 Å y 2,657 Å]. El poliedro de coordinación en torno al plomo(II), representado en la **figura IV.19**, es difícil de definir.

²¹¹ Ahrens, L. H. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **2**, 155 (1952).

²¹² Pauling, L. *The Nature of the Chemical Bond*, 3rd ed.; Cornell University Press: Ithaca, New York (1960).

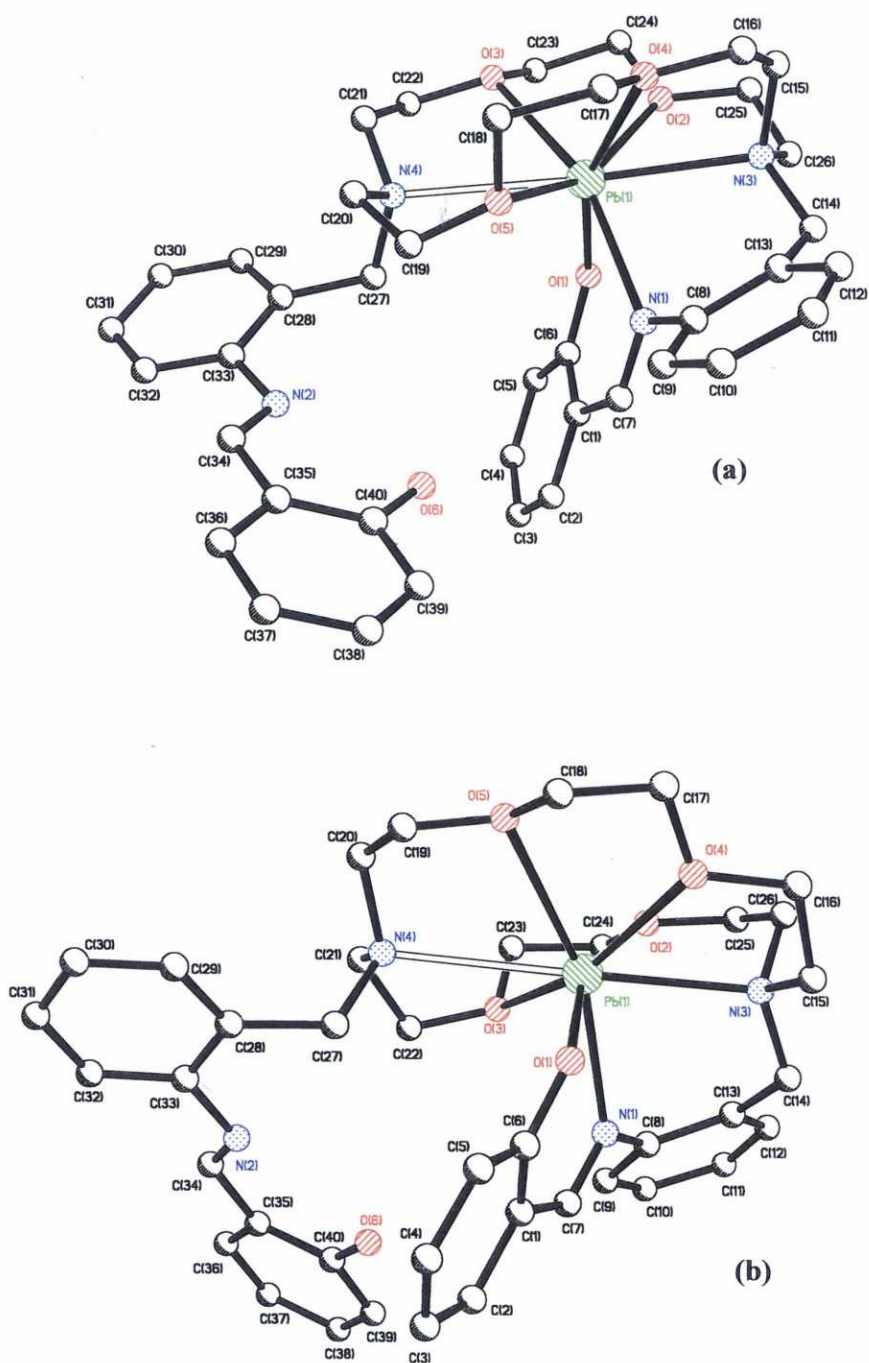


Figura IV.18. Estructura del catión complejo $[\text{Pb}(\text{L}^6\text{-H})]^+$, (a) en la sal de perclorato, (b) en la sal de tiocianato. (Se omiten los átomos de hidrógeno).

Tabla IV.16. Distancias de enlace (en Å) y ángulos de enlace (en grados) seleccionados para el catión complejo $[\text{Pb}(\text{L}^6\text{-H})]^+$ en los cristales de [6.3.1] y [6.3.2].

$[\text{Pb}(\text{L}^6\text{-H})](\text{ClO}_4) \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$		$[\text{Pb}(\text{L}^6\text{-H})](\text{SCN}) \cdot \text{MeOH}$	
Pb(1)-O(1)	2,304 (5)	Pb(1)-O(1)	2,293 (5)
Pb(1)-N(3)	2,665 (5)	Pb(1)-N(3)	2,657 (6)
Pb(1)-O(4)	2,791 (4)	Pb(1)-O(4)	2,664 (5)
Pb(1)-O(3)	2,855 (5)	Pb(1)-O(3)	2,808 (5)
Pb(1)-N(1)	2,493 (5)	Pb(1)-N(1)	2,504 (6)
Pb(1)-O(2)	2,675 (4)	Pb(1)-O(2)	2,803 (5)
Pb(1)-O(5)	2,801 (4)	Pb(1)-O(5)	2,887 (6)
Pb(1)-N(4)	2,982 (5)	Pb(1)-N(4)	2,969 (6)
O(1)-Pb(1)-N(1)	73,8 (2)	O(1)-Pb(1)-N(1)	74,00 (20)
N(1)-Pb(1)-N(3)	74,3 (2)	N(1)-Pb(1)-N(3)	75,15 (18)
N(1)-Pb(1)-O(2)	124,3 (2)	N(1)-Pb(1)-O(2)	90,11 (15)
O(1)-Pb(1)-O(4)	159,7 (2)	O(1)-Pb(1)-O(4)	76,67 (19)
N(3)-Pb(1)-O(4)	63,8 (2)	N(3)-Pb(1)-O(4)	64,94 (18)
O(1)-Pb(1)-O(5)	126,2 (1)	O(1)-Pb(1)-O(5)	85,16 (18)
N(3)-Pb(1)-O(5)	110,8 (2)	N(3)-Pb(1)-O(5)	120,87 (17)
O(4)-Pb(1)-O(5)	58,4 (1)	O(4)-Pb(1)-O(5)	58,65 (17)
N(1)-Pb(1)-O(3)	157,5 (2)	N(1)-Pb(1)-O(3)	70,26 (16)
O(2)-Pb(1)-O(3)	59,1 (2)	O(2)-Pb(1)-O(3)	58,20 (14)
O(5)-Pb(1)-O(3)	112,9 (1)	O(5)-Pb(1)-O(3)	114,99 (15)
N(1)-Pb(1)-N(4)	105,6 (2)	N(1)-Pb(1)-N(4)	103,76 (18)
O(2)-Pb(1)-N(4)	119,4 (2)	O(2)-Pb(1)-N(4)	110,18 (16)
O(4)-Pb(1)-N(4)	109,4 (1)	O(4)-Pb(1)-N(4)	120,06 (17)
O(3)-Pb(1)-N(4)	61,8 (1)	O(3)-Pb(1)-N(4)	63,57 (16)
O(1)-Pb(1)-N(3)	98,4 (2)	O(1)-Pb(1)-N(3)	98,43 (19)
O(1)-Pb(1)-O(2)	76,5 (2)	O(1)-Pb(1)-O(2)	158,59 (19)
N(3)-Pb(1)-O(2)	64,7 (2)	N(3)-Pb(1)-O(2)	62,99 (16)
N(1)-Pb(1)-O(4)	91,1 (2)	N(1)-Pb(1)-O(4)	125,42 (17)
O(2)-Pb(1)-O(4)	102,3 (1)	O(2)-Pb(1)-O(4)	102,40 (16)
N(1)-Pb(1)-O(5)	72,2 (2)	N(1)-Pb(1)-O(5)	155,84 (18)
O(2)-Pb(1)-O(5)	156,9 (1)	O(2)-Pb(1)-O(5)	112,95 (16)
O(1)-Pb(1)-O(3)	86,6 (2)	O(1)-Pb(1)-O(3)	125,86 (17)
N(3)-Pb(1)-O(3)	120,5 (2)	N(3)-Pb(1)-O(3)	109,78 (17)
O(4)-Pb(1)-O(3)	110,4 (2)	O(4)-Pb(1)-O(3)	157,25 (16)
O(1)-Pb(1)-N(4)	88,1 (2)	O(1)-Pb(1)-N(4)	87,90 (20)
N(3)-Pb(1)-N(4)	173,1 (2)	N(3)-Pb(1)-N(4)	172,91 (18)
O(5)-Pb(1)-N(4)	63,1 (1)	O(5)-Pb(1)-N(4)	62,61 (17)

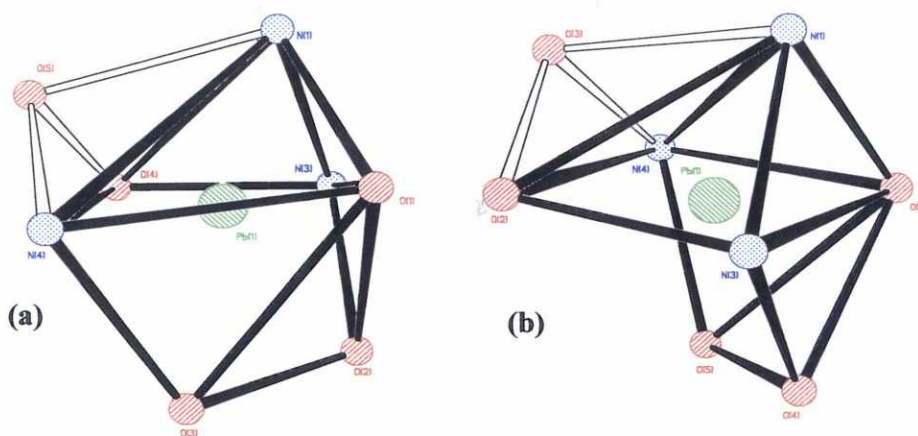


Figura IV.19. (a) Poliedro de coordinación del plomo(II) en el complejo $[\text{Pb}(\text{L}^6\text{-H})](\text{ClO}_4) \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$, (b) poliedro de coordinación del plomo(II) en el complejo $[\text{Pb}(\text{L}^6\text{-H})](\text{SCN}) \cdot \text{MeOH}$. (En ambos casos se incluye el N(4) como parte de la esfera de coordinación).

En la **figura IV.18** también se puede observar que, para ambos complejos, el ion metálico ha sido arrancado del interior de anillo macrocíclico y que el éter *lariat* presenta una conformación *sin*, en la que una de las cadenas no participa en la coordinación. Los grupos fenol e imino de esta última están implicados en un enlace de hidrógeno intramolecular $[\text{N}(2)\cdots\text{H}(6)\text{O}(6): 1,86 \text{ \AA}, \text{O}(6)\text{-N}(2): 2,592 \text{ \AA}; \text{O}(6)\text{-H}(6)\text{-N}(2): 147,7^\circ$ en la sal de perclorato]. La disposición relativa de las cadenas confiere helicidad a la estructura de nuestro catión complejo dando lugar a dos enantiómeros (Λ y Δ). De hecho, los cristales de los complejos [6.3.1] y [6.3.2] pertenecen a un grupo espacial centrosimétrico y contienen una mezcla racémica de los dos isómeros Λ y Δ . En las **figuras IV.18(a)** y **IV.18(b)** se presentan los isómeros $\Delta(\lambda\lambda,\delta\delta,\delta\lambda)$ y $\Lambda(\delta\delta,\lambda\lambda,\lambda\delta)$ del catión complejo $[\text{Pb}(\text{L}^6\text{-H})]^+$ del catión complejo $[\text{Pb}(\text{L}^6\text{-H})]^+$, donde λ y δ indican la conformación de los anillos quelatos de cinco miembros originados como resultado de la coordinación de los dadores del coronando al plomo(II).

En el catión complejo presente en la sal de perclorato, el fragmento coronando presenta una conformación “pseudo-bote”, en la que N(4), O(3), O(4) y O(5) se sitúan en un mismo plano (desviación del plano respecto al valor ideal 0,038 Å) y donde el plomo(II) se encuentra a 1,4298 Å del mismo. La distancia entre los dos átomos de nitrógeno imínicos es de 5,622 Å, y entre los dos nitrógenos pivote es de 5,637 Å. En el catión complejo de la sal de tiocianato, son los dadores N(4), O(2), O(3) y O(5) los que son coplanares, encontrándose el plomo(II) a 1,3874 Å del plano. La distancia entre los dos átomos de nitrógeno imínicos es de 5,620 Å y entre los dos nitrógenos pivote 5,590 Å. Por su parte, el ángulo formado entre el anillo fenólico y el anillo contiguo para la cadena coordinada son similares en ambos complejos, siendo de 43,4° para la sal de perclorato y 42,3° para la sal de tiocianato. La cadena colgante no coordinada muestra valores de este ángulo también muy similares en ambos casos, 29,3° y 27,5°.

Del análisis estructural que antecede podemos afirmar que la incorporación del fragmento salicílico en las cadenas colgantes del macrociclo de partida L^2 da lugar a un entorno de coordinación alrededor del plomo(II) y a una conformación para el receptor orgánico en $[Pb(L^6-H)]^+$ muy diferente a los observados para $[Pb(L^2)]^{2+}$ en el complejo [2.3.2] cuya estructura se describió anteriormente. Así, en el complejo con la diamina L^2 el plomo(II) se encuentra en el interior de la cavidad del coronado y el ligando presenta una conformación *anti* usando ambos brazos para coordinar al ión metálico, mientras que en el complejo de plomo(II) con L^6 , el metal se encuentra por encima del plano del anillo y el ligando presenta una conformación *sin* coordinando al Pb(II) únicamente a través de los dadores de uno de los brazos.

El *espectro de infrarrojo* de la sal de perclorato del complejo derivado de la 2-formilpiridina, compuesto [5.3.1], de fórmula $Pb(L^5)(ClO_4)_2 \cdot 4H_2O$, no presenta bandas correspondientes a las tensiones $\nu(NH)$ de grupos

amina ni $\nu(\text{C}=\text{O})$ debidas a grupos carbonilo. La ausencia de dichas bandas, unida a la presencia de la banda correspondiente a la tensión $\nu(\text{C}=\text{N})$ del grupo imino a 1639 cm^{-1} confirma que se ha producido la formación *in situ* del ligando base de Schiff. Respecto al grupo perclorato, las bandas ν_3 a 1090 cm^{-1} debida al modo de tensión asimétrica y ν_4 a 622 cm^{-1} correspondiente al modo de flexión asimétrico del grupo perclorato se muestran como señales agudas características de un perclorato iónico.

Por su parte, los espectros de infrarrojo de los complejos derivados de L^6 , compuestos [6.3.1] y [6.3.2], muestran la banda debida a la tensión $\nu(\text{C}=\text{N})$ del grupo imino a 1610 cm^{-1} para el primero y a 1612 cm^{-1} para el segundo y, por tanto, ligeramente desplazada a números de onda menores tras la desprotonación y la coordinación del ligando L^6 al ion metálico, pues aparece a 1618 cm^{-1} en el espectro del ligando libre L^6 . Las bandas debidas a la tensión $\nu(\text{Cl}-\text{O})$ y flexión asimétricas $\delta(\text{O}-\text{Cl}-\text{O})$ de los aniones perclorato en [6.3.1] caen a 1095 y 624 cm^{-1} , respectivamente, y sin desdoblamiento aparente como es de esperar para grupos perclorato no coordinados. Por su parte, en el espectro de infrarrojo de la sal de tiocianato, compuesto [6.3.2], la banda intensa correspondiente a la tensión $\nu(\text{CN})$ del anión tiocianato aparece a 2055 cm^{-1} , valor que se encuentra en el intervalo característico del ion tiocianato no coordinado.

b) Caracterización en Disolución

Los compuestos son moderadamente solubles en acetonitrilo y su **conductividad molar** en este disolvente (concentración aprox. 10^{-3} M ; 20°C) para $\text{Pb}(\text{L}^5)(\text{ClO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($335\text{ }\Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$) se sitúa en el límite superior del intervalo característico para un electrolito (2:1) en este disolvente, mientras que la conductividad molar de $\text{Pb}(\text{L}^6\text{-H})(\text{ClO}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($126\text{ }\Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$) y

$\text{Pb}(\text{L}^6\text{-H})(\text{SCN}) \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($137 \Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$) caen en el intervalo típico de los electrolitos (1:1) en acetonitrilo.

El *espectro de rmn de ^1H del complejo [5.3.1]*, $\text{Pb}(\text{L}^5)(\text{ClO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, realizado en acetonitrilo deuterado aparece bien resuelto en la zona aromática en la que destaca la señal de los grupos iminos coordinados que integra por dos protones y aparece a δ 9,25 ppm como un singlete flanqueado por los satélites debidos al acoplamiento con el ^{207}Pb ($I = 1/2$)^[207] con una $J(\text{H}-^{207}\text{Pb})$ de 26,85 Hz. Este valor manifiesta una fuerte interacción entre el plomo(II) y los grupos imino coordinados. En la **tabla IV.17** se recoge la asignación de los protones de la región aromática. En la región donde aparecen los protones alifáticos el espectro se complica debido a la pérdida de equivalencia de los diferentes protones tras la coordinación al plomo(II), lo que dificulta su correcta asignación.

Tabla IV.17. Asignación parcial del espectro de rmn ^1H en CD_3CN para el complejo $\text{Pb}(\text{L}^5)(\text{ClO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, compuesto [5.3.1] (ver esquema IV.3 para numeración).

δ (ppm)	Intensidad	Multiplicidad	Asignación
9,25	2H	singlete + doblete $J(\text{H}_{11}-^{207}\text{Pb}) = 13,42 \text{ Hz}$	H_{11}
8,41	2H	doblete $J_{16,15} = 4,39 \text{ Hz}$	H_{16}
8,09	2H	triplete $J_{14,15} = J_{14,13} = 7,33 \text{ Hz}$	H_{14}
7,99	2H	doblete $J_{13,14} = 6,83 \text{ Hz}$	H_{13}
7,38	2H	triplete $J_{15,16} = 5,86 \text{ Hz}$	H_{15}
7,23	2H	doblete $J_{6,7} = 7,33 \text{ Hz}$	H_6
7,01	2H	triplete $J_{7,6} = J_{7,8} = 7,33 \text{ Hz}$	H_7
6,76	2H	triplete $J_{8,7} = J_{8,9} = 7,33 \text{ Hz}$	H_8
6,20	2H	doblete $J_{9,8} = 7,33 \text{ Hz}$	H_9

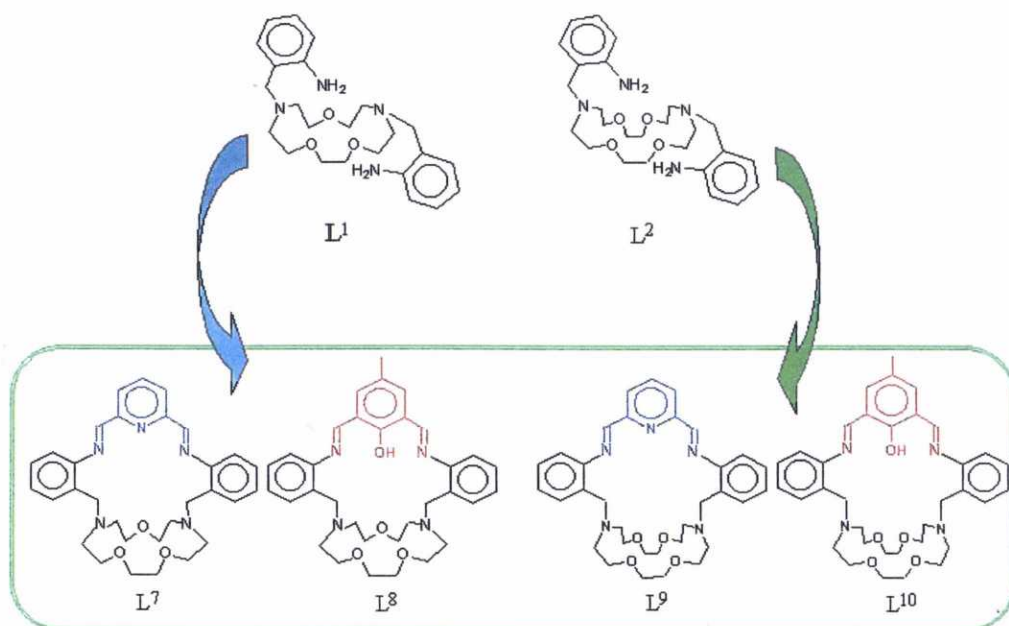
Disolvente: CD_3CN

Por su parte, los espectros de rmn de protón de los **compuestos [6.3.1]** y **[6.3.2]**, derivados de L^6 , también registrados en acetonitrilo deuterado, son

prácticamente idénticos, lo que sugiere que la naturaleza del contraión tampoco afecta a la estructura del catión complejo en disolución, tal como sucede en estado sólido. A 298 K se observan 2 señales correspondientes a los protones imínicos [δ 8,53(s, 1H), 8,38(s, 1H)]; la primera de ellas corresponde al grupo imino coordinado al plomo(II) y la segunda al situado en la cadena lateral que no participa en la coordinación. Asimismo, se puede apreciar la señal correspondiente al protón fenólico de la cadena colgante no coordinado a δ 12,67 (1H). Hasta este punto parece que los complejos adoptan una conformación similar tanto en estado sólido como en disolución en la que uno de los brazos no participa en la coordinación al plomo(II). La coordinación asimétrica del plomo(II) da lugar a la aparición de complicados multipletes en la región aromática (H6-H9 y H13-H16) y en la región de los protones del coronando (H1, H2 y H3), de difícil asignación (ver **esquema IV.3** para la numeración de los protones). A 268 K y 200 MHz la señal del grupo imínico coordinado aparece a δ 8,38 ppm como un singlete flanqueado por los satélites debidos al acoplamiento con el ^{207}Pb ($I = 1/2$),^[207] [$J(\text{H}-^{207}\text{Pb}) = 34,18$ Hz]. Nuevamente este valor pone de manifiesto una fuerte interacción entre el plomo(II) y el grupo imino coordinado en estos compuestos, hecho confirmado por la corta distancia Pb-N(imino) observada en estado sólido [Pb-N(1) 2,495 Å para la sal de perclorato y 2,504 Å para la sal de tiocianato]. A la vista del valor del acoplamiento, esta interacción Pb-N(1) parece todavía más fuerte que la observada en el complejo de L⁵, lo que nos sugiere que la distancia de enlace entre el plomo(II) y los dadores imino del complejo [5.3.1] derivado de L⁵ debe ser mayor que las observadas en los derivados de L⁶. A esta afirmación contribuyen otros valores obtenidos para este acoplamiento en el complejo [7.3.1] del que también disponemos de su estructura cristalina que se describe más adelante, y en el que se ha observado un valor de $J(\text{H}-^{207}\text{Pb})$ de 5,86 Hz (interacción débil) correspondiente a una mayor distancia de enlace Pb-N(imino) de 2,77 Å.

IV.3. MACROBICICLOS LATERALES BASE DE SCHIFF [L^7 a L^{10}]

Desde el punto de vista estructural, los macrociclos L^7 , L^8 , L^9 y L^{10} se pueden describir como macrobiciclos laterales insaturados del tipo base de Schiff que incorporan un espaciador aromático en la cadena más larga. Los macrobiciclos L^7 y L^8 derivan de la diamina N,N' -bis(2-aminobencil)-1,10-diaza-15-corona-5 (L^1) mientras que L^9 y L^{10} lo hacen de la diamina N,N' -bis(2-aminobencil)-4,13-diaza-18-corona-6 (L^2). Ver esquema IV.4.



Esquema IV.4. Receptores macrobicíclicos L^7 a L^{10} .

Desde el punto de vista coordinativo, estos nuevos macrobiciclos laterales muestran un carácter heteroditópico y se pueden considerar

constituidos por dos subunidades perfectamente diferenciadas: una saturada y cíclica N_2O_3 (en L^7 y L^8) o N_2O_4 (en L^9 y L^{10}) y otra insaturada N_3 (en L^7 y L^9) o N_2O (en L^8 y L^{10}). En estos sistemas, el hueco es relativamente grande y capaz de alojar, al menos *a priori*, iones metálicos de diferente naturaleza e incluso varios al tiempo, situándolos en entornos diferentes y confiriéndoles propiedades diferentes.^[213] En estos ligandos la variación en el tamaño del coronando, así como la presencia de un fragmento de piridina o fenólico, provoca variaciones en el número y tipo de átomos dadores, en el tamaño del hueco y en las preferencias coordinativas del ligando, lo que puede traducirse en importantes variaciones en el comportamiento de los macrobiciclos frente a los diferentes metales y en la estabilidad de sus correspondientes complejos. Además, el grupo fenol es susceptible de desprotonarse y puede llegar a actuar como puente facilitando la preparación de sistemas binucleares. Hasta la fecha únicamente nuestro grupo de investigación ha descrito macrobiciclos laterales del tipo base de Schiff, por lo que estos macrobiciclos y sus correspondientes complejos metálicos, objeto de estudio en la presente Tesis Doctoral, constituyen el primer ejemplo de tales sistemas.

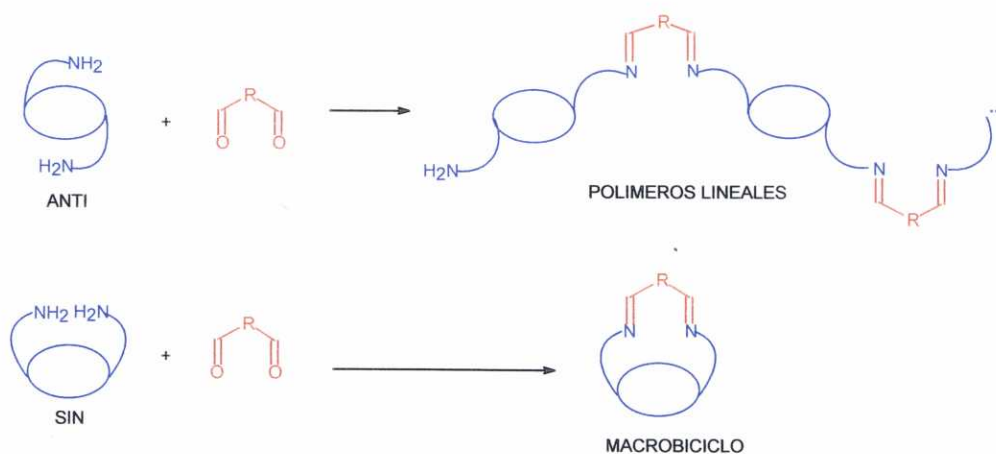
IV.3.1. Estrategia sintética

Con el fin de preparar los cuatro macrobiciclos laterales base de Schiff arriba indicados, se llevó a cabo la reacción de condensación entre la diamina (N,N'-bis-(2-aminobencil)-1,10-diaza-15-corona-5 (L^1) o N,N'-bis-(2-aminobencil)-4,13-diaza-18-corona-6 (L^2) y el dialdehído correspondiente (2,6-diformilpiridina o 2,6-diformil-4-metilfenol) en relación molar 1:1 y etanol absoluto como disolvente, en diferentes condiciones de dilución. En ningún caso se obtuvo el producto deseado, ni siquiera en condiciones de relativamente alta dilución. En sucesivos intentos de preparación de los cuatro macrobiciclos por este método se obtuvieron

²¹³ J. M. Lehn, *Pure Appl. Chem.*, **52**, 2441 (1980).

sistemáticamente productos cuyos datos analíticos no se correspondían con los esperados y en cuyos espectros se observan bandas debidas a las tensiones del grupo amino y/o carbonilo junto con la del grupo imino, que sugirieren la posible formación de polímeros lineales.

Como hemos comentado en la Introducción, la preparación de macrociclos por reacción directa entre los fragmentos orgánicos requeridos puede resultar bastante difícil y con rendimientos bajos debido a las reacciones de polimerización que compiten con la formación del macrociclo. No es extraño que la reacción directa entre la diamina (L^1 o L^2) y el correspondiente dialdehído conduzca preferentemente a la formación de polímeros puesto que el conformero más estable para las diaminas L^1 y L^2 es el *anti*, tanto en estado sólido como en disolución. Esta disposición de ambos grupos amino no es la adecuada para conducir a una ciclocondensación [1+1], ni siquiera con dialdehídos tan rígidos como los utilizados en este caso, de modo que se favorece la polimerización (esquema IV.5).



Esquema IV.5. Esquema de condensación para los conformeros *sin* y *anti* de las diaminas L^1 y L^2 con dialdehídos.

Para evitar los procesos competitivos de polimerización y maximizar el rendimiento de la ciclación, puede emplearse como técnica preparativa la síntesis *template* (o plantilla) que requiere la presencia de un agente *template* en el medio de reacción, generalmente una especie iónica, cuya función es la de preorganizar los reactivos en su entorno conduciendo a una mayor proximidad efectiva de los grupos funcionales que van a reaccionar y minimizando las reacciones de polimerización. Recogiendo esta idea, hemos tratado de encontrar un agente *template* efectivo en la preparación de los macrobiciclos base de Schiff objeto de estudio [L^7 a L^{10}]. En nuestro caso, la efectividad *template* de dicho agente vendrá gobernada principalmente por:

- i. La capacidad que tenga para reorientar los brazos de la diamina L^n ($n = 1, 2$) obligándolos a disponerse en conformación *sin*, y
- ii. su capacidad de control sobre la distancia que medie entre ambos grupos NH_2 orientados en *sin* (figura IV.20).

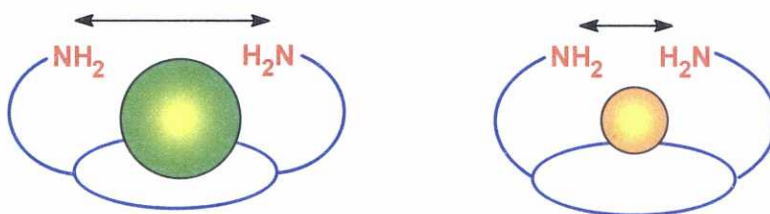


Figura IV.20. Esquema mostrando la capacidad de control de cationes de diferentes tamaños sobre la distancia entre los grupos dadores de cadenas orientadas en *sin*

Además de estas condiciones, sería ideal que el ion metálico actúe como *template* transitorio. En el caso de que actúe como *template* permanente, dado que la aplicación que pretendemos dar a estos macrobiciclos es la de complejar a cationes pesados tóxicos, basta con que el metal que actúa como plantilla se pueda sustituir fácilmente por el que se desea complejar (en

nuestro caso plomo(II) y cadmio(II)) mediante la correspondiente reacción de transmetalación.

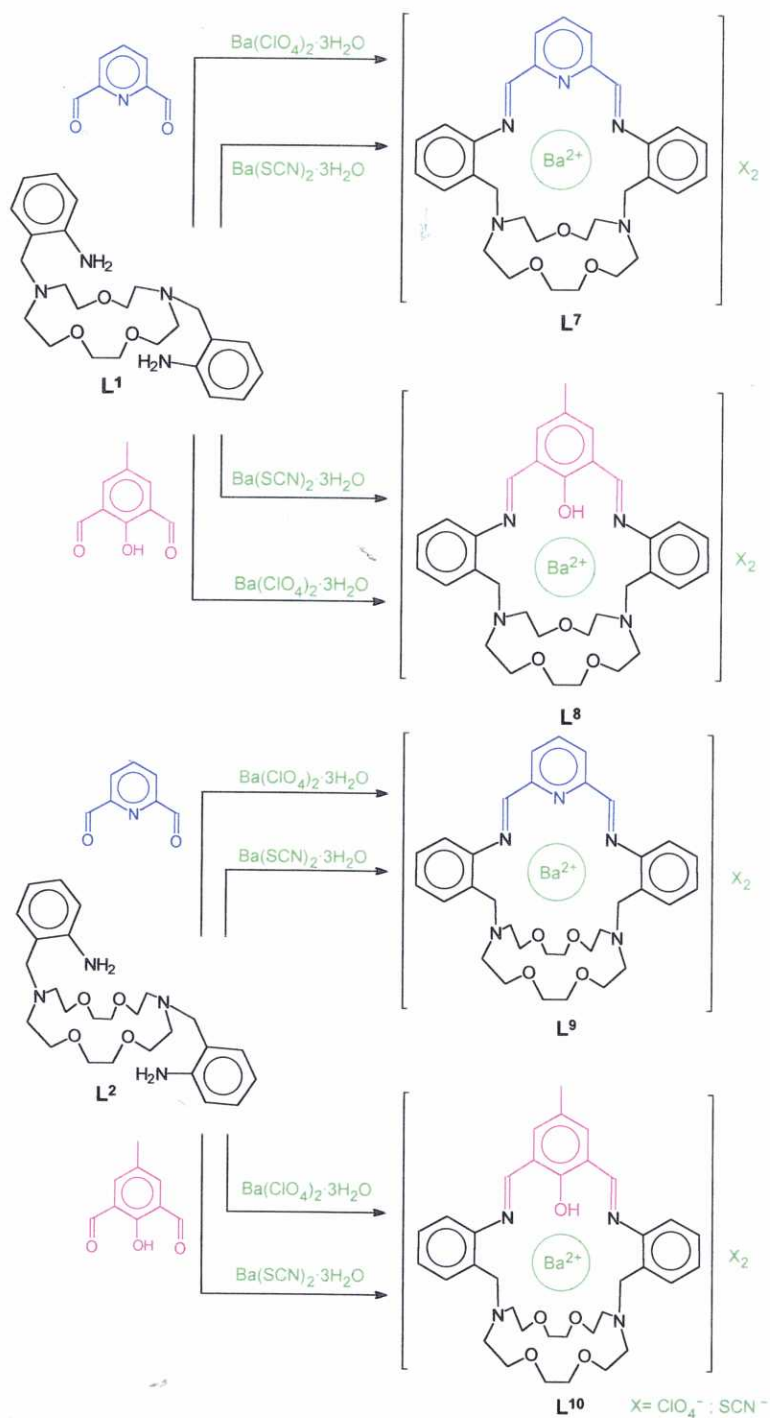
Teniendo en cuenta tanto el tamaño de la cavidad macrocíclica como el número, naturaleza y posición de los dadores presentes en las diaminas precursoras de nuestros macrobiciclos [N,N'-bis-(2-aminobencil)-1,10-diaza-15-corona-5 (L^1) y N,N'-bis-(2-aminobencil)-4,13-diaza-18-corona-6 (L^2)] hemos optado por emplear el catión bario(II) como agente *template* en la síntesis de los mismos. Este ion ya había sido usado como tal en la preparación de otros macrociclos.^[214-216]

Así, se ensayaron las reacciones de condensación entre la correspondiente diamina (L^1 o L^2) y dialdehído (2,6-diformilpiridina o 2,6-diformil-4-metilfenol) en relación molar 1:1 y etanol absoluto como disolvente, en presencia de una sal de bario (perclorato o tiocianato) (esquema IV.6), observándose que, en todos los casos, la correspondiente sal de bario actúa como un *template* efectivo y permanente obteniéndose el macrobiciclo esperado (L^7 , L^8 , L^9 o L^{10}), siempre complejado al bario, en compuestos de fórmulas: $Ba(L^7)(ClO_4)_2$ (rdto.: 88%), compuesto [7.1.1]; $Ba(L^7)(SCN)_2$ (rdto.:41%), compuesto [7.1.2]; $Ba(L^8)(ClO_4)_2$ (rdto.: 70%), compuesto [8.1.1]; $Ba(L^8)(SCN)_2 \cdot 2H_2O$ (rdto.: 59%), compuesto [8.1.2]; $Ba(L^9)(ClO_4)_2$ (rdto.: 80%), compuesto [9.1.1]; $Ba(L^9)(SCN)_2 \cdot 4H_2O$ (rdto.: 88%), compuesto [9.1.2]; $Ba(L^{10})(ClO_4)_2 \cdot H_2O$ (rdto.: 88%), compuesto [10.1.1] y $Ba(L^{10})(SCN)_2 \cdot 2H_2O$ (rdto.: 80%), compuesto [10.1.2].

²¹⁴ K. G. Ragunathan, R. Shukla, S. Mishra, P. K. Bharadwaj, *Tetrahedron Lett.*, **34**, 5631 (1993).

²¹⁵ P. Ghosh, R. Shukla, D.K. Chand, P.K. Bharadwaj, *Tetrahedron*, **51**, 3265 (1995).

²¹⁶ J. Hunter, J. Nelson, C. Harding, M. McCann, V. McKee, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1148 (1990).



Esquema IV.6. Estrategia de síntesis seguida en la preparación de los macrobicyclos L^7 a L^{10} .

Los altos rendimientos obtenidos, junto con la imposibilidad de preparar los macrobiciclos por síntesis directa, confirman el comportamiento del bario(II) como un agente *template* altamente efectivo en estas reacciones de condensación. Parece evidente que el cambio del contraíón disminuye en determinados casos el rendimiento, probablemente por las modificaciones que el contraíón induce en la preorganización de los reactivos no permitiendo un acercamiento efectivo de los mismos bien por el impedimento estérico que introduce o bien por inducir parcialmente la conformación *anti* desfavorable en la diamina precursora.

Los espectros de masas-FAB e infrarrojo de estos ocho compuestos confirman la formación del correspondiente macrobiciclo. En la **tabla IV.18** se indican los picos más representativos de los *espectros de masas*, en todos los casos presentan el pico correspondiente a la entidad $[\text{Ba}(\text{macrobiciclo})]^+$, mientras que en la **tabla IV.19** se recogen las bandas más representativas de sus *espectros ir*. La ausencia de bandas correspondientes a las tensiones $\nu(\text{NH})$ de los grupos amina y $\nu(\text{C}=\text{O})$ de los grupos carbonilo en estos últimos, unido a la presencia de la banda correspondiente al grupo imino confirma que la condensación y ciclación ha tenido lugar.

Tabla IV.18. Principales picos observados en los espectros de masas de los complejos de bario(II) con los macrobiciclos L^7 , L^8 , L^9 y L^{10} .

Código	Complejo	$^c[\text{M}(\text{L}^n)(\text{X})]^+$	$[\text{M}(\text{L}^n)]^+$	$[\text{L}^n+\text{H}]^+$
[7.1.1] ^a	$\text{Ba}(\text{L}^7)(\text{ClO}_4)_2$	764	665	528
[7.1.2] ^a	$\text{Ba}(\text{L}^7)(\text{SCN})_2$	723	665	-
[8.1.1] ^a	$\text{Ba}(\text{L}^8)(\text{ClO}_4)_2$	793	693	557
[8.1.2] ^a	$\text{Ba}(\text{L}^8)(\text{SCN})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	-	693	557
[9.1.1] ^b	$\text{Ba}(\text{L}^9)(\text{ClO}_4)_2$	808	709	572
[9.1.2] ^b	$\text{Ba}(\text{L}^9)(\text{SCN})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	767	709	572
[10.1.1] ^b	$\text{Ba}(\text{L}^{10})(\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	837	737	601
[10.1.2] ^b	$\text{Ba}(\text{L}^{10})(\text{SCN})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	-	737	601

^a Matriz utilizada: NOBA. ^b Matriz utilizada: Tioglicerol.

^c X = ClO_4^- , SCN^- .

Tabla IV.19. Principales bandas presentes en los espectros de ir (en cm^{-1}) de los complejos de bario(II) con L^7 , L^8 , L^9 y L^{10} .

Código	Complejo	$\nu(\text{C}=\text{N})_{\text{imino}}$	$\nu(\text{C}=\text{N})_{\text{py}}$	$\nu(\text{O}-\text{H})$
[7.1.1]	$\text{Ba}(L^7)(\text{ClO}_4)_2$	1634	1584	-
[7.1.2]	$\text{Ba}(L^7)(\text{SCN})_2$	1631	1579	-
[8.1.1]	$\text{Ba}(L^8)(\text{ClO}_4)_2$	1634	-	3434
[8.1.2]	$\text{Ba}(L^8)(\text{SCN})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1620	-	3430
[9.1.1]	$\text{Ba}(L^9)(\text{ClO}_4)_2$	1645	1584	-
[9.1.2]	$\text{Ba}(L^9)(\text{SCN})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	1645	1584	-
[10.1.1]	$\text{Ba}(L^{10})(\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	1625	-	$\approx 3400^*$
[10.1.2]	$\text{Ba}(L^{10})(\text{SCN})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1624	-	$\approx 3400^*$

*Presencia de una banda muy ancha correspondiente al agua que enmascara la señal.

En los espectros de los perclorato-complejos [7.1.1] y [8.1.1] las bandas debidas a los modos de tensión y flexión asimétricos del grupo perclorato a *ca.* 1100 cm^{-1} y 623 cm^{-1} aparecen como bandas anchas, pero se puede apreciar claramente la presencia de numerosos hombros en la estructura de ν_3 que está de acuerdo con la presencia de percloratos coordinados en diferentes modos, hecho confirmado para [7.1.1] a través de su estructura de rayos X. Por otra parte, la presencia de dos bandas debidas a los grupos tiocianato a 2038 cm^{-1} y 2048 cm^{-1} en el complejo [7.1.2] está de acuerdo con la posibilidad de que uno de los tiocianatos se encuentre coordinado al centro metálico y el otro actúe como iónico, tal y como se ha observado en casos anteriores. Para el complejo [8.1.2] aparece una única banda a 2057 cm^{-1} .

En el complejo [9.1.1] las bandas debidas a los modos de tensión y flexión asimétricos del grupo perclorato aparecen a 1100 cm^{-1} y 623 cm^{-1} , respectivamente. El hecho de que la primera aparezca claramente desdoblada ($1121, 1097, 1080 \text{ cm}^{-1}$) indica la presencia de un grupo perclorato coordinado tal y como se observó en la estructura de rayos X. El espectro de su análogo con tiocianato, compuesto [9.1.2], presenta la banda debida a los grupos

tiocianato a 2051 cm^{-1} , sugiriendo una coordinación de los mismos al metal a través del átomo de nitrógeno. Asimismo, una banda ancha e intensa a 3420 cm^{-1} , asignable a tensiones $\nu(\text{OH})$, confirma la presencia de agua en el compuesto.

Finalmente, la ausencia de desdoblamientos en las bandas debidas a los modos de tensión y flexión asimétricos del grupo perclorato (a 1092 cm^{-1} y 623 cm^{-1}) y la posición de la banda de tensión $\nu(\text{CN})$ del tiocianato (a 2052 cm^{-1}) en los espectros de los complejos [10.1.1] y [10.1.2] sugiere la presencia de perclorato iónico en el primero y una coordinación del tiocianato a través del nitrógeno en el segundo.

La bibliografía sugiere que en complejos con ligandos del tipo base de Schiff conteniendo fragmentos piridina en los que ésta está coordinada, la banda se muestra próxima a 1600 cm^{-1} , ligeramente desplazada hacia números de onda mayores cuando se compara con el ligando libre. En nuestro caso no hemos podido aislar los macrobiciclos L^7 y L^9 libres, pero podemos asegurar la participación del nitrógeno piridina en la coordinación al metal tras observar las estructuras de rayos X de [7.1.1], [7.1.2] y [9.1.1] que a continuación se describen.

Tal como acabamos de indicar, fue posible determinar la estructura cristalina de los compuestos [7.1.1], [7.1.2], [8.1.1] y [9.1.1] mediante **difracción de rayos X de monocristal**. Los cristales de [7.1.1] contienen el complejo neutro $[\text{Ba}(L^7)(\text{ClO}_4)_2]$, mostrado en la **figura IV.21**, donde se puede ver que el ion Ba(II) está undecacoordinado enlazado a los ocho átomos dadores del macrobicyclo L^7 y a los oxígenos de dos grupos perclorato. Los modos de coordinación de estos últimos son claramente diferentes ya que uno se comporta como bidentado, mientras que el otro lo hace como monodentado. Las distancias de enlace bario(II)-O(perclorato), recogidas en la **tabla IV.20**, son relativamente largas evidenciando una interacción débil a la que algunos

autores se refieren como “semicoordinación”.^[217] De hecho, cuando el complejo se disuelve en acetonitrilo ambos grupos perclorato son desplazados por el disolvente y permanecen sin coordinar como puede deducirse de las medidas de conductividad. Las dos distancias Ba-N(imino) son prácticamente iguales [Ba(1)-N(8): 3,038 Å, Ba(1)-N(38): 3,023 Å], al igual que las tres distancias Ba-O(coronando) [Ba(1)-O(19): 2,865 Å, Ba(1)-O(25): 2,853 Å, Ba(1)-O(28): 2,850 Å] y las distancias del bario a ambos nitrógenos pivote que difieren en 0,069 Å.

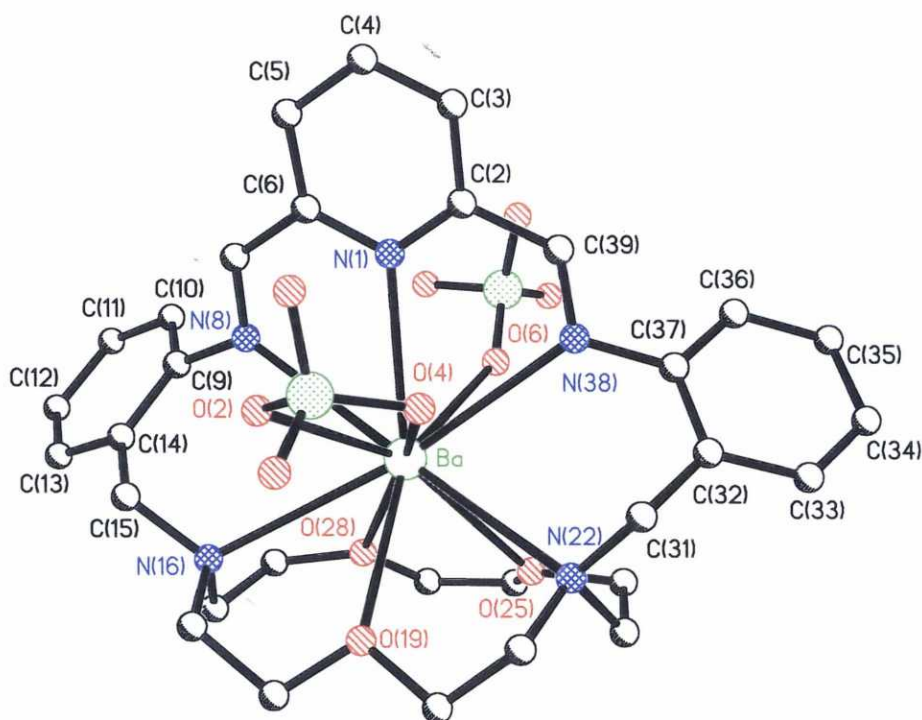


Figura IV.21. Estructura cristalina del complejo $[\text{Ba}(\text{L}^7)(\text{ClO}_4)_2]$. (Para mayor claridad se omiten los átomos de hidrógeno).

²¹⁷ M. N. Gowda, S. B. Naikar, G. K. Reddy, *Adv. Inorg. Radiochem.*, **28**, 255 (1984).

Tabla IV.20. Distancias de enlace (en Å) y ángulos de enlace (en grados) seleccionados para $[\text{Ba}(\text{L}^7)(\text{ClO}_4)_2]$.

Ba(1)-O(6)	2,845 (5)	Ba(1)-O(28)	2,850 (4)
Ba(1)-O(25)	2,853 (4)	Ba(1)-O(19)	2,865 (4)
Ba(1)-O(2)	2,932 (4)	Ba(1)-N(1)	2,934 (4)
Ba(1)-O(4)	3,022 (4)	Ba(1)-N(38)	3,023 (4)
Ba(1)-N(8)	3,038 (4)	Ba(1)-N(22)	3,119 (4)
Ba(1)-N(16)	3,188 (5)		
O(6)-Ba(1)-O(28)	76,99 (18)	O(6)-Ba(1)-O(25)	69,04 (15)
O(28)-Ba(1)-O(25)	56,33 (15)	O(6)-Ba(1)-O(19)	150,39 (14)
O(28)-Ba(1)-O(19)	83,95 (18)	O(25)-Ba(1)-O(19)	81,57 (14)
O(6)-Ba(1)-O(2)	135,54 (13)	O(28)-Ba(1)-O(2)	123,29 (15)
O(25)-Ba(1)-O(2)	155,28 (13)	O(19)-Ba(1)-O(2)	74,02 (12)
O(6)-Ba(1)-N(1)	71,11 (12)	O(28)-Ba(1)-N(1)	130,14 (17)
O(25)-Ba(1)-N(1)	135,72 (13)	O(19)-Ba(1)-N(1)	137,56 (12)
O(2)-Ba(1)-N(1)	66,13 (11)	O(6)-Ba(1)-O(4)	123,72 (13)
O(28)-Ba(1)-O(4)	159,05 (18)	O(25)-Ba(1)-O(4)	124,20 (12)
O(19)-Ba(1)-O(4)	75,78 (12)	O(2)-Ba(1)-O(4)	45,75 (10)
N(1)-Ba(1)-O(4)	66,32 (11)	O(6)-Ba(1)-N(38)	64,60 (13)
O(28)-Ba(1)-N(38)	135,68 (16)	O(25)-Ba(1)-N(38)	88,52 (12)
O(19)-Ba(1)-N(38)	119,74 (10)	O(2)-Ba(1)-N(38)	100,07 (10)
N(1)-Ba(1)-N(38)	56,94 (10)	O(4)-Ba(1)-N(38)	61,87 (11)
O(6)-Ba(1)-N(8)	81,78 (15)	O(28)-Ba(1)-N(8)	82,75 (15)
O(25)-Ba(1)-N(8)	133,41 (12)	O(19)-Ba(1)-N(8)	118,31 (11)
O(2)-Ba(1)-N(8)	64,72 (11)	N(1)-Ba(1)-N(8)	55,91 (10)
O(4)-Ba(1)-N(8)	102,08 (11)	N(38)-Ba(1)-N(8)	111,24 (10)
O(6)-Ba(1)-N(22)	104,75 (15)	O(28)-Ba(1)-N(22)	106,82 (15)
O(25)-Ba(1)-N(22)	57,30 (12)	O(19)-Ba(1)-N(22)	59,41 (11)
O(2)-Ba(1)-N(22)	105,27 (11)	N(1)-Ba(1)-N(22)	117,63 (10)
O(4)-Ba(1)-N(22)	67,26 (11)	N(38)-Ba(1)-N(22)	65,42 (11)
N(8)-Ba(1)-N(22)	169,29 (11)	O(6)-Ba(1)-N(16)	124,21 (16)
O(28)-Ba(1)-N(16)	57,56 (17)	O(25)-Ba(1)-N(16)	104,17 (14)
O(19)-Ba(1)-N(16)	58,80 (12)	O(2)-Ba(1)-N(16)	66,36 (12)
N(1)-Ba(1)-N(16)	113,83 (12)	O(4)-Ba(1)-N(16)	106,05 (13)
N(38)-Ba(1)-N(16)	166,42 (12)	N(8)-Ba(1)-N(16)	63,38 (12)
N(22)-Ba(1)-N(16)	117,35 (12)		

Los dadores del coronando O(28), O(25) y O(19) y N(22) forman un plano con respecto al cual el catión metálico se sitúa a una distancia de

1,537 Å y el otro nitrógeno pivote del coronando, N(16), a 0,957 Å. La distancia entre los nitrógenos imino es de 5,002 Å y los anillos bencílicos se disponen en sendos planos que forman un ángulo de 49°. A la vista del valor de los ángulos diedros N(1)-C(6)-C(7)-N(8): -11,5° y N(1)-C(2)-C(39)-N(38): 4,9°, se sigue que los grupos imino no son perfectamente coplanares con el anillo de piridina. La situación del bario(II) en el interior de la cavidad, interaccionando con todos los dadores del receptor, obliga al macrobiciclo a plegarse disminuyendo el grado de conjugación de la nube π y los ángulos de enlace de los carbonos sp^2 de los grupos imino se abren ligeramente [C(6)-C(7)-N(8): 124,5° y C(2)-C(39)-N(38): 123,5°]. El plano que contiene al anillo de piridina forma un ángulo de 68,1° con el plano del anillo bencílico enlazado al nitrógeno imínico N(8) y de 64,3° con el del otro. Los ángulos N(22)-C(31)-C(32) y N(16)-C(15)-C(14) son de 115,2° y 114,1°, respectivamente. El poliedro de coordinación, mostrado en la **figura IV.22**, se puede describir como un icosaedro distorsionado con una posición de coordinación vacante.

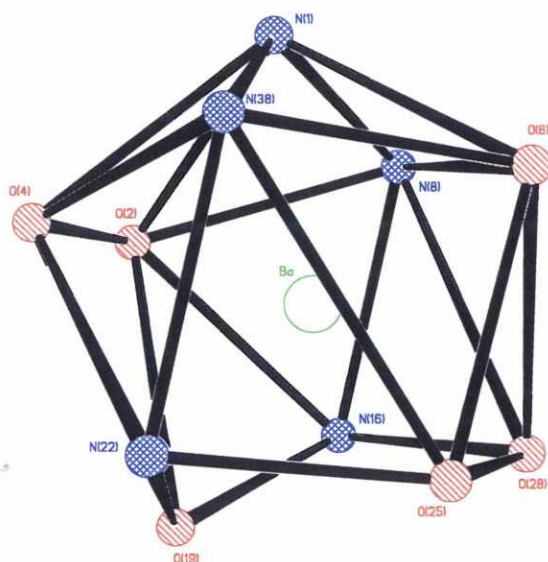


Figura IV.22. Poliedro de coordinación del bario(II) en $[\text{Ba}(\text{L}^7)(\text{ClO}_4)_2]$.

La recristalización del compuesto [7.1.2] en acetonitrilo dio lugar a monocristales que contienen el catión complejo $[\text{Ba}(\text{L}^7)(\text{NCS})]^+$, un grupo tiocianato iónico y moléculas de agua. En la **figura IV.23** se muestra la estructura del complejo. El bario(II) está situado en un entorno prácticamente simétrico, ahora nonacoordinado, enlazado nuevamente a los ocho átomos dadores del macrobicio L^7 y completando su esfera de coordinación con un átomo de nitrógeno de un grupo tiocianato. En la **tabla IV.21** se recogen distancias y ángulos de la esfera de coordinación. De nuevo se puede observar que las dos distancias Ba-N(imino) son prácticamente iguales [$\text{Ba}(1)\text{-N}(1)$: 2,943 Å, $\text{Ba}(1)\text{-N}(2)$: 2,932 Å], al igual que las tres distancias Ba-O(coronando) [$\text{Ba}(1)\text{-O}(1)$: 2,749 Å, $\text{Ba}(1)\text{-O}(2)$: 2,793 Å, $\text{Ba}(1)\text{-O}(3)$: 2,769 Å] y las dos distancias del Ba-N(pivote) [$\text{Ba}(1)\text{-N}(4)$: 2,885 Å, $\text{Ba}(1)\text{-N}(3)$: 2,922 Å]. El valor de la distancia Ba(1)-N(piridina) es de 2,895 Å. En general, todas las distancias del bario a los dadores del receptor son del orden de 0,1 Å menores que las encontradas en el complejo $[\text{Ba}(\text{L}^7)(\text{ClO}_4)_2]$.

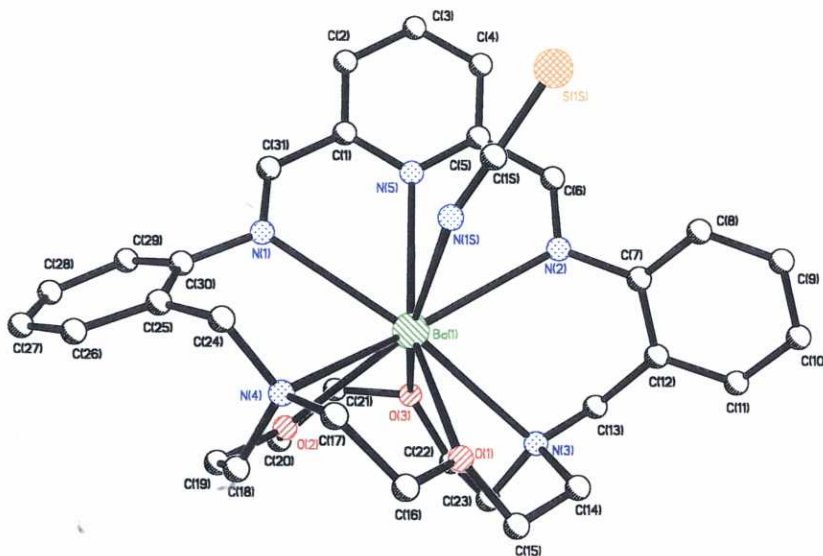


Figura IV.23. Estructura cristalina del catión complejo $[\text{Ba}(\text{L}^7)(\text{NCS})]^+$. (Para mayor claridad se omiten los átomos de hidrógeno).

Tabla IV.21. Distancias de enlace (en Å) y ángulos de enlace (en grados) del catión complejo $[\text{Ba}(\text{L}^7)(\text{NCS})]^+$.

Ba(1)-O(1)	2,749 (3)	Ba(1)-N(3)	2,922 (4)
Ba(1)-O(3)	2,769 (3)	Ba(1)-N(2)	2,932 (4)
Ba(1)-O(2)	2,793 (3)	Ba(1)-N(1)	2,943 (4)
Ba(1)-N(1S)	2,805 (5)	Ba(1)-N(4)	2,885 (4)
Ba(1)-N(5)	2,895 (4)		
O(1)-Ba(1)-O(3)	106,84 (10)	N(1S)-Ba(1)-N(2)	72,73 (13)
O(1)-Ba(1)-O(2)	88,87 (10)	N(4)-Ba(1)-N(2)	153,61 (11)
O(3)-Ba(1)-O(2)	58,82 (10)	N(5)-Ba(1)-N(2)	57,63 (11)
O(1)-Ba(1)-N(1S)	84,36 (13)	N(3)-Ba(1)-N(2)	68,56 (11)
O(3)-Ba(1)-N(1S)	160,47 (13)	O(1)-Ba(1)-N(1)	133,22 (11)
O(2)-Ba(1)-N(1S)	139,00 (14)	O(3)-Ba(1)-N(1)	98,10 (11)
O(1)-Ba(1)-N(4)	62,44 (11)	O(2)-Ba(1)-N(1)	71,00 (11)
O(3)-Ba(1)-N(4)	116,65 (11)	N(1S)-Ba(1)-N(1)	84,67 (13)
O(2)-Ba(1)-N(4)	58,76 (11)	N(4)-Ba(1)-N(1)	71,10 (12)
N(1S)-Ba(1)-N(4)	82,61 (13)	N(5)-Ba(1)-N(1)	57,20 (11)
O(1)-Ba(1)-N(5)	154,08 (11)	N(3)-Ba(1)-N(1)	157,81 (11)
O(3)-Ba(1)-N(5)	92,73 (11)	N(2)-Ba(1)-N(1)	114,68 (11)
O(2)-Ba(1)-N(5)	116,19 (10)	N(1S)-Ba(1)-N(5)	72,43 (13)
N(4)-Ba(1)-N(5)	123,62 (12)	O(1)-Ba(1)-N(3)	60,55 (11)
O(3)-Ba(1)-N(3)	59,72 (11)	O(2)-Ba(1)-N(3)	94,61 (11)
N(1S)-Ba(1)-N(3)	116,30 (14)	N(4)-Ba(1)-N(3)	116,54 (11)
N(5)-Ba(1)-N(3)	119,83 (11)	O(1)-Ba(1)-N(2)	105,00 (11)
O(3)-Ba(1)-N(2)	88,70 (11)	O(2)-Ba(1)-N(2)	147,37 (11)

Los dadores del coronando O(1), O(3), N(3) y N(4) forman un plano (desviación respecto del ideal de 0,0689 Å) sobre el cual el catión metálico se sitúa a una distancia de 1,3353 Å, mientras que el otro oxígeno del coronando, O(2), se sitúa 0,957 Å por debajo del mismo. La distancia entre los nitrógenos imino es de 4,939 Å. Los anillos bencílicos se disponen en sendos planos que forman un ángulo de 87°. Nuevamente ambos grupos imino se encuentran ligeramente desplazados del plano formado por el anillo de piridina tal como muestra el valor de los ángulos diedros N(5)-C(1)-C(31)-N(1): -6,2° y N(5)-C(5)-C(6)-N(2): 6,7°, si bien esta distorsión es menor que la observada en el complejo $[\text{Ba}(\text{L}^7)(\text{ClO}_4)_2]$. Los ángulos de enlace de los

átomos de carbono sp^2 del grupo imino también se abren ligeramente [C(1)-C(31)-N(1): $123,2^\circ$ y C(5)-C(6)-N(2): $123,5^\circ$]. El plano que contiene al anillo de piridina forma un ángulo de $48,9^\circ$ con el plano del anillo bencílico enlazado al nitrógeno imínico N(3) y de $49,1^\circ$ con el del otro, del orden de 20° menor a los encontrados en el perclorato-complejo análogo. Los ángulos N(3)-C(13)-C(12) y N(4)-C(24)-C(25) son de $114,6^\circ$ y $114,3^\circ$, respectivamente. La presencia del ion tiocianato coordinado fuerza un plegamiento diferente al observado cuando el perclorato es el que forma parte de la esfera de coordinación del bario; el ángulo entre los anillos bencílicos se abre para permitir la aproximación del anión y las distancias de enlace se acortan. El poliedro de coordinación se puede describir ahora como un dodecaedro de caras triangulares distorsionado piramidado en una de sus caras, tal como se ve en la figura IV.24.

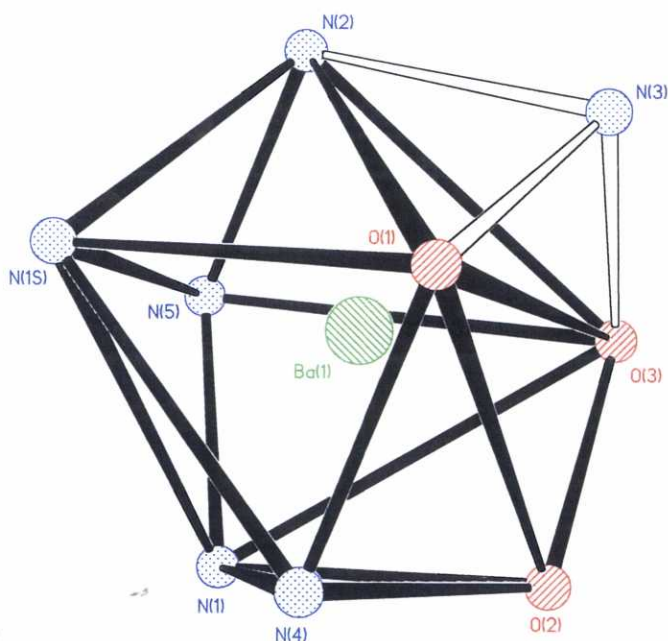


Figura IV.24. Poliedro de coordinación del Ba(II) en $[\text{Ba}(\text{L}^7)(\text{NCS})]^+$.

La recristalización del compuesto [8.1.1] en acetonitrilo permitió obtener monocristales cuya red cristalina contiene al catión complejo $[\text{Ba}(\text{L}^8)(\text{ClO}_4)(\text{CH}_3\text{CN})]^+$, un grupo perclorato iónico y una molécula de acetonitrilo. La estructura del catión complejo se muestra en la figura IV.25 y las distancias y ángulos de enlace de la esfera de coordinación del Ba(II) en la tabla IV.22.

Tabla IV.22. Distancias de enlace (en Å) y ángulos de enlace (en grados) seleccionados para $[\text{Ba}(\text{L}^8)(\text{ClO}_4)(\text{CH}_3\text{CN})]^+$.

Ba(1)-O(4)	2,598 (2)	Ba(1)-N(1S)	2,961 (3)
Ba(1)-O(1)	2,744 (2)	Ba(1)-O(6)	2,984 (4)
Ba(1)-O(2)	2,828 (2)	Ba(1)-N(4)	3,097 (3)
Ba(1)-O(3)	2,837 (2)	Ba(1)-N(3)	3,023(4)
Ba(1)-N(2)	2,884 (3)	Ba(1)-O(8)	2,931 (3)
O(4)-Ba(1)-O(1)	71,32 (7)	O(4)-Ba(1)-O(2)	155,43 (8)
O(1)-Ba(1)-O(2)	84,16 (7)	O(4)-Ba(1)-O(3)	125,72 (7)
O(1)-Ba(1)-O(3)	100,27 (7)	O(2)-Ba(1)-O(3)	59,11 (7)
O(4)-Ba(1)-N(2)	61,96 (7)	O(1)-Ba(1)-N(2)	92,72 (8)
O(2)-Ba(1)-N(2)	119,46 (7)	O(3)-Ba(1)-N(2)	166,54 (8)
O(4)-Ba(1)-O(8)	69,02 (8)	O(1)-Ba(1)-O(8)	118,66 (8)
O(2)-Ba(1)-O(8)	127,16 (8)	O(3)-Ba(1)-O(8)	69,72 (7)
N(2)-Ba(1)-O(8)	107,07 (8)	O(4)-Ba(1)-N(1S)	136,21 (9)
O(1)-Ba(1)-N(1S)	140,60 (9)	O(2)-Ba(1)-N(1S)	64,56 (9)
O(3)-Ba(1)-N(1S)	84,29 (9)	N(2)-Ba(1)-N(1S)	83,42 (9)
O(8)-Ba(1)-N(1S)	99,77 (10)	O(4)-Ba(1)-N(6)	78,36 (11)
O(1)-Ba(1)-O(6)	149,66 (10)	O(2)-Ba(1)-O(6)	126,18 (10)
O(3)-Ba(1)-O(6)	96,60 (10)	N(2)-Ba(1)-O(6)	73,31 (11)
O(8)-Ba(1)-O(6)	45,84 (8)	N(1S)-Ba(1)-O(6)	65,89 (10)
O(4)-Ba(1)-N(4)	105,44 (8)	O(1)-Ba(1)-N(4)	59,44 (7)
O(2)-Ba(1)-N(4)	58,57 (8)	O(3)-Ba(1)-N(4)	115,68 (8)
N(2)-Ba(1)-N(4)	115,68 (8)	O(8)-Ba(1)-N(4)	68,18 (8)
O(4)-Ba(1)-N(8)	102,08 (11)	O(8)-Ba(1)-N(4)	174,25 (8)
N(1S)-Ba(1)-N(4)	83,13 (9)	O(6)-Ba(1)-N(4)	132,70 (9)
O(4)-Ba(1)-N(3)	78,06 (7)	O(1)-Ba(1)-N(3)	55,65 (7)
O(2)-Ba(1)-N(3)	89,53 (7)	O(3)-Ba(1)-N(3)	56,37 (7)
N(2)-Ba(1)-N(3)	136,07 (7)	O(8)-Ba(1)-N(3)	71,64 (7)
N(1S)-Ba(1)-N(3)	140,51 (9)	O(6)-Ba(1)-N(3)	117,46 (8)
N(4)-Ba(1)-N(3)	109,26 (7)		

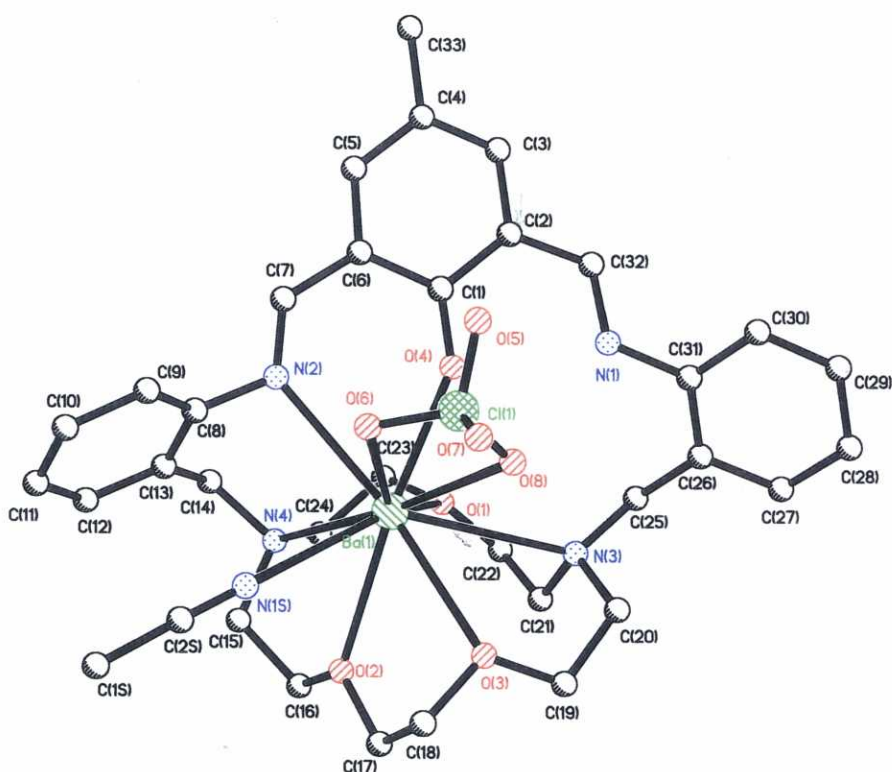


Figura IV.25. Estructura cristalina del complejo $[\text{Ba}(\text{L}^8)(\text{ClO}_4)(\text{CH}_3\text{CN})]^+$. (Para mayor claridad se omiten los átomos de hidrógeno).

En este complejo, el bario(II) está coordinado únicamente a siete de los ocho potenciales dadores del receptor quedando uno de los nitrógenos imínicos fuera de la esfera de coordinación del mismo [N(1)-Ba, 3,246 Å], ésta se completa con dos átomos de oxígeno de un grupo perclorato, que actúa como bidentado, y el nitrógeno de una molécula de acetonitrilo. El valor de las distancias de enlace Ba(1)-O(perclorato) nos indican, nuevamente, una “semicoordinación” de este grupo. Los nitrógenos pivote N(4) y N(3) y los oxígenos del coronando O(1) y O(3) forman un plano (desviación del plano respecto al valor ideal es de 0,0035 Å). El bario(II) se sitúa por encima de éste a 1,5015 Å, mientras que el oxígeno O(2) está 0,9169 Å por debajo del mismo. La distancia entre los nitrógenos imino es de 5,372 Å, 0,370 Å superior a la

observada en el complejo análogo con cabeza de piridina [Ba(L⁷)(ClO₄)₂], anteriormente descrito. La situación contraria se observa en los nitrógenos pivote, cuyo valor disminuye 0,216 Å respecto al observado en dicho complejo. El protón fenólico está implicado en un enlace de hidrógeno intramolecular con el nitrógeno imino no coordinado [N(1)---H(O4)O(4): 1,06 Å, N(1)-O(4): 2,55 Å, N(1)-H(O4)-O(4): 139°]. La distancia encontrada para el nitrógeno N(1) y el protón H(O4) sugiere que el protón fenólico está transferido al nitrógeno imínico tal y como se ha encontrado en otros sistemas similares.^[218] Los planos formados por los anillos bencílicos forman un ángulo de 57,5°, más abierto que en la estructura del análogo derivado de la 2,6-diformilpiridina, en donde toma el valor de 49°. Los ángulos diedros N(2)-C(7)-C(6)-C(1): -6,7° y N(1)-C(32)-C(2)-C(1): 0,7° indican que el grupo imino coordinado al bario(II) se encuentra ligeramente fuera del plano formado por el anillo de fenol mientras que el no coordinado permanece en él. El plano que contiene al anillo de fenol forma un ángulo de 67,3° con el plano del anillo bencílico enlazado al nitrógeno imino coordinado N(2) y de 32,2° con el del nitrógeno imino no coordinado. Esta diferencia en el plegamiento es consecuencia de la coordinación al metal que, para optimizar la interacción con los átomos dadores coordinados del macrobicyclo, provoca que el receptor se torsione en el extremo que contiene estos heteroátomos de modo que se produce una pérdida de planaridad del grupo azometina con el anillo fenólico, lo que supone un aumento de la tensión del esqueleto macrocíclico en esa zona y una pérdida de conjugación en el sistema π que se compensa con la interacción más efectiva del nitrógeno N(2) con el Ba(II), mientras que en el extremo que contiene al heteroátomo no coordinado esto no sucede. Esta tensión se refleja también en los ángulos de enlace de los átomos de carbono *sp*² de los grupos imino que se abren [C(6)-C(7)-N(2): 127,1° y C(2)-C(32)-N(1): 122,5°] y en los los ángulos de enlace de los carbonos

²¹⁸ F. Avecilla, R. Bastida, A. de Blas, D. E. Fenton, A. Macías, A. Rodríguez, T. Rodríguez-Blas, S. García-Granda, R. Corzo-Suárez, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 409-413 (1997).

bencílicos N(3)-C(25)-C(26) y N(4)-C(14)-C(13) que son de $119,1^\circ$ y $114,3^\circ$, respectivamente.

Finalmente, también se pudo determinar la estructura del **compuesto [9.1.1]** cuyos monocristales se obtuvieron tras difundir lentamente éter etílico en una disolución del compuesto en acetonitrilo. La red cristalina contiene el catión complejo $[\text{Ba}(\text{L}^9)(\text{ClO}_4)]^+$, cuya estructura se muestra en la **figura IV.26**, y un grupo perclorato iónico. Nuevamente la débil coordinación del anión perclorato se puede describir como una “*semicoordinación*”. En este cristal se aprecia un cierto desorden que se manifiesta en las diferentes posiciones que se localizan para los carbonos [C(29): 0,59328, C(29A): 0,40672] y [C(30): 0,25669, C(30A): 0,74331].

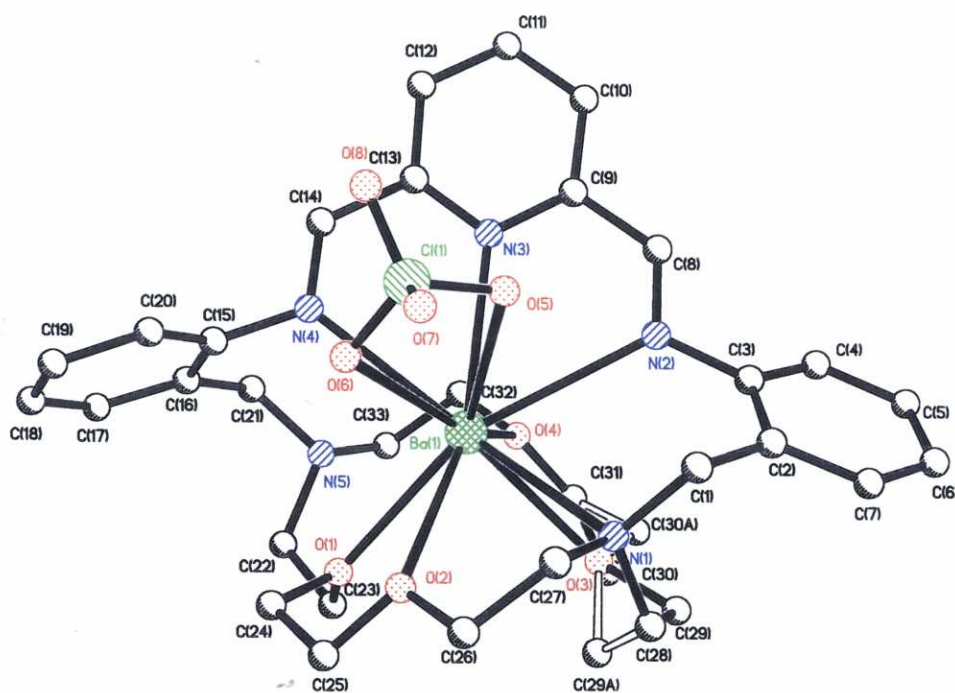


Figura IV.26. Estructura cristalina del catión complejo $[\text{Ba}(\text{L}^9)(\text{ClO}_4)]^+$. (Para mayor claridad se omiten los átomos de hidrógeno).

Tabla IV.23. Distancias de enlace (en Å) y ángulos de enlace (en grados) seleccionados para el catión complejo $[\text{Ba}(\text{L}^9)(\text{ClO}_4)]^+$.

Ba(1)-O(1)	2,773 (3)	Ba(1)-N(4)	2,929 (3)
Ba(1)-O(4)	2,786 (3)	Ba(1)-N(1)	2,979 (3)
Ba(1)-O(2)	2,816 (3)	Ba(1)-N(2)	2,992 (3)
Ba(1)-O(3)	2,866 (3)	Ba(1)-O(6)	3,012 (4)
Ba(1)-N(3)	2,919 (3)	Ba(1)-O(5)	3,043 (4)
N(1)-C(27)	1,484 (5)	N(1)-C(28)	1,481 (6)
N(1)-C(1)	1,485 (5)	N(5)-C(33)	1,456 (6)
N(5)-C(22)	1,482 (6)	N(5)-C(21)	1,457 (6)
O(1)-Ba(1)-O(4)	86,41 (10)	O(4)-Ba(1)-N(1)	104,17 (11)
O(1)-Ba(1)-O(2)	57,89 (11)	O(2)-Ba(1)-N(1)	58,48 (10)
O(4)-Ba(1)-O(2)	83,66 (14)	O(3)-Ba(1)-N(1)	59,43 (9)
O(1)-Ba(1)-O(3)	132,43 (10)	N(3)-Ba(1)-N(1)	119,48 (9)
O(4)-Ba(1)-O(3)	55,69 (9)	N(4)-Ba(1)-N(1)	155,20 (10)
O(2)-Ba(1)-O(3)	87,57 (11)	O(1)-Ba(1)-N(2)	76,72 (9)
O(1)-Ba(1)-N(3)	78,43 (10)	O(4)-Ba(1)-N(2)	155,92 (12)
O(4)-Ba(1)-N(3)	136,31 (11)	O(2)-Ba(1)-N(2)	72,86 (11)
O(2)-Ba(1)-N(3)	119,64 (11)	O(3)-Ba(1)-N(2)	126,69 (9)
O(3)-Ba(1)-N(3)	148,63 (10)	N(3)-Ba(1)-N(2)	57,04 (9)
O(1)-Ba(1)-N(4)	90,48 (10)	N(4)-Ba(1)-N(2)	113,92 (9)
O(4)-Ba(1)-N(4)	82,87 (12)	N(1)-Ba(1)-N(2)	68,20 (9)
O(2)-Ba(1)-N(4)	146,27 (10)	O(1)-Ba(1)-N(1)	113,44 (10)
O(3)-Ba(1)-N(4)	109,58 (10)	Cl(1)-O(5)-Ba(1)	105,1 (2)
Cl(1)-O(6)-Ba(1)	106,6 (2)	N(3)-Ba(1)-N(4)	58,87 (9)
O(1)-Ba(1)-O(6)	155,00 (12)	O(4)-Ba(1)-O(6)	94,38 (12)
O(2)-Ba(1)-O(6)	147,07 (12)	O(3)-Ba(1)-O(6)	65,02 (12)
N(3)-Ba(1)-O(6)	83,97 (11)	N(4)-Ba(1)-O(6)	64,92 (11)
N(1)-Ba(1)-O(6)	90,63 (12)	N(2)-Ba(1)-O(6)	108,19 (10)
O(1)-Ba(1)-O(5)	135,49 (11)	O(4)-Ba(1)-O(5)	136,67 (11)
O(2)-Ba(1)-O(5)	124,13 (12)	O(3)-Ba(1)-O(5)	89,92 (11)
N(3)-Ba(1)-O(5)	62,61 (11)	N(4)-Ba(1)-O(5)	85,85 (11)
N(1)-Ba(1)-O(5)	72,66 (11)	N(2)-Ba(1)-O(5)	64,69 (10)
O(6)-Ba(1)-O(5)	43,58 (11)		

En $[\text{Ba}(\text{L}^9)(\text{ClO}_4)]^+$, el ion Ba(II) se encuentra decacoordinado, directamente enlazado a los átomos de oxígeno O(5) y O(6) de un grupo perclorato que se encuentra como bidentado y a ocho de los nueve dadores potenciales que posee el macrobicyclo $[\text{N}(1), \text{N}(2), \text{N}(3), \text{N}(4), \text{O}(1), \text{O}(2),$

O(3), O(4)] permaneciendo uno de los nitrógenos pivote sin coordinar [Ba(1)-N(5), 3,689 Å] a pesar de que también se encuentra dispuesto en *endo*, con su par electrónico no enlazante hacia el interior de la cavidad. En la **tabla IV.23** se dan algunas distancias de enlace seleccionadas. Todas las distancias Ba(1)-átomo dador se encuentran en el intervalo de los valores habitualmente encontrados en complejos de bario(II) con estos dadores,^[219-221] si bien son, en general, inferiores a las observadas en el complejo análogo de L⁷ descrito anteriormente. Los cuatro oxígenos del coronando, que en la amina L² libre se encuentran en un plano, dejan de estarlo en este caso y son los nitrógenos pivote, N(1) y N(5) y los átomos de oxígeno O(1) y O(3) los que delimitan un plano (desviación media del mismo 0,077 Å) con respecto al cual el ion Ba(II) se sitúa a 1,03 Å. Este hecho se justifica debido a que el tamaño del fragmento coronando en L⁹ es mayor y posee una flexibilidad que todavía le permite plegarse y aproximar sus dadores al bario(II) con una menor tensión en la estructura, que se refleja, por ejemplo, en una menor pérdida de la planaridad en el puente aromático que la observada en los derivados de L⁷. Así, los grupos imino se encuentran ligeramente desplazados del plano formado por el anillo de piridina [N(3)-C(13)-C(14)-N(4): -5,3° y N(3)-C(9)-C(8)-N(2): 4,7°] y los ángulos de enlace para el átomo de carbono del grupo imino se abren ligeramente [C(13)-C(14)-N(4): 122,2° y C(9)-C(8)-N(2): 124,1°]. Para el complejo derivado de L⁷ estos valores eran de -6,2° y 6,7° para el ángulo que forman los grupos imino con el anillo de piridina y 123,2° y 123,5° para el ángulo de enlace de cada grupo imino. El plano que contiene al anillo de piridina forma un ángulo de 84,8° con el plano que delimita el anillo bencílico enlazado al N(4) y de 49,1° con el plano que delimita el otro anillo bencílico. A su vez, los

²¹⁹ D. Esteban, D. Bañobre, R. Bastida, A. de Blas, A. Macías, A. Rodríguez, T. Rodríguez-Blas, D. E. Fenton, H. Adams, J. Mahía, *Inorg. Chem.*, **38**, 1937-1944 (1999).

²²⁰ T. Tsubomura, T. Sato, K. Yasaku, K. Sakai, K. Kobayashi, M. Morita, *Chem. Lett.*, 731 (1992).

²²¹ H. Adams, N. A. Bailey, S. R. Collinson, D. E. Fenton, C. J. Harding, S. J. Kitchen, *Inorg. Chim. Acta*, **246**, 81 (1996).

planos que contienen a cada uno de los anillos bencílicos forman un ángulo de $60,4^\circ$ entre sí. Los ángulos N(5)-C(21)-C(16) y N(1)-C(1)-C(2) presentan valores de $112,9^\circ$ y $116,6^\circ$.

Las medidas de *conductividad molar* de todos estos derivados de bario, llevadas a cabo en disoluciones de acetonitrilo de concentración aproximadamente 10^{-3} M a 20°C y cuyos valores se presentan en la **tabla IV.24**, confirman que los derivados de perclorato se comportan como electrolitos 2:1 en este disolvente evidenciando que éste es capaz de desplazar de la esfera de coordinación del metal a los grupos perclorato. En los compuestos de tiocianato, sin embargo, uno de los aniones permanece coordinado al metal en disolución y se comportan como electrolitos 1:1.^[204] Hay que señalar que el valor de conductividad obtenido para el complejo [7.1.2] se encuentra en el límite del intervalo característico para electrolitos 1:1 y se decidió incluirlo como tal debido a que todos los complejos derivados de sales de tiocianato descritos en la presente Tesis se comportan como electrolitos 1:1.

Tabla IV.24. Valores de la conductividad molar en acetonitrilo para los complejos $\text{Ba}(\text{L}^n)\cdot\text{X}_2$ ($n = 7, 8, 9, 10$; $\text{X} = \text{ClO}_4^-, \text{SCN}^-$).

Código	Complejo	Λ_M ($\text{cm}^2\Omega^{-1}\text{mol}^{-1}$)	Tipo de electrolito
[7.1.1]	$\text{Ba}(\text{L}^7)(\text{ClO}_4)_2$	286	2:1
[7.1.2]	$\text{Ba}(\text{L}^7)(\text{SCN})_2$	259	1:1
[8.1.1]	$\text{Ba}(\text{L}^8)(\text{ClO}_4)_2$	274	2:1
[8.1.2]	$\text{Ba}(\text{L}^8)(\text{SCN})_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	107	1:1
[9.1.1]	$\text{Ba}(\text{L}^9)(\text{ClO}_4)_2$	241	2:1
[9.1.2]	$\text{Ba}(\text{L}^9)(\text{SCN})_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$	201	1:1
[10.1.1]	$\text{Ba}(\text{L}^{10})(\text{ClO}_4)_2\cdot\text{H}_2\text{O}$	338	2:1
[10.1.2]	$\text{Ba}(\text{L}^{10})(\text{SCN})_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	132	1:1

Todos los complejos se caracterizaron por *espectroscopía de rmn* de protón y carbono-13 empleando acetonitrilo deuterado como disolvente. En la **tabla IV.25** aparecen asignados los espectros de los **complejos con** receptores derivados de la piridina L^7 y L^9 . En algunos casos las señales correspondientes a los protones aromáticos se presentan bien resueltas, permitiéndonos determinar sus constantes de acoplamiento. La presencia de una única señal para los protones imino en todos los complejos, confirma que ambos se encuentran implicados en la coordinación al bario(II) en disolución. La región entre los 2,00 y 4,00 ppm es difícil de interpretar puesto que las señales se solapan y la pérdida de equivalencia de los protones etilénicos provoca acoplamientos que se traducen en complicados multipletes.

Por el contrario, en los espectros de los **complejos con** receptores derivados de 2,6-diformil-4-metilfenol L^8 y L^{10} , asignados en la **tabla IV.26**, las señales correspondientes a los protones aromáticos se encuentran solapadas entre sí, dificultando su asignación. En el espectro del compuesto [8.1.1], la señal debida a los protones azometina aparece a 8,56 ppm muy ancha, hecho que se justifica al observar la estructura cristalina del complejo. En ella se puede apreciar que el bario(II) se encuentra en un lado de la cavidad y que sólo uno de los grupos imino participa en la coordinación por lo que éstos dejan de ser equivalentes y es de esperar que cada uno presente un valor diferente. El ensanchamiento de la señal nos hace pensar que existe un proceso de intercambio que hace equivalentes ambos protones imino. En disolución probablemente el bario(II) esté alternado entre dos posiciones, una a cada extremo de la cavidad macrocíclica, de modo que alterne, también, al nitrógeno imínico coordinado. El intercambio es lo suficientemente rápido en la escala de tiempos de rmn como para que veamos una única señal promedio para ambos protones imino, pero demasiado lento como para que la señal sea aguda. La señal de los protones aromáticos del anillo fenólico se presenta a 7,67(s) ppm y el grupo metilo en *para* al OH a 2,20(s) ppm. El protón fenólico aparece como una señal ancha a 17,08 ppm. El fuerte desapantallamiento se

puede justificar porque el protón cae dentro de los conos de desapantallamiento de ambos grupos imínicos y además está implicado en un enlace de hidrógeno intramolecular con el nitrógeno del grupo imino no coordinado, tal como se indicó al describir la estructura cristalina de este compuesto. A valores de campo mayores, y solapadas en complicados multipletes, se pueden observar las señales debidas a los protones de los anillos bencílicos a 7,30-7,60 ppm y las de los protones de los puentes etilénicos del coronando entre los 2,00 y 4,00 ppm. El espectro de rnmn de protón del complejo [8.1.2] es muy similar al descrito para [8.1.1]. Nuevamente la señal debida a los protones azometina aparece muy ancha a 8,57 ppm, las señales de los protones del anillo fenólico se presentan a 7,67(s) ppm y el grupo metilo en *para* al OH a 2,40(s) ppm. El protón fenólico aparece como una señal ancha a 17,15 ppm, fuertemente desapantallado. Al igual que en casos anteriores, la región entre los 2,00 y 4,27 ppm es difícil de interpretar y únicamente hay que destacar la señal a 4,24 ppm bien resuelta que integra por dos protones y que corresponde a dos protones bencílicos de la misma cadena, en los que se aprecia un acoplamiento geminal de 12,68 Hz como resultado de la pérdida de equivalencia tras la coordinación. La señal correspondiente a los otros dos protones bencílicos debe encontrarse oculta por el multiplete de los protones etilénicos.

El espectro del compuesto [10.1.1] muestra dos señales claramente diferenciadas para los dos grupos azometina: una a 8,71 y la otra a 8,51 ppm, lo que indica la presencia de dos grupos imino químicamente diferentes. En los derivados de L⁸, anteriormente descritos, la señal ancha nos indicaba que estábamos ante una situación similar, si bien existía un mecanismo de intercambio que hacía que ambos protones fuesen magnéticamente equivalentes. Probablemente en el compuesto ahora descrito el mayor tamaño del macrociclo dificulta el intercambio entre dos posiciones más alejadas. La señal de los protones del anillo fenólico se presentan a 7,64(s) ppm y se encuentra solapada con las señales de los protones aromáticos que aparecen

como un multiplete entre 7,64 y 6,94 ppm. La señal del grupo metilo en *para* al OH aparece a 2,34(s) ppm y el protón fenólico aparece como una señal ancha a 16,76 ppm. A valores de campo alto, entre 2,00 y 4,00 ppm y solapadas en complicados multiplétes, se pueden observar las señales debidas a los protones del coronando. Hay que destacar que el espectro presenta una señal bien resuelta correspondiente a los protones bencílicos que integra sólo por dos protones y que aparece como un singlete a 4,28 ppm. La señal correspondiente a los otros dos protones bencílicos debe encontrarse oculta por el multiplete de los protones etilénicos, siendo la coordinación a uno solo de los nitrógenos imino, nuevamente, la responsable del desplazamiento desigual para los protones bencílicos de ambos lados. Finalmente, en el espectro del compuesto [10.1.2] también se observan los dos singletes (ahora a 8,52 ppm y 8,50 ppm) correspondientes a los protones imino químicamente diferentes. La señal correspondiente a los protones aromáticos del anillo fenólico aparece como un singlete a 7,62 ppm; entre 7,30 y 7,55 ppm aparecen las señales debidas a los anillos bencílicos como multiplétes. La señal del grupo metilo en *para* al OH aparece a 2,34(s), la señal debida al hidrógeno del grupo OH se observa a 16,83 ppm, ligeramente ensanchada. Cuando se registra el espectro de rnmn de protón de este compuesto en acetona deuterada únicamente se observa una señal para los protones imínicos (8,76 ppm, singlete). A diferencia del espectro en acetonitrilo no apreciamos las dos señales probablemente debido a que el equilibrio de intercambio sea más rápido en acetona que en acetonitrilo.

Tabla IV.25. Asignación de las señales de ${}^1\text{H}$ en CD_3CN para los complejos de bario(II) con L^7 y L^9 .

Código	Compuesto	H ₁₃	H ₁₅	H ₁₆	H ₁₁	H ₁₀	H ₉	H ₈	H ₃ , H ₅	H ₆	H ₂ , H ₄	H ₁
[7.1.1] ^[a]	$\text{Ba}(\text{L}^7)(\text{ClO}_4)_2$	8,61(s; 2H)	8,08(d; 2H)	8,38(t; 1H)	7,06(d; 2H)	7,50(td; 2H)	7,33(td; 2H)	7,38(dd; 2H)	2,43(d; 2H) 2,50(d; 2H) 2,96(t; 2H) 3,17(m; 2H)	4,01(d; 2H) 3,34(d; 2H)	3,9(m; 2H) 3,5(m; 6H) 2,82(s; 2H) 3,17(m; 2H)	
[7.1.2] ^[b]	$\text{Ba}(\text{L}^9)(\text{SCN})_2$	8,63(s; 2H)	8,08(d; 2H)	8,32(t; 1H)	7,18(d; 2H)	7,52(t; 2H)	←-7,37(m; 4H)→		←-4,06(d; 2H) 3,49(m; 8H); 3,2(m; 4H); 2,9(m; 4H); 2,5(m; 4H) ←-3,51(m; 16H); 2,80(m; 12H)→ 3,36(m; 8H)	4,06(d; 2H) 3,49(m; 8H); 3,2(m; 4H); 2,9(m; 4H); 2,5(m; 4H)	3,98(t; 2H) 3,2(m; 4H); 2,5(m; 4H)	
[9.1.1] ^[c]	$\text{Ba}(\text{L}^7)(\text{ClO}_4)_2$	8,62(s; 2H)	8,10(d; 2H)	8,38(t; 1H)	7,17(d; 2H)	7,54(td; 2H)	7,36(d; 2H)	7,24(dd; 2H)	←-3,51(m; 16H); 2,80(m; 12H)→			
[9.1.2] ^[d]	$\text{Ba}(\text{L}^9)((\text{SCN})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O})$	8,62(s; 2H)	8,09(d; 2H)	8,35(t; 1H)	7,27(d; 2H)	7,54(td; 2H)	←-7,37(m; 4H)→		3,36(m; 8H)	3,55(m; 8H)	2,90(m; 8H)	2,62(m; 4H)

Abreviaturas: s: singlete; d: doblete; t: triplete; td: triplete de dobletes; dd: doblete. (*) Señales solapadas.

[a] Condiciones: T= 293 K, 500 MHz, asignación realizada a partir de experimentos 2D ${}^1\text{H}$, ${}^1\text{H}$ COSY, HMQC y HMBC. $J_{16,15} = 7,76$ Hz; $J_{15,16} = 7,76$ Hz; $J_{11,10} = 7,50$ Hz; $J_{10,9} = J_{10,11} = 7,50$ Hz; $J_{10,8} = 1,36$ Hz; $J_{9,10} = J_{9,8} = 7,50$ Hz; $J_{9,11} = 1,02$ Hz; $J_{8,9} = 7,40$ Hz; $J_{8,10} = 1,36$ Hz.

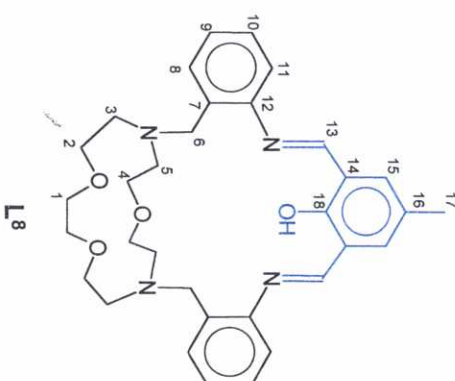
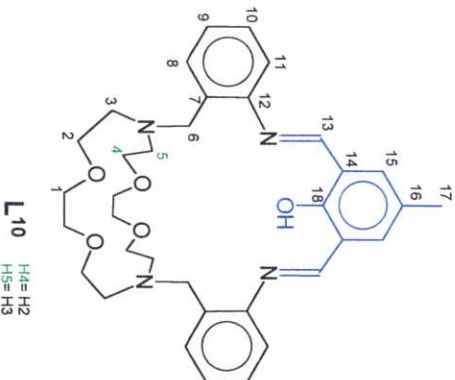
[b] Condiciones: T= 293 K, 200 MHz, $J_{16,15} = 7,57$ Hz; $J_{15,16} = 7,57$ Hz; $J_{11,10} = 7,81$ Hz; $J_{11,9} = 2,44$ Hz; se incluyen señales de desplazamientos de protones aromáticos sin asignar expresados como multipletes.

[c] Condiciones: T= 293 K, 200 MHz. $J_{16,15} = 7,81$ Hz; $J_{15,16} = 7,81$ Hz; $J_{11,10} = 7,81$ Hz; $J_{10,9} = J_{10,11} = 7,81$ Hz; $J_{10,8} = 1,46$ Hz; $J_{9,10} = J_{9,8} = 7,81$ Hz; $J_{9,11} = 1,46$ Hz; $J_{8,9} = 7,81$ Hz; $J_{8,10} = 1,46$ Hz.

[d] Condiciones: T= 293 K, 200 MHz. $J_{16,15} = 7,81$ Hz; $J_{15,16} = 7,81$ Hz; $J_{11,10} = 7,81$ Hz; $J_{10,11} = J_{10,9} = 7,81$ Hz; $J_{10,8} = 1,96$ Hz; se incluyen señales de desplazamientos de protones aromáticos sin asignar expresados como multiplete.

Tabla IV.26. Asignación de las señales de ${}^1\text{H}$ en CD_3CN para los complejos de bario(II) con L^7 y L^9 .

Código	Compuesto	H_{13}	H_{15}	OH	H_{17}	H_{11}	H_{10}	H_9	H_8	H_5, H_5	H_6	H_2, H_4	H_1
[8.1.1] ^[a]	$\text{Ba}(\text{L}^9)(\text{ClO}_4)_2$	8,56(s;a; 2H)	7,68 (s; 2H)	17,08(s; 1H)	2,20 (s; 3H)	←	←	←	←	←	←	←	←
[8.1.2] ^[b]	$\text{Ba}(\text{L}^9)(\text{SCN})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	8,57(s;a; 2H)	7,67 (s; 2H)	17,15(s; 1H)	2,40 (s; 3H)	←	←	←	←	←	←	←	←
[10.1.1] ^[c]	$\text{Ba}(\text{L}^{10})(\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	8,71 (s; 1H)	7,64 (s)*	16,76(s; 1H)	2,20 (s; 3H)	←	←	←	←	←	←	←	←
[10.1.2] ^[c]	$\text{Ba}(\text{L}^{10})(\text{SCN})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	8,51(s;a; 1H)	7,62 (s; 2H)	16,83(s; 1H)	2,34 (s; 3H)	←	←	←	←	←	←	←	←
[10.1.2] ^[d]	$\text{Ba}(\text{L}^{10})(\text{SCN})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	8,50(s; (2H)	7,77 (s; 2H)	5,30(s;a; 2H)	*	←	←	←	←	←	←	←	←

 <p style="text-align: center;">L8</p>	 <p style="text-align: center;">L10 H4=H2 H5=H3</p>
--	--

Abreviaturas: s: simplete; a: ancha.

(*) Señales solapadas.

[a] Condiciones: T= 293 K, 200 MHz, CD_3CN . Se incluyen señales de desplazamientos de protones aromáticos y del coronando sin asignar expresados como multipletes.

[b] Condiciones: T= 293 K, 200 MHz, CD_3CN , $J_{\text{6a,6b}} = 12,68$ Hz. Se incluyen señales de desplazamientos de protones aromáticos y del coronando sin asignar expresados como multipletes.

[c] Condiciones: T= 293 K, 200 MHz, CD_3CN , $J_{\text{OH,H17}} = 2,44$ Hz. Se incluyen señales de desplazamientos de protones aromáticos y del coronando sin asignar expresados como multipletes.

[d] Condiciones: T= 293 K, 200 MHz, acetona- d_6 . Se incluyen señales de desplazamientos de protones aromáticos y del coronando sin asignar expresados como multipletes.

Por lo que respecta a los *espectros de rmn* ^{13}C , el del compuesto [7.1.1] presenta las 16 señales esperadas a $\delta(\text{ppm})$: [C(3), C(5): 51,57; C(6): 59,30; [C(1), C(2), C(4): 68,70; 68,90; 69,0]; C(11): 120,40; C(9): 127,10; C(7): 129,50; C(10): 130,10; [C(15a), C(15b): 130,50; 130,70]; C(8): 132,50; C(16): 140,50; C(12): 151,8; C(14): 152,7 y [C(13a), C(13b): 164,7; 165,10]. La presencia de sendos pares de señales para los carbonos C(15) y C(13) puede estar motivada por la disposición asimétrica del bario(II) en la cavidad macrocíclica en disolución. El del compuesto [7.1.2] también presenta las 16 señales esperadas a $\delta(\text{ppm})$: [C(3), C(5): 51,92; C(6): 60,21; [C(1), C(2), C(4): 69,43; 69,64; 69,85]; C(11): 121,47; C(9): 128,08; C(7): 130,60; C(10): 131,08; C(15): 131,55; C(8): 133,57; C(16): 141,01; C(12): 152,67; C(14): 153,66 y C(13): 165,57. Las posiciones de las señales se hayan ligeramente desplazadas respecto de las observadas en el espectro del compuesto anterior debido a la presencia un grupo tiocianato coordinado al bario(II) en disolución tal y como confirman los datos de conductividad.

El espectro del compuesto [8.1.1] muestra 17 de las 18 señales esperadas a valores de $\delta(\text{ppm})$: 172,48; 164,56; 134,0; 131,10; 129,08; 128,21; 125,84; 121,94; 69,71; 68,93; 68,27; 57,82; 57,70; 55,24; 53,91; 19,80 y 18,60; la señal ausente puede encontrarse solapada con otra del compuesto o bien con la señal ancha del disolvente cerca de 118 ppm. La baja solubilidad del compuesto [8.1.2] únicamente nos permite observar 10 de las 18 señales esperadas, a $\delta(\text{ppm})$, 134,10; 131,01; 130,58; 129,08; 121,99 (debidas a los carbonos aromáticos), 69,77; 69,09; 68,52 (de los etilénicos), 55,46 (bencílicos) y 19,80 (metílico).

El espectro del compuesto [9.1.1] presenta las 14 señales esperadas a $\delta(\text{ppm})$: C(3): 57,65; C(6): 60,42; [C(2), C(1): 69,68; 69,04]; C(11): 121,32; C(9): 127,92; C(10): 130,83; C(10): 131,47; C(7): 132,07; C(15): 133,44; C(8): 141,67; C(12): 152,22; C(14): 153,89 y C(13): 166,37, mientras que el de [9.1.2] únicamente muestra 13 de las 14 esperadas a $\delta(\text{ppm})$: 54,40; 60,26;

69,09; 69,67; 120,98; 127,78; 130,78; 131,58; 131,63; 133,33; 140,94; 152,16; 153,69 y 165,35.

Finalmente, el espectro de [10.1.1] muestra 9 de las 16 señales esperadas a valores de $\delta(\text{ppm})$: 131,12; 130,24; 121,82; 120,12; 70,79; 70,05; 68,96; 56,44 y 30,74, al tiempo que en el de su análogo [10.1.2] es posible de identificar 13 de ellas, a valores de $\delta(\text{ppm})$: 134,12; 132,21; 130,90; 130,18; 127,95; 125,79; 122,43; 121,49; 70,79; 69,70; 58,22; 56,07 y 19,84. Al igual que antes, en ambos complejos, las señales ausentes pueden encontrarse solapadas con otras del compuesto o bien con la señal ancha del disolvente cerca de 118 ppm.

Todos los datos que anteceden prueban claramente que tanto el perclorato como el tiocianato de bario son agentes *template* efectivos en la formación de los macrobiciclos L^7 , L^8 , L^9 y L^{10} . Llegados a este punto nuestra curiosidad nos llevó a tratar de esclarecer las razones específicas que convierten a este ion metálico en un buen *template* en nuestro caso y, asimismo, a tratar de profundizar en el estudio del efecto que el contraión presente en la sal metálica tiene en el proceso *template*. Para ello se prepararon y caracterizaron los correspondientes **intermedios del proceso** que son los correspondientes complejos de bario con las diaminas de partida (L^1 y L^2). Estos intermedios se prepararon muy fácilmente (en rendimientos superiores al 75%) por una simple reacción de complejación entre la correspondiente diamina y la sal de bario específica (perclorato o tiocianato) y responden a las fórmulas: $\text{Ba}(L^1)(\text{ClO}_4)_2$ (compuesto [1.1.1]); $\text{Ba}(L^1)(\text{SCN})_2$ (compuesto [1.1.2]); $\text{Ba}(L^2)(\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (compuesto [2.1.1]) y $\text{Ba}(L^2)(\text{SCN})_2$ (compuesto [2.1.2]). Sus *espectros de infrarrojo* y *masas-FAB*, resumidos en las **tablas IV.27** y **IV.28**, respectivamente, confirman su formación.

Tabla IV.27. Principales bandas presentes en el espectro de ir (en cm^{-1}) de los complejos de bario(II) con L^1 y L^2 .

Código	Complejo	$\nu_{\text{as}}(\text{NH}_2)$, $\nu_{\text{s}}(\text{NH}_2)$	$\delta(\text{NH}_2)$	$\nu(\text{SCN})$	$\nu_{\text{a}}(\text{ClO}_4)$, $\delta(\text{OClO})$
[1.1.1]	L^1 $\text{Ba}(L^1)(\text{ClO}_4)_2$	3430, 3390 3368, 3260	1618 1614	- -	- 1140, 1109 1088, 1065 636, 625
[1.1.2]	$\text{Ba}(L^1)(\text{NCS})_2$	3315, 3147	1610	2059	-
[2.1.1]	$L^2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ $\text{Ba}(L^2)(\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	3432, 3333 3330, 3220	1619 1601	- -	- 1100, 625
[2.1.2]	$\text{Ba}(L^2)(\text{SCN})_2$	3285, 3250	1603	2050	-

Tabla IV.28. Principales picos observados en los espectros de masas de los complejos de bario(II) con L^1 y L^2 . (Matriz: NOBA).

Código	Complejo	$[\text{M}(L^{\text{n}})(\text{X})]^+$	$[\text{M}(L^{\text{n}})]^+$	$[\text{L}^{\text{n}}+\text{H}]^+$
[1.1.1]	$\text{Ba}(L^1)(\text{ClO}_4)_2$	665	565	429
[1.1.2]	$\text{Ba}(L^1)(\text{SCN})_2$	624	565	429
[2.1.1]	$\text{Ba}(L^2)(\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	709	609	473
[2.1.2]	$\text{Ba}(L^2)(\text{SCN})_2$	668	609	473

Afortunadamente, la recristalización de estos compuestos en acetonitrilo nos permitió obtener monocristales aptos para su estudio por difracción de rayos X y, consecuentemente, conocer con claridad sus estructuras en estado sólido.

Los cristales de los complejos [1.1.1] y [1.1.2], que corresponden a los derivados de la diamina L^1 , contienen el catión complejo $[\text{Ba}(L^1)(\text{ClO}_4)]^+$ y un grupo perclorato iónico, el primero, y el complejo neutro $[\text{Ba}(L^1)(\text{NCS})_2]$, el segundo. Las estructuras de ambos complejos se muestran, respectivamente, en las figuras IV.27 y IV.28. La tabla IV.29 presenta algunas distancias y ángulos de enlace de las mismas.

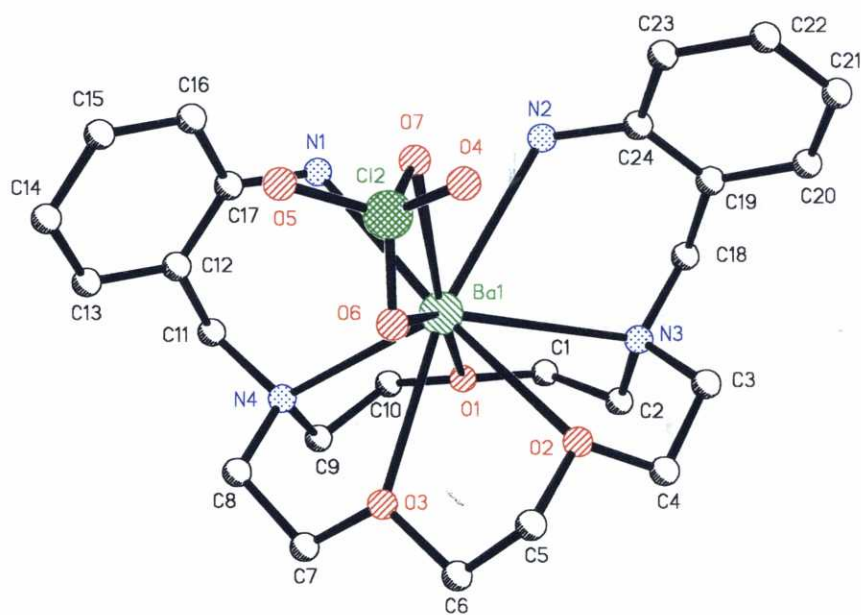


Figura IV.27. Estructura cristalina del catión $[\text{Ba}(\text{L}^1)(\text{ClO}_4)]^+$. (Para mayor claridad se omiten los átomos de hidrógeno).

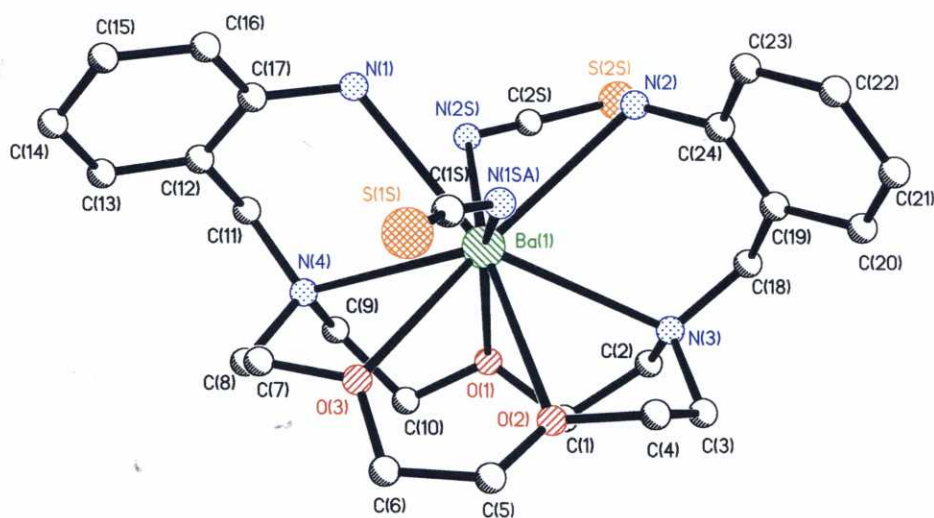


Figura IV.28. Estructura cristalina del complejo neutro $[\text{Ba}(\text{L}^1)(\text{NCS})_2]$. (Para mayor claridad se omiten los átomos de hidrógeno).

Tabla IV.29. Distancias de enlace (en Å) y ángulos de enlace (en grados) seleccionados para el catión complejo $[\text{Ba}(\text{L}^1)(\text{ClO}_4)]^+$ y el complejo neutro $[\text{Ba}(\text{L}^1)(\text{NCS})_2]$.

$[\text{Ba}(\text{L}^1)(\text{ClO}_4)]^+$		$[\text{Ba}(\text{L}^1)(\text{NCS})_2]$	
Ba(1)-O(1)	2,742 (4)	Ba(1)-O(1)	2,728 (5)
Ba(1)-O(3)	2,804 (4)	Ba(1)-O(3)	2,763 (7)
Ba(1)-N(1)	2,926 (4)	Ba(1)-N(1)	2,878 (8)
Ba(1)-O(6)	2,968 (6)	Ba(1)-N(1SB)	2,776 (15)
Ba(1)-N(3)	3,056 (4)	Ba(1)-N(1SA)	2,789 (12)
Ba(1)-O(2)	2,783 (4)	Ba(1)-O(2)	2,791 (9)
Ba(1)-O(7)	2,898 (4)	Ba(1)-N(2S)	2,951 (8)
Ba(1)-N(2)	2,931 (4)	Ba(1)-N(2)	2,917 (8)
Ba(1)-N(4)	2,997 (4)	Ba(1)-N(4)	2,997 (7)
		Ba(1)-N(3)	3,018 (7)
O(1)-Ba(1)-O(2)	96,39 (12)	O(1)-Ba(1)-O(2)	78,1 (3)
O(2)-Ba(1)-O(3)	60,65 (12)	O(2)-Ba(1)-O(3)	57,3 (3)
O(2)-Ba(1)-N(7)	100,24 (13)	O(2)-Ba(1)-N(1SA)	74,1 (11)
O(1)-Ba(1)-N(1)	87,69 (13)	O(1)-Ba(1)-N(1)	120,8 (2)
O(3)-Ba(1)-N(1)	124,27 (13)	O(3)-Ba(1)-N(1)	97,2 (3)
O(1)-Ba(1)-N(2)	93,62 (13)	O(1)-Ba(1)-N(2)	112,7 (2)
O(3)-Ba(1)-N(2)	167,50 (13)	O(3)-Ba(1)-N(2)	156,1 (2)
N(1)-Ba(1)-N(2)	67,72 (13)	N(1)-Ba(1)-N(2)	85,2 (2)
O(2)-Ba(1)-O(6)	70,7 (2)	O(2)-Ba(1)-N(1SB)	84,3 (7)
O(7)-Ba(1)-O(6)	45,74 (13)	N(1SB)-Ba(1)-N(1SA)	13,9 (9)
N(2)-Ba(1)-O(6)	109,76 (14)	N(2)-Ba(1)-N(2S)	68,9 (2)
O(2)-Ba(1)-N(4)	117,05 (12)	O(2)-Ba(1)-N(4)	106,4 (3)
O(7)-Ba(1)-N(4)	123,08 (14)	O(1)-Ba(1)-N(2S)	73,6 (2)
N(2)-Ba(1)-N(4)	128,93 (12)	N(2)-Ba(1)-N(4)	140,1 (2)
O(1)-Ba(1)-N(3)	60,59 (12)	O(1)-Ba(1)-N(3)	62,0 (2)
O(3)-Ba(1)-N(3)	103,00 (11)	O(3)-Ba(1)-N(3)	113,2 (2)
N(1)-Ba(1)-N(3)	119,93 (12)	N(1)-Ba(1)-N(3)	149,5 (2)
O(6)-Ba(1)-N(3)	122,8 (2)	O(3)-Ba(1)-N(2S)	132,8 (2)
O(1)-Ba(1)-O(3)	83,98 (12)	O(2)-Ba(1)-N(2S)	148,5 (3)
O(1)-Ba(1)-O(7)	158,13 (13)	N(3)-Ba(1)-N(1SB)	119,2 (14)
O(3)-Ba(1)-O(7)	116,60 (12)	N(3)-Ba(1)-N(1SA)	105,4 (10)
O(2)-Ba(1)-N(1)	174,07 (12)	N(4)-Ba(1)-N(2S)	72,1 (2)
O(7)-Ba(1)-N(1)	74,77 (14)	O(1)-Ba(1)-O(3)	86,6 (3)
O(2)-Ba(1)-N(2)	107,62 (12)	O(1)-Ba(1)-N(1SB)	157,9 (9)
O(7)-Ba(1)-N(2)	67,89 (13)	O(3)-Ba(1)-N(1SB)	72,6 (13)
O(1)-Ba(1)-O(6)	155,69 (14)	O(2)-Ba(1)-N(1)	149,2 (2)
O(3)-Ba(1)-O(6)	71,75 (13)	N(1SA)-Ba(1)-N(1)	81,1 (5)
N(1)-Ba(1)-O(6)	106,9 (2)	O(2)-Ba(1)-N(2)	111,2 (3)

O(1)-Ba(1)-N(4)	59,23 (13)	N(1SA)-Ba(1)-N(2)	81,1 (5)
O(3)-Ba(1)-N(4)	59,81 (12)	O(1)-Ba(1)-N(1SA)	152,0 (11)
N(1)-Ba(1)-N(4)	68,75 (13)	O(3)-Ba(1)-N(1SA)	75,5 (6)
O(6)-Ba(1)-N(4)	107,4 (2)	N(1)-Ba(1)-N(1SB)	70,5 (9)
O(2)-Ba(1)-N(3)	59,21 (11)	O(1)-Ba(1)-N(4)	62,34 (19)
O(7)-Ba(1)-N(3)	117,22 (13)	O(3)-Ba(1)-N(4)	60,8 (2)
N(2)-Ba(1)-N(3)	65,43 (11)	N(1)-Ba(1)-N(4)	68,6 (2)
N(4)-Ba(1)-N(3)	118,54 (12)	N(1SB)-Ba(1)-N(2S)	126,3 (6)
		O(2)-Ba(1)-N(3)	59,3 (2)
		N(1SA)-Ba(1)-N(2S)	134,2 (10)
		N(2)-Ba(1)-N(3)	67,9 (2)
		N(4)-Ba(1)-N(3)	124,3 (2)
		N(1)-Ba(1)-N(2S)	61,1 (2)
		N(4)-Ba(1)-N(1SA)	122,7 (7)
		N(3)-Ba(1)-N(2S)	94,7 (2)

La presencia del Ba(II) en el centro de la cavidad macrocíclica fuerza una conformación *sin* para el receptor L¹ en ambos intermedios. El hecho de que el catión bario(II) sea demasiado grande para caer dentro del hueco del coronando de L¹, sumado a la tendencia que tiene a dar números de coordinación claramente superiores a seis, son factores determinantes en la conformación relativa que adoptan ambos brazos del receptor. Esta conformación es, en principio, la esperada (*sin, endo-endo*) habida cuenta que la efectividad *template* de este ion metálico pasa por forzar esta conformación en la diamina precursora. En el complejo [Ba(L¹)(ClO₄)]⁺ el bario(II) se encuentra unido a nueve átomos dadores: los siete del receptor y dos oxígenos [O(6) y O(7)] pertenecientes a un grupo perclorato que podemos considerar "semicoordinado". Los dadores del coronando, N(3), O(1), O(2) y O(3), delimitan un plano (desviación de la planaridad 0,0092 Å) por encima del cual se sitúan tanto el ion Ba(II) (a 1,781 Å), como el otro nitrógeno pivote, N(4), (a 1,114 Å). Los brazos del receptor están ligeramente torsionados de modo que los planos que contienen a ambos anillos bencílicos forman un ángulo de 42,8°. Los ángulos N(4)-C(11)-C(12) y N(3)-C(18)-C(19) son de 114,4° y 112,7°, respectivamente. Por su parte, en la estructura de [Ba(L¹)(NCS)₂] el

ion metálico está también nonacoordinado enlazado a los siete dadores del receptor, completando su esfera de coordinación con los átomos de nitrógeno de sendos grupos tiocianato. Se puede considerar que los tres oxígenos del coronando y el átomo de nitrógeno pivote N(4) forman un pseudo-plano, aunque la desviación respecto al plano ideal (0,1476 Å) es muy superior a la observada en el complejo anterior. El bario(II) se encuentra a 1,8374 Å de este plano, 0,0564 Å, más lejos que en el perclorato-complejo, sin duda debido a la coordinación de los grupos isotiocianato que alejan al bario de los dadores del coronando. El plegamiento de los brazos, así como la distancia entre los átomos nitrógenos pivote N(3) y N(4), son muy similares a las encontradas en $[\text{Ba}(\text{L}^1)(\text{ClO}_4)]^+$, con ángulos N(4)-C(11)-C(12) y N(3)-C(18)-C(19) de 113,7° y 114,2° y una distancia inter-pivote de 5,317 Å, 0,106 Å mayor que la observada en el perclorato-complejo. El poliedro de coordinación en torno al bario(II) lo podemos describir como un antiprisma cuadrado distorsionado monoapicado, **figura IV.29**. El plano superior del antiprisma lo constituyen los dadores O(1), N(2S), N(1) y O(3) (desviación del plano respecto al valor ideal 0,0369 Å); el plano inferior está constituido por los dadores O(2), N(1SA), N(3) y N(2) (desviación del plano respecto al valor ideal 0,0983 Å) y el átomo N(4) piramida el superior. La distancia del bario(II) a estos planos es de 1,1793 y 1,6466 Å, respectivamente. El ángulo formado por los planos que contienen a los anillos bencílicos es de 53,3°, 10,5° mayor que el observado en el perclorato-complejo.

Habida cuenta de que también juega un papel destacable en la optimización estructural del intermedio, especialmente importante es el valor de la distancia existente entre los dos nitrógenos amina, N(1) y N(2). Ésta es considerablemente mayor en el isotiocianato-complejo, 3,912 Å, que en el perclorato-complejo, 3,263 Å. Asimismo, de acuerdo con estos valores, el ángulo de enlace entre los nitrógenos amina N(1)-Ba(1)-N(2) es también mayor para el isotiocianato-complejo (85,20°) que en el perclorato-complejo (67,72°).

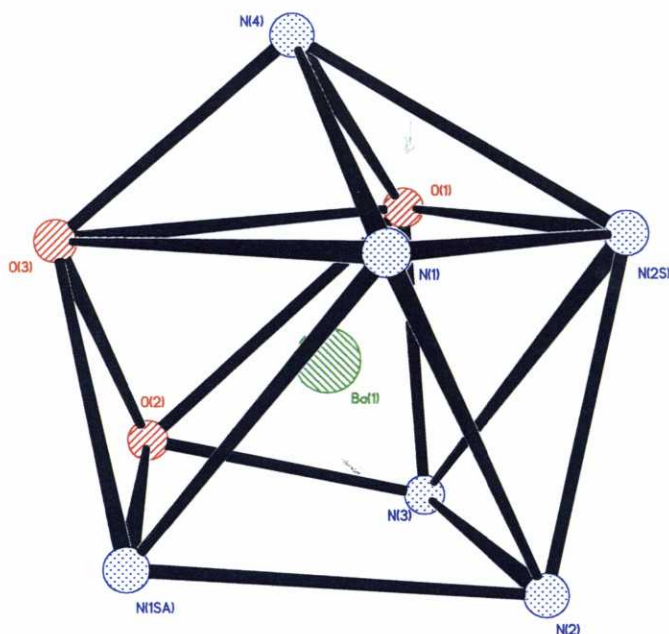


Figura IV.29. Poliedro de coordinación del Ba(II) en $[\text{Ba}(\text{L}^1)(\text{NCS})_2]$.

Por su parte, los **crisales** de los complejos de la diamina L^2 , compuestos [2.1.1] y [2.1.2], contienen, respectivamente, los complejos catiónicos $[\text{Ba}(\text{L}^2)(\text{ClO}_4)]^+$ y $[\text{Ba}(\text{L}^2)(\text{H}_2\text{O})(\text{NCS})]^+$, así como a un grupo perclorato no coordinado, el primero, y un grupo tiocianato también libre, el segundo. Las **figuras** IV.30 y IV.31 muestran las estructuras de ambos complejos catiónicos y en la **tabla** IV.32 se indican distancias y ángulos de enlace representativos de las correspondientes esferas de coordinación. En ambos complejos el catión metálico se encuentra coordinado a los ocho dadores de la diamina, simétricamente situado en el interior de la cavidad y alojado en el hueco del coronando, favoreciendo una conformación *anti* para el receptor L^2 . En el perclorato-complejo, el bario(II) completa su esfera de coordinación con un grupo perclorato que actúa como bidentado, en el que a la vista de las distancias de enlace, $[\text{Ba}(1)-\text{O}(5): 2,933 \text{ \AA}; \text{Ba}(1)-\text{O}(6): 3,004 \text{ \AA}]$, vuelve a observarse una situación de “*semicoordinación*”. En el isotiocianato-

complejo la esfera de coordinación se completa con el nitrógeno de un grupo tiocianato y un oxígeno de una molécula de agua en posición *cis* a él. En ambos complejos las distancias entre el bario(II) y los cuatro oxígenos del coronando, O(1), O(2), O(3), O(4) y entre aquél y ambos nitrógenos pivote N(3) y N(4), son del orden de las observadas en los complejos de bario(II) con L¹, pero las distancias Ba(II)-N(amina primaria) son ligeramente mayores en los complejos derivados de L². En ambos cristales se aprecia un cierto desorden: en el cristal del perclorato-complejo éste se manifiesta en las diferentes posiciones que se localizan para los carbonos [C(8A): 0,60181, C(8B): 0,39819]; [C(4A)C(3A): 0,38921, C(4B)C(3B): 0,61079]; y [C(9A): 0,51160, C(9B): 0,48840] de L² y del oxígeno [O(8A): 0,83592, O(8B): 0,16408] del grupo perclorato coordinado; mientras que en el isotiocianato-complejo el desorden se manifiesta únicamente en la posición de los carbonos [C(2A): 0,52803, C(2B): 0,47197] (los números indican los índices de ocupación para cada átomo).

El ligando L² libre adopta una conformación *anti*, al igual que en estos dos complejos pero la presencia del bario(II) en el interior de la cavidad introduce cambios importantes en el plegamiento del coronando y de las cadenas colgantes respecto al ligando libre, al igual que sucedía en la estructura del isotiocianato-complejo de plomo(II) con el ligando L². Se puede observar que ambos nitrógeno amina y los nitrógenos pivote se encuentran más próximos entre sí en los complejos que en el ligando libre [N(1)-N(2): 5,691 Å; N(3)-N(4): 5,825 Å en el perclorato-complejo, N(1)-N(2): 5,722 Å; N(3)-N(4): 5,908 Å en el isotiocianato-complejo y N(1)-N(2): 12,918 Å; N(3)-N(4): 8,241 Å en el ligando libre], lo que vuelve a evidenciar la flexibilidad de nuestro receptor, que se adapta a las exigencias coordinativas del catión.

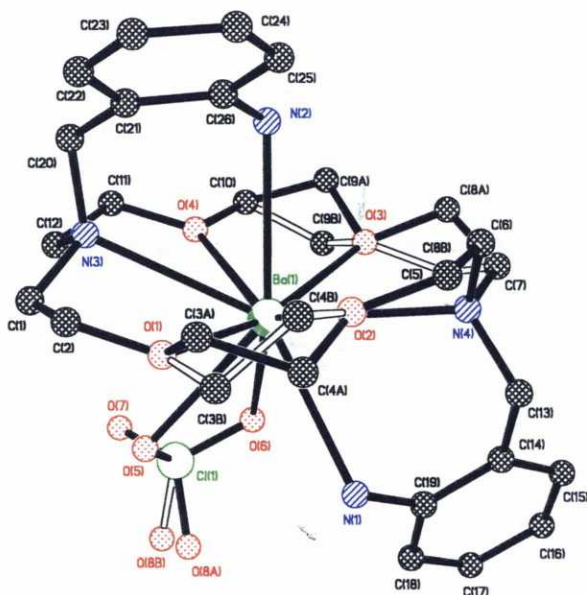


Figura IV.30. Estructura cristalina del catión $[\text{Ba}(\text{L}^2)(\text{ClO}_4)]^+$. (Para mayor claridad se omiten los átomos de hidrógeno).

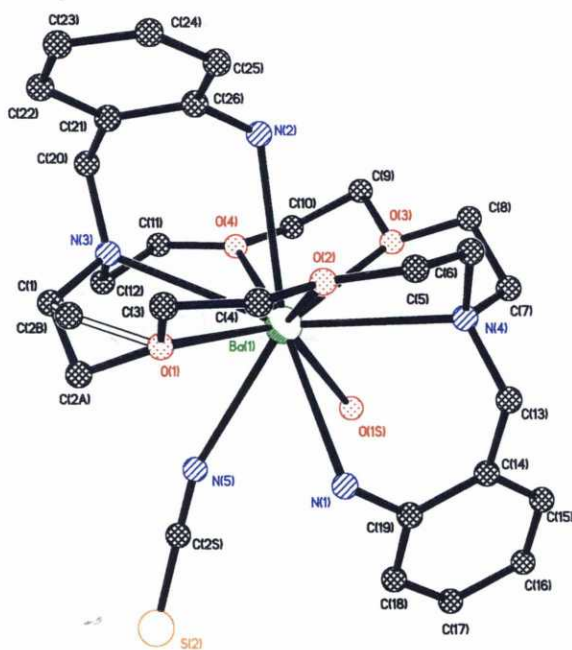


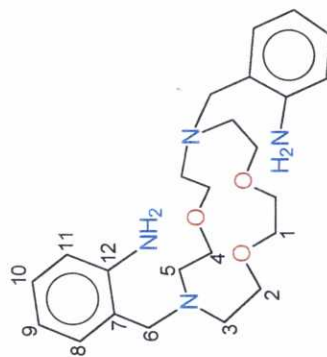
Figura IV.31. Estructura cristalina del catión $[\text{Ba}(\text{L}^2)(\text{NCS})(\text{H}_2\text{O})]^+$. (Para mayor claridad se omiten los átomos de hidrógeno).

Tabla IV.30. Distancias de enlace (en Å) y ángulos de enlace (en grados) seleccionados para los complejos $[\text{Ba}(\text{L}^2)(\text{ClO}_4)]^+$ y $[\text{Ba}(\text{L}^2)(\text{NCS})(\text{H}_2\text{O})]^+$.

$[\text{Ba}(\text{L}^2)(\text{ClO}_4)]^+$		$[\text{Ba}(\text{L}^2)(\text{NCS})(\text{H}_2\text{O})]^+$	
Ba(1)-O(4)	2,765 (3)	Ba(1)-O(1)	2,740 (2)
Ba(1)-O(3)	2,777 (3)	Ba(1)-O(4)	2,741 (2)
Ba(1)-O(2)	2,791 (3)	Ba(1)-O(2)	2,790 (2)
Ba(1)-O(1)	2,792 (3)	Ba(1)-O(3)	2,7908 (19)
Ba(1)-O(5)	2,933 (4)	Ba(1)-O(1S)	2,835 (3)
Ba(1)-N(1)	2,959 (4)	Ba(1)-N(5)	2,889 (3)
Ba(1)-N(2)	2,959 (4)	Ba(1)-N(1)	2,961 (3)
Ba(1)-O(6)	3,004 (4)	Ba(1)-N(4)	2,985 (2)
Ba(1)-N(3)	3,007 (4)	Ba(1)-N(2)	3,084 (3)
Ba(1)-N(4)	3,027 (4)	Ba(1)-N(3)	3,086 (3)
O(4)-Ba(1)-O(3)	59,40 (9)	O(1)-Ba(1)-O(4)	116,68 (7)
O(4)-Ba(1)-O(2)	146,87 (12)	O(1)-Ba(1)-O(2)	58,66 (8)
O(3)-Ba(1)-O(2)	112,73 (10)	O(4)-Ba(1)-O(2)	136,28 (7)
O(4)-Ba(1)-O(1)	119,29 (11)	O(1)-Ba(1)-O(3)	155,61 (9)
O(3)-Ba(1)-O(1)	163,36 (11)	O(4)-Ba(1)-O(3)	59,22 (6)
O(2)-Ba(1)-O(1)	58,17 (11)	O(2)-Ba(1)-O(3)	106,06 (6)
O(4)-Ba(1)-O(5)	80,98 (11)	O(1)-Ba(1)-O(1S)	140,53 (9)
O(3)-Ba(1)-O(5)	116,63 (10)	O(4)-Ba(1)-O(1S)	75,30 (7)
O(2)-Ba(1)-O(5)	125,53 (10)	N(2)-Ba(1)-N(3)	62,11 (6)
O(1)-Ba(1)-O(5)	78,05 (10)	O(2)-Ba(1)-O(1S)	139,08 (7)
O(4)-Ba(1)-N(1)	137,40 (12)	O(3)-Ba(1)-O(1S)	63,74 (6)
O(3)-Ba(1)-N(1)	103,04 (11)	O(1)-Ba(1)-N(5)	75,41 (11)
O(2)-Ba(1)-N(1)	74,45 (11)	O(4)-Ba(1)-N(5)	92,66 (8)
O(1)-Ba(1)-N(1)	88,28 (12)	O(2)-Ba(1)-N(5)	122,85 (9)
O(5)-Ba(1)-N(1)	73,45 (11)	O(3)-Ba(1)-N(5)	127,12 (9)
O(4)-Ba(1)-N(2)	68,61 (11)	O(1S)-Ba(1)-N(5)	66,25 (9)
O(3)-Ba(1)-N(2)	72,82 (10)	O(1)-Ba(1)-N(1)	77,89 (9)
O(2)-Ba(1)-N(2)	78,31 (10)	O(4)-Ba(1)-N(1)	150,98 (7)
O(1)-Ba(1)-N(2)	91,11 (11)	O(2)-Ba(1)-N(1)	72,61 (7)
O(5)-Ba(1)-N(2)	137,30 (11)	O(3)-Ba(1)-N(1)	117,77 (6)
N(1)-Ba(1)-N(2)	148,21 (11)	O(1S)-Ba(1)-N(1)	78,18 (7)
O(4)-Ba(1)-O(6)	68,15 (12)	N(5)-Ba(1)-N(1)	65,67 (8)
O(3)-Ba(1)-O(6)	73,07 (10)	O(1)-Ba(1)-N(4)	116,01 (7)
O(2)-Ba(1)-O(6)	143,86 (12)	O(4)-Ba(1)-N(4)	120,31 (7)
O(1)-Ba(1)-O(6)	122,89 (11)	O(2)-Ba(1)-N(4)	60,76 (7)
O(5)-Ba(1)-O(6)	45,70 (10)	O(3)-Ba(1)-N(4)	61,16 (6)
N(1)-Ba(1)-O(6)	69,58 (12)	O(1S)-Ba(1)-N(4)	81,60 (7)
N(2)-Ba(1)-O(6)	134,28 (11)	N(5)-Ba(1)-N(4)	126,22 (8)

O(4)-Ba(1)-N(3)	59,04 (10)	N(1)-Ba(1)-N(4)	66,33 (7)
O(3)-Ba(1)-N(3)	113,85 (10)	O(1)-Ba(1)-N(2)	85,67 (9)
O(2)-Ba(1)-N(3)	105,40 (11)	O(4)-Ba(1)-N(2)	66,34 (7)
O(1)-Ba(1)-N(3)	60,55 (11)	O(2)-Ba(1)-N(2)	69,94 (7)
O(5)-Ba(1)-N(3)	74,35 (11)	O(3)-Ba(1)-N(2)	70,59 (6)
N(1)-Ba(1)-N(3)	138,96 (10)	O(1S)-Ba(1)-N(2)	130,89 (6)
N(2)-Ba(1)-N(3)	64,57 (10)	N(5)-Ba(1)-N(2)	141,64 (8)
O(6)-Ba(1)-N(3)	103,88 (12)	N(1)-Ba(1)-N(2)	142,39 (7)
O(4)-Ba(1)-N(4)	119,34 (10)	N(4)-Ba(1)-N(2)	92,03 (7)
O(3)-Ba(1)-N(4)	60,63 (10)	O(1)-Ba(1)-N(3)	59,35 (7)
O(2)-Ba(1)-N(4)	58,03 (11)	O(4)-Ba(1)-N(3)	57,33 (7)
O(1)-Ba(1)-N(4)	115,25 (11)	O(2)-Ba(1)-N(3)	101,43 (7)
O(5)-Ba(1)-N(4)	135,80 (11)	O(3)-Ba(1)-N(3)	111,14 (6)
N(1)-Ba(1)-N(4)	65,53 (11)	O(1S)-Ba(1)-N(3)	119,36 (7)
N(2)-Ba(1)-N(4)	86,26 (11)	N(5)-Ba(1)-N(3)	79,55 (8)
O(6)-Ba(1)-N(4)	102,41 (12)	N(1)-Ba(1)-N(3)	130,50 (7)
N(3)-Ba(1)-N(4)	149,71 (11)	N(4)-Ba(1)-N(3)	153,37 (7)

La conformación *anti* encontrada para L^2 en los derivados [2.1.1] y [2.1.2], en principio intermedios en la síntesis de los macrobiciclos L^9 y L^{10} , es, cuando menos, sorprendente e inesperada por cuanto si fuese ésta la conformación presente en el intermedio en el medio de reacción sería de esperar que se obtuviesen productos poliméricos y no los macrobiciclos [1+1], como ocurre en realidad. Así pues, la cuestión que se plantea es determinar la estructura de todos estos intermedios en disolución ya que la reacción de macrobicyclación se realiza en este medio y no en estado sólido. El estudio estructural de estos intermedios en disolución se llevó a cabo mediante espectroscopía de rmn de protón a diferentes temperaturas (228-348 K). En las **tablas IV.31** y **IV.32** se asignan los espectros registrados a temperatura ambiente. La señal correspondiente a los protones de los grupos amina aparece entre 4,29 y 4,69 ppm desplazadas a campo alto respecto de su posición en los ligandos libres. La región entre 2,50 y 4,00 ppm, en donde aparecen los protones del $-CH_2$ bencílico y los debidos a las cadenas etilénicas del coronando, suele mostrarse bastante más complicada que en los espectros de los ligandos libres lo que ha dificultado su asignación.

Tabla IV.31. Asignación de las señales de $\text{rnm } ^1\text{H}$ en CD_3CN para L^1 y sus complejos de bario(II).

Código	NH ₂	H ₁₁	H ₉	H ₁₀	H ₈	H ₅	H ₃	H ₆	H ₂	H ₁	H ₄
L^1 ^[a]	4,99 (s,a; 4H)	6,62 (d; 2H)	6,57 (t; 2H)	7,04 (t; 2H)	6,96 (d; 2H)	←2,62 (m; 8H)→	←	←	←3,51 (m; 16H)→	←	←
[1.1.1] ^[b]	4,36 (s,a; 4H)	7,07 (d; 2H)	6,96 (t; 2H)	7,31 (t; 2H)	7,18 (d; 2H)	←2,70 (m; 8H)→	←	←	←3,59 (m; 16H)→	←	←
[1.1.2] ^[c]	4,55 (s,a; 4H)	7,07 (d; 2H)	6,91 (t; 2H)	7,28 (t; 2H)	7,16 (d; 2H)	←2,72 (m; 8H)→	←	←	←3,62 (m; 16H)→	←	←

Abreviaturas: s: singlete; d: doblete; t: triplete; dd: doble doblete; a: ancha.

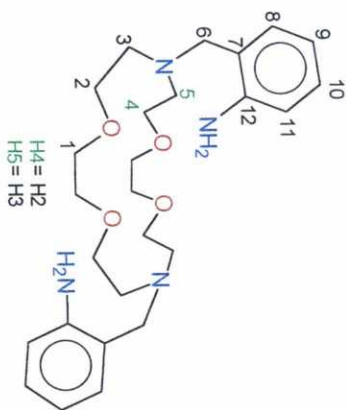
^[a] Condiciones: T= 293 K, 500 MHz, asignación realizada a partir de experimentos 2D H,H COSY, HMQC y HMBC. $J_{11,10}$ = 7,08 Hz; $J_{9,10}$ = $J_{9,8}$ = 7,48 Hz; $J_{10,11}$ = $J_{10,9}$ = 7,35 Hz, se incluyen señales de desplazamientos de los protones del coronando sin asignar expresados como multipletes.

^[b] Condiciones: T= 293 K, 500 MHz, asignación realizada a partir de experimentos 2D H,H COSY, HMQC y HMBC. $J_{11,10}$ = 7,08 Hz; $J_{9,10}$ = $J_{9,8}$ = 7,48 Hz; $J_{10,11}$ = $J_{10,9}$ = 7,35 Hz, se incluyen señales de desplazamientos de los protones del coronando sin asignar expresados como multipletes.

^[c] Condiciones: T= 293 K, 200 MHz. $J_{11,10}$ = 7,33 Hz; $J_{10,11}$ = $J_{10,9}$ = 7,32 Hz; $J_{9,10}$ = $J_{9,8}$ = 7,33 Hz; $J_{8,9}$ = 7,81 Hz, se incluyen señales de desplazamientos de los protones del coronando sin asignar expresados como multipletes.

Tabla IV.32. Asignación de las señales de rnm ^1H en CD_3CN para L^2 y sus complejos de bario(II).

Código	NH_2	H_{10}	H_{11}	H_9	H_8	H_3	H_6	H_2	H_1
$\text{L}^{2[\text{a}]}$	4,97 (s; 4H)	7,02 (t; 2H)	← 6,57 (m; 4H) →	6,96 (d; 2H)	2,64 (t; 8H)	3,54 (s; 4H)	3,54 (t; 8H)	3,49 (s; 4H)	
$[\text{2.1.1}]^{[\text{b}]}$	4,29 (s; 4H)	7,29 (t; 2H)	7,04 (d; 2H)	6,94 (t; 2H)	7,20 (d; 2H)	2,84-2,67 (a; 4H)	← 3,57 (m; 4H) →	3,70 (s; 8H)	
$[\text{2.1.2}]^{[\text{c}]}$	4,69 (s; 4H)	7,05 (t; 2H)*	← 7,29 (d; 4H) →	*	2,97 (t; 8H)	3,89 (s; 4H)	3,77 (t; 8H)	3,28-3,10 (m; 8H)	



Abreviaturas: s: singlete; d: doblete; t: triplete; a: ancha.

(*) Señales solapadas.

[a] Condiciones: T= 293 K, 500 MHz, asignación realizada a partir de experimentos 2D H_3H COSY, HMQC y HMBC. $J_{2,3} = J_{3,2} = 5,33$ Hz; $J_{8,9} = J_{9,8} = 7,07$ Hz; Se incluyen señales de desplazamientos de protones aromáticos sin asignar expresados como multipletes.

[b] Condiciones: T= 293 K, 200 MHz, $J_{11,10} = 7,32$ Hz; $J_{9,8} = J_{9,10} = 7,33$ Hz; $J_{10,9} = J_{10,11} = 7,33$ Hz; $J_{8,9} = 7,33$ Hz. Se incluyen señales de desplazamientos de protones H_4 y H_2 sin asignar expresados como multiplete.

[c] Condiciones: T= 293 K, 200 MHz. Se incluyen señales de desplazamientos de protones aromáticos y del coronando sin asignar expresados como multipletes.

A 348 K, los espectros de los complejos derivados de L^2 muestran solamente cuatro señales correspondientes a los protones alifáticos, de acuerdo con la simetría efectiva C_2 del sistema en disolución: H1 y H6 aparecen como singletes, mientras que H2 y H3 aparecen como tripletes (ver **tabla IV.32** para asignación protónica). Las señales de estos protones se encuentran desplazadas a campo bajo 0,08-0,25 ppm con respecto a su posición en el ligando libre L^2 , mientras que la señal correspondiente a los protones amina primaria se desplaza a campo alto (0,68 ppm para la sal de perclorato y 0,28 ppm para el isotiocianato-complejo) como consecuencia de la coordinación de los grupos amino al bario(II). A medida que la temperatura disminuye, las señales correspondientes a los protones H1, H2, H3 y H6 se ensanchan gradualmente como resultado del proceso de intercambio conformacional intramolecular $\delta \leftrightarrow \lambda$ presente en los anillos quelato de cinco miembros,^[222] tal y como sucedía en los complejos de plomo(II) con L^2 . Así, a 288 K, las señales de los protones H3 [H3(axial) y H3(ecuatorial)] aparecen como dos picos anchos en ambos complejos. Como resultado de la presencia del proceso de interconversión intramolecular $\delta \leftrightarrow \lambda$ para el anillo quelato $\overline{N-CH_2-CH_2-O-Ba}$. A partir de la temperatura de coalescencia (304 K) de las señales de los protones diasterotópicos H3(axial) y H3(ecuatorial), se puede estimar una energía de activación de $\Delta G^\ddagger = 66 \pm 5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ en ambos complejos para este proceso dinámico intramolecular a través de la ecuación (1) (pág. 205) ya utilizada en el estudio realizado anteriormente para los complejos de plomo(II) con L^2 . El ensanchamiento de las señales correspondientes a los protones H1, H2 y H6 por debajo de los 348 K puede deberse a procesos de interconversión intramolecular similares, pero el solapamiento estas señales con señales de otros protones impide determinar la energía de activación para estos procesos.

²²² O. Schlager, K. Wieghardt, H. Grondey, A. Rufinska, B. Nuber, *Inorg. Chem.*, **34**, 6440 (1995).

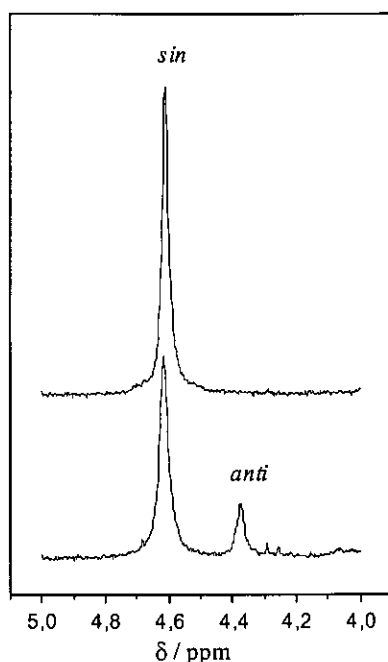
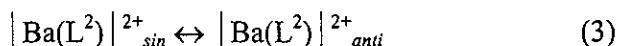


Figura IV.32. Señales de ${}^1\text{H}$ de $\text{Ba}(\text{L}^1)(\text{SCN})_2$ [1.1.1] (arriba) y $\text{Ba}(\text{L}^2)(\text{SCN})_2$ [2.1.1] (abajo).

A medida que la temperatura disminuye la señal correspondiente a los protones amina también se ensancha progresivamente en ambos complejos hasta finalmente separarse claramente en dos señales, indicando la presencia de dos conformeros diferentes en la disolución de acetonitrilo (**figura IV.32**). Este comportamiento no se observa en el caso de los complejos de bario(II) con L^1 , [1.1.1] y [1.1.2], para los que a 228 K sólo se observa una señal debida a los protones amina a 4,42 ppm y 4,61 ppm respectivamente. Este hecho puede interpretarse de la siguiente manera: el menor tamaño del coronando presente en la estructura de L^1 induce una conformación *sin* en sus complejos de bario(II) debido a que este catión es demasiado grande para alojarse en el interior de la cavidad, tal y como se aprecia en las estructuras de rayos X de ambos complejos. Sin embargo, el bario(II) sí es capaz de alojarse en el

interior del fragmento coronando del receptor L^2 dando lugar a la existencia de un equilibrio entre los conformeros *sin* y *anti* en disolución:



La constante de equilibrio correspondiente a este proceso se puede escribir como:

$$K_{\text{eq}} = \frac{[|\text{Ba}(L^2)|_{\text{anti}}^{2+}]}{[|\text{Ba}(L^2)|_{\text{sin}}^{2+}]} = \frac{x_{\text{anti}}}{x_{\text{sin}}} \quad (4)$$

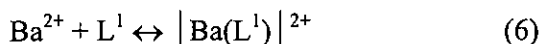
donde x_{anti} y x_{sin} son las fracciones molares de las especies *anti* y *sin*, respectivamente. La entalpía de reacción y la entropía de reacción para el equilibrio se pueden obtener a partir de la dependencia de la temperatura que posee K_{eq} a través de la expresión (5):

$$\ln K_{\text{eq}} = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (5)$$

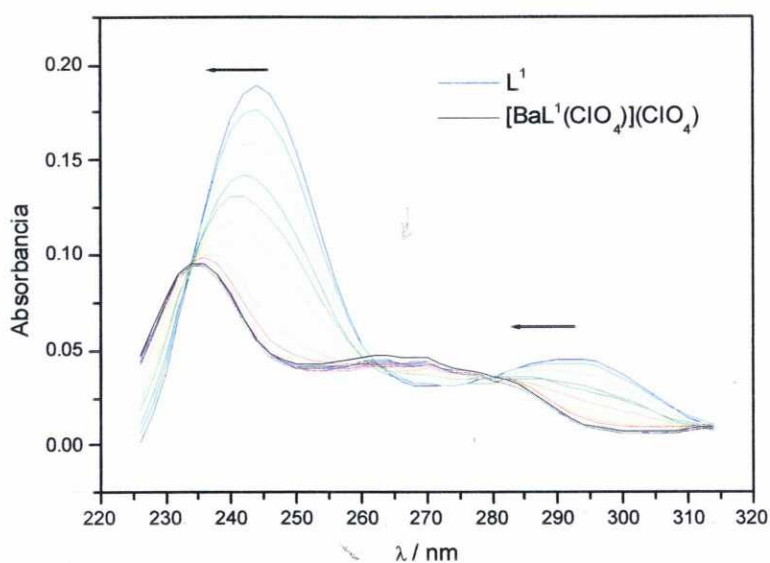
Para obtener los parámetros termodinámicos del equilibrio, por lo tanto, es necesario relacionar los espectros medidos con la constante de equilibrio. Las dos señales para los protones amino observadas en el espectro del perclorato-complejo [2.1.1] aparecen a 4,37 y 4,33 ppm, mientras que para el isotiocianato-complejo aparecen a 4,62 y 4,37 ppm a 228 K. Por comparación con los espectros de los complejos análogos con el macrociclo L^1 , compuestos [1.1.1] y [1.1.2], en los que sólo se espera que esté presente el isómero *sin*, hemos asignado las señales a campo bajo como las correspondientes al isómero *sin* en los complejos derivados de L^2 . La constante de equilibrio K_{eq} se obtuvo a partir de las integrales de las señales de los grupos amino a diferentes temperaturas en el intervalo de trabajo 228-268 K para cada uno de los complejos. La relación entre la intensidad de los picos correspondientes a las especies *sin* y *anti* resultó ser constante dentro del error experimental en todo el intervalo de temperaturas de estudio, lo que indica que $\Delta S^\circ \approx 0$ para el proceso de interconversión descrito en el equilibrio (2). A partir de los datos de rnm de protón hemos obtenido $K_{\text{eq}} = 0,34$ (1) para el perclorato-complejo de

bario(II) con L^2 y $K_{eq} = 0,18$ (2) para el isotiocianato-complejo. Estos resultados indican que para ambas especies el isómero predominante en disolución, a cualquier temperatura, es el *sin*. Estudios preliminares de mecánica cuántica apoyan esta afirmación encontrando que la conformación *sin* es la más estable en disolución para los cuatro derivados estudiados.

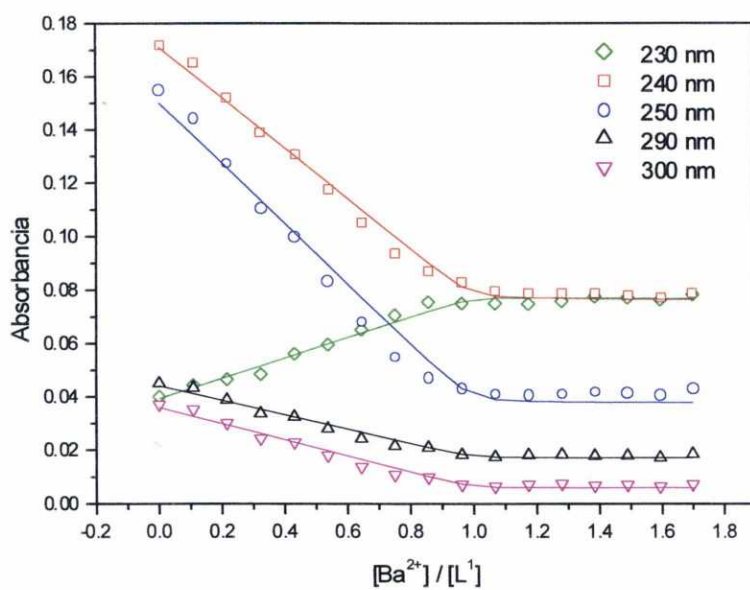
A fin de completar la caracterización de estos supuestos intermedios en disolución, se procedió a determinar sus *constantes de estabilidad* mediante valoraciones espectrofotométricas. Los espectros de UV-Visible de los ligandos L^1 y L^2 se registraron de una disolución en acetonitrilo, observándose que presentaban dos bandas de absorción correspondientes a las bandas E_2 y B de los anillos aromáticos a 244 y 292 nm para L^1 y 236 y 288 nm para L^2 . Tras la coordinación al bario(II), ambas absorciones presentan un desplazamiento hipsocrómico (**figura IV.33**) debido a la coordinación de los grupos amina, por lo que se puede realizar un seguimiento de la formación de los complejos en disolución mediante esta técnica. Las valoraciones espectrofotométricas de L^1 y L^2 ($1,5 \cdot 10^{-5}$ M) con $Ba(ClO_4)_2 \cdot 3H_2O$ o $Ba(SCN)_2 \cdot 3H_2O$ se realizaron en acetonitrilo con un intervalo de relación molar Ba(II):L (0:2,7). Para todos los complejos, la representación de los datos obtenidos muestra un único punto de inflexión cuando la relación molar Ba(II):L es próxima a 1:1, indicando la presencia de una única especie en disolución. Se aplicó un análisis de factores a los datos que confirmó el número de especies presentes. Las valoraciones con L^1 pudieron ser ajustadas satisfactoriamente de acuerdo con el equilibrio (6) y los valores obtenidos para las constantes de estabilidad en acetonitrilo fueron, $\log \beta[Ba(L^1)] = 7,9 \pm 0,6$ para el perclorato-complejo y $\log \beta[Ba(L^1)] = 8,5 \pm 0,9$ para el isotiocianato-complejo.



Estos valores nos permiten afirmar que la naturaleza del contraión (perclorato o tiocianato) no afecta en gran medida a la estabilidad de los complejos.



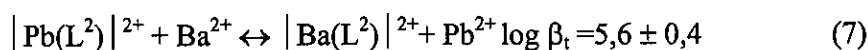
(a)



(b)

Figura IV.33. (a) Valoración espectrofotométrica del receptor L^1 con $Ba(ClO_4)_2 \cdot 3H_2O$ en la que se observa el desplazamiento de las bandas a medida que se forma el complejo; (b) resultado del ajuste del algoritmo de mínimos cuadrados no-lineal para el equilibrio (6).

Para los complejos derivados de la diamina L^2 , los valores de $\log \beta$ resultaron ser demasiado elevados como para ser calculados mediante métodos directos por lo que fueron determinados en el caso del perclorato complejo [2.1.1] mediante una valoración competitiva a partir de una disolución 10^{-5} M del perclorato-complejo de plomo(II) con L^2 , compuesto [2.3.1] descrito en el apartado IV.1, con $Ba(ClO_4)_2 \cdot 3H_2O$ con un intervalo de relación molar $Ba(II):L$ (0:3). La valoración se ajustó satisfactoriamente de acuerdo con el equilibrio (7). Haciendo uso del equilibrio (8) (sección III.5.1) el valor de la constante de estabilidad global calculada para el complejo [2.1.1] fue de $\log \beta[Ba(L^2)] = 13,6 \pm 0,9$.



$$\log \beta[Ba(L^2)] = \log \beta_t + \log \beta[Pb(L^2)]$$

la desviación estándar de la constante de estabilidad global de $Ba(L^2)(ClO_4)_2$ se determinó a partir de los valores de desviación estándar de las constantes de estabilidad global de $Pb(L^2)(ClO_4)_2$ y transmetalación y tal como se hizo anteriormente haciendo uso de la expresión:

$$\sigma_{\beta[Ba(L^2)]} = \sqrt{(\sigma_{\beta_t})^2 + (\sigma_{\beta[Pb(L^2)]})^2}$$

Para el tiocianato complejo derivado de L^2 el valor de $\log \beta$ es mayor al que puede ser estimado mediante la técnica espectrofotométrica a una concentración de 10^{-5} M, si bien podemos decir que, al igual que sucede en su análogo con perclorato, su valor es mayor que el observado en los derivados de la L^1 . Estos resultados nos indican que los complejos de bario(II) derivados de L^2 en acetonitrilo son más estables que los complejos derivados de L^1 , lo

que probablemente se deba a: **i)** la presencia de un mayor número de dadores en la estructura de L^2 con respecto a L^1 , y **ii)** a un mejor ajuste entre el tamaño del ion bario(II) y la cavidad macrocíclica de L^2 , tal y como se observa en las estructuras cristalinas descritas con anterioridad.

Del estudio que hemos llevado a cabo con los compuestos [1.1.1], [1.1.2], [2.1.1] y [2.1.2], intermedios en la reacción de formación de los macrobiciclos L^7 , L^8 , L^9 y L^{10} , podemos afirmar que cuando está presente el catión bario(II) la diamina L^1 va a adoptar, tanto en estado sólido como en disolución, la conformación *sin* necesaria para que la condensación de sus grupos amino con los grupos C=O del correspondiente dialdehído conduzca a los macrobiciclos base de Schiff esperados. También para la diamina L^2 , en presencia del bario(II) en disolución la conformación *sin* es la mayoritaria permitiendo al bario(II) actuar también como un agente *template* efectivo en la preparación de los macrobiciclos laterales L^9 y L^{10} , aunque está presente una pequeña proporción del conformero *anti*, que finalmente es el que se encuentra en estado sólido.

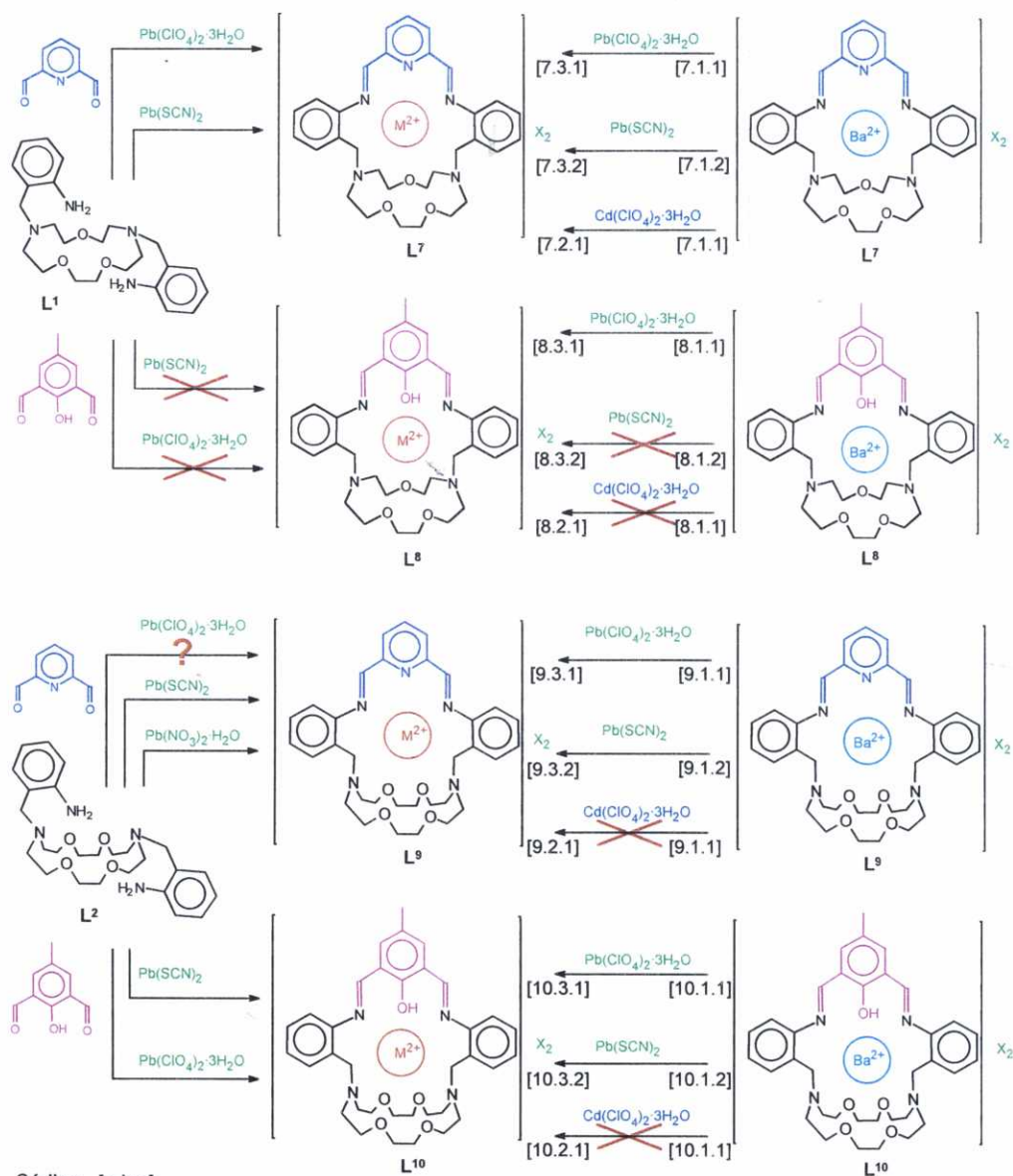
IV.3.2. Complejos de Plomo(II) y Cadmio(II)

De acuerdo con lo discutido en la sección anterior, los macrobiciclos laterales diimínicos L^7 , L^8 , L^9 y L^{10} no se pueden obtener por síntesis directa a partir de los precursores orgánicos de los que derivan, siendo necesario recurrir al método *template*. Hemos probado que el ion Ba(II) es un buen agente *template* en todos los casos, si bien actúa como tal de forma permanente, esto es, permaneciendo coordinado al correspondiente macrobiciclo formado. Es por ello que a la hora de preparar los correspondientes complejos de plomo(II) y/o cadmio(II) con estos receptores

no se puede recurrir a una simple reacción de complejación entre la sal metálica y el macrobicyclo deseado, siendo necesario recurrir a rutas sintéticas alternativas. Se han ensayado dos rutas sintéticas diferentes:

- i) *Transmetalación* a partir del correspondiente complejo de bario(II), y
- ii) *Síntesis en un solo paso*, que implica la formación del macrobicyclo, a partir de los precursores orgánicos que lo forman, en presencia de la correspondiente sal metálica (de plomo o cadmio). Esta ruta sintética es, en realidad, una síntesis *template* y el ensayo de la misma nos ha servido también para evaluar el potencial *template* de los iones plomo(II) y cadmio(II) en la formación de los macrobicyclos L^7 , L^8 , L^9 y L^{10} .

En el **esquema IV.7** se muestra, comparativamente, la viabilidad de ambas rutas en la preparación de los derivados de plomo(II) y cadmio(II) deseados.



Código [a.b.c]

a: Ligando (7) L^7
 (8) L^8
 (9) L^9
 (10) L^{10}

b: Metal (1) Ba
 (2) Cd
 (3) Pb

c: Contraión (1) ClO_4^-
 (2) SCN^-

Esquema IV.7. Estrategia de síntesis seguida en la preparación de cada uno de los complejos de Pb(II) y Cd(II) con los macrobiciclos L^7 a L^{10} .

Con respecto a la preparación de los **complejos de plomo(II)**, podemos afirmar que la transmetalación a partir del correspondiente derivado de bario es una ruta efectiva en todos los casos e independientemente del contraión presente en el medio de reacción, perclorato o tiocianato, salvo en la preparación del compuesto [8.3.2] derivado de L^8 que no se ha podido preparar por ninguna de las dos rutas ensayadas en las condiciones de trabajo. En la **tabla IV.33** se indican los rendimientos obtenidos en las reacciones de transmetalación.

Tabla IV.33. Rendimientos de las reacciones de transmetalación de los complejos de plomo(II) con los macrobiciclos L^7 a L^{10} .

Código	Compuesto	Rendimiento(%)
[7.3.1]	$Pb(L^7)(ClO_4)_2 \cdot EtOH$	57
[7.3.2]	$Pb(L^7)(SCN)_2 \cdot EtOH$	47
[8.3.1]	$Pb(L^8)(ClO_4)_2 \cdot 0,5H_2O$	66
[9.3.1]	$Pb(L^9)(ClO_4)_2$	83
[10.3.1]	$Pb(L^{10})(ClO_4)_2 \cdot H_2O$	35
[10.3.2]	$Pb(L^{10})(SCN)_2 \cdot H_2O$	62

La ruta *template*, por el contrario, no resulta efectiva en todos los casos. Sí lo es en la preparación de los derivados de L^7 y L^{10} (tanto perclorato como tiocianato), que se obtienen en rendimientos del 70% (compuesto [7.3.1]), 75% (compuesto [7.3.2]), 31% (compuesto [10.3.1]) y 55% (compuesto [10.3.2]). Los espectros de infrarrojo de estos compuestos, en los que no se observan bandas debidas a grupos amina y /o aldehido pero está presente la correspondiente a la tensión $\nu(C=N)$ imínico confirman este hecho, asimismo, los espectros de masas-FAB, en los que se observan picos debidos a las entidades $[Pb(L^n)]^+$ y $[Pb(L^n)(X)]^+$, siendo X perclorato o tiocianato, también lo confirma. Sin embargo, los compuestos [8.3.1] y [8.3.2], que contienen el macrobicyclo L^8 , en ningún caso se pueden obtener por esta ruta, lo que pone

de manifiesto que el ion plomo(II) no es un agente *template* efectivo en la formación de L^8 ; los espectros de infrarrojo de los compuestos obtenidos en los diferentes ensayos realizados muestran sistemáticamente bandas debidas a grupos amina y/o carbonilo además de la debida al imino y sus espectros de masas-FAB presentan también picos de considerable intensidad debidos a los fragmentos $[L^1+H]^+$ y $[Pb(L^1)]^+$.

Un caso interesante es el de los derivados de L^9 . La efectividad *template* del plomo queda clara en la formación del macrobicyclo L^9 cuando el contraión de la sal metálica presente en el medio de reacción es el tiocianato, obteniéndose el compuesto [9.3.2] en rendimiento del 59%, pero cuando el contraión es perclorato la efectividad *template* del plomo ya no es tan clara y, si bien el estudio de rnmn de protón de los compuestos obtenidos en los diferentes ensayos realizados confirma la formación del macrobicyclo, en todos ellos se apreció la existencia de una pequeña proporción de impurezas del complejo de plomo con la diamina precursora L^2 .

Es obvio que si lo que se pretende es únicamente la preparación de los complejos de plomo(II) con estos macrobicyclos el método *template* (en un solo paso), siempre que se pueda seguir, resulta más sencillo, rápido y, en la mayoría de los casos, con un mejor rendimiento global que la transmetalación a partir del derivado de bario.

De los cuatro potenciales **complejos de cadmio** con estos macrobicyclos, únicamente se ha podido aislar el derivado de L^7 , de fórmula $[Cd(L^7)](ClO_4)_2$ (compuesto [7.2.1]), que se preparó por transmetalación a partir del correspondiente complejo de bario (rdto.: 55%). Todos los intentos para preparar este compuesto por la ruta ii resultaron infructuosos; el análisis elemental de los productos obtenidos en los diferentes ensayos confirma que la composición de los productos aislados no se ajusta a las fórmulas esperadas y los espectros de ir presentan bandas de tensión correspondientes a grupos carbonilo, amino e imino, lo que induce a pensar que los productos obtenidos están constituidos por polímeros lineales. Cuando anteriormente hemos

analizado los factores que afectan al comportamiento como agente *template* de un catión metálico en la síntesis de este tipo de macrobiciclos laterales base de Schiff, vimos que el primer factor que determina su efectividad es su capacidad para orientar en *sin* los brazos que contienen a los grupos anilina que van a condensar con el dialdehído. Probablemente, el pequeño tamaño del Cd(II), que le obliga situarse dentro del plano de la cavidad del coronando, induzca una conformación *anti* en la diamina precursora, que prima la obtención de polímeros lineales en lugar del macrobiciclo deseado.

Los derivados de cadmio con los otros tres macrobiciclos, L⁸, L⁹ y L¹⁰, no se pudieron preparar por ninguna de las dos rutas. En concreto, los espectros de rmn de protón de los productos obtenidos en las sucesivas reacciones de transmetalación con perclorato de cadmio(II) a partir de Ba(L⁹)(ClO₄)₂ confirman que se produce la ruptura del macrobiciclo L⁹ y que el producto final aislado depende del tiempo de reacción. El espectro realizado al producto obtenido tras 24 horas de reacción presenta señales del complejo Ba(L⁹)(ClO₄)₂ solapadas con las del complejo Cd(L²)(ClO₄)₂, mientras que el espectro realizado al producto obtenido tras una semana de reacción sólo presenta señales correspondientes al complejo de Cd(II) con L². Los cambios de color observados durante la reacción hacen suponer que el bario(II) es desplazado por el Cd(II) del interior de la cavidad macrocíclica de L⁹ pero, una vez intercambiado el metal, el sistema evoluciona hacia el complejo más estable, Cd(L²)(ClO₄)₂, mediante la ruptura de los grupos imínicos del macrobiciclo L⁹.

IV.3.2.a. Caracterización estructural de los complejos de plomo(II)

En general los espectros ir, rmn y masas de cada producto son esencialmente iguales, independientemente al método usado para su obtención. Los *espectros de masas FAB* de todos los complejos de plomo(II), (tabla IV.34) se observan las señales correspondientes a los

fragmentos $[\text{Pb}(\text{L}^n)(\text{X})]^+$ y $[\text{Pb}(\text{L}^n)]^+$. En los espectros de los complejos preparados por transmetalación, en ningún caso se observan picos que correspondan a las unidades $\text{Ba}(\text{L}^7)$ o $\text{Ba}(\text{L}^9)$, confirmando que la transmetalación tuvo lugar y la estructura de los correspondientes macrobiciclos se mantiene intacta en los nuevos complejos de plomo.

Tabla IV.34. Principales picos de los espectros de masas de los complejos de plomo(II) con los macrobiciclos L^7 a L^{10} . (Matriz: NOBA).

Código	Complejo	$[\text{Pb}(\text{L}^n)(\text{X})]^+$	$[\text{Pb}(\text{L}^n)]^+$	$[\text{L}^n+\text{H}]^+$
[7.3.1]	$\text{Pb}(\text{L}^7)(\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{EtOH}$	834	735	528
[7.3.2]	$\text{Pb}(\text{L}^7)(\text{SCN})_2 \cdot \text{EtOH}$	793	735	528
[8.3.1]	$\text{Pb}(\text{L}^8)(\text{ClO}_4)_2 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$	863	-	557
[9.3.1]	$\text{Pb}(\text{L}^9)(\text{ClO}_4)_2$	878	779	572
[9.3.2]	$\text{Pb}(\text{L}^9)(\text{SCN})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	837	779	572
[10.3.1]	$\text{Pb}(\text{L}^{10})(\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	907	807	601
[10.3.2]	$\text{Pb}(\text{L}^{10})(\text{SCN})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	866	807	601

a) Caracterización en Estado Sólido

Por lenta difusión de éter etílico sobre una disolución del correspondiente complejo [7.3.1], [7.3.2], [8.3.1], [9.3.1] o [10.3.1] en acetonitrilo se obtuvieron, respectivamente, monocristales de fórmulas $[\text{Pb}(\text{L}^7)(\text{ClO}_4)](\text{ClO}_4) \cdot \text{CH}_3\text{CN}$, $[\text{Pb}(\text{L}^7)(\text{NCS})](\text{SCN}) \cdot 0,5\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$, $[\text{Pb}(\text{L}^8)(\text{ClO}_4)](\text{ClO}_4) \cdot \text{CH}_3\text{CN}$, $[\text{Pb}(\text{L}^9)(\text{ClO}_4)](\text{ClO}_4) \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ y $[\text{Pb}(\text{L}^{10})](\text{ClO}_4)_2$ aptos para su estudio por *difracción de rayos X*.

Los **cristales del compuesto [7.3.1]** contienen el catión complejo $[\text{Pb}(\text{L}^7)(\text{ClO}_4)]^+$, un grupo perclorato iónico y una molécula de acetonitrilo. En la estructura cristalina del catión complejo $[\text{Pb}(\text{L}^7)(\text{ClO}_4)]^+$, mostrada en la **figura IV.34**, se puede observar que el ion $\text{Pb}(\text{II})$ se sitúa en una posición muy

diferente a la del ion Ba(II) en el complejo análogo. En este caso, el Pb^{2+} se encuentra ligeramente desplazado del centro de la cavidad macrocíclica claramente enlazado seis de los ocho dadores disponibles en la estructura del ligando, esto es, uno de los nitrógenos imínicos, N(4), al N(5) de la piridina, un nitrógeno pivote del coronando, N(2) y los tres oxígenos de éste (O(1), O(2) y O(3)), completando su esfera de coordinación con un oxígeno de un grupo perclorato monodentado, O(10). Los nitrógenos imino N(3) y pivote N(1) parecen establecer sendas interacciones a larga distancia con el metal [Pb(1)-N(1): 2,857 Å; Pb(1)-N(3): 2,837 Å]. Considerando estas interacciones, el poliedro de coordinación del plomo se puede describir como un dodecaedro distorsionado piramidado en una de sus caras por el nitrógeno N(1) (figura IV.35) en el que los dadores O(3), O(10), O(1) y N(5) se encuentran formando un plano del mismo (desviación de la planaridad respecto del valor ideal 0,1642 Å) del cual el plomo se encuentra a 0,4664 Å; el plano basal de poliedro lo constituyen los dadores N(4), N(2) y O(2) y la distancia entre este plano y el anterior es de 2,557 Å. El nitrógeno N(3) se encuentra apicando el dodecaedro.

En la **tabla IV.35** se recogen las distancias y ángulos de enlace de la esfera de coordinación. Dos de las distancias Pb(1)-O(coronando) son prácticamente iguales [Pb(1)-O(1): 2,718 Å; Pb(1)-O(2): 2,719 Å] y ligeramente mayores que la tercera [Pb(1)-O(3): 2,670 Å]. Los tres valores caen en el intervalo observado para compuestos de plomo(II) con éteres corona.^[223] En cualquier caso, las dos primeras son ligeramente superiores a las presentes en el complejo de plomo(II) con la diamina L^1 descrito en la sección IV.1, mientras que la última es más pequeña. La distancia al nitrógeno imínico [Pb(1)-N(4): 2,740 Å] está también dentro del intervalo observado en otros complejos de plomo(II) con grupos imino,^[224, 225] mientras que la

²²³ R. D. Rogers, A. H. Bond, *Inorg. Chim. Acta*, **192**, 163 (1992).

²²⁴ D. E. Fenton, R. W. Mathews, M. McPartlin, B. P. Murphy, I. J. Scowen, P.A. Tasker, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 3421 (1996).

distancia Pb(1)-N(5) es ligeramente superior a otras distancias típicas Pb-N(piridina) observadas.^[226]

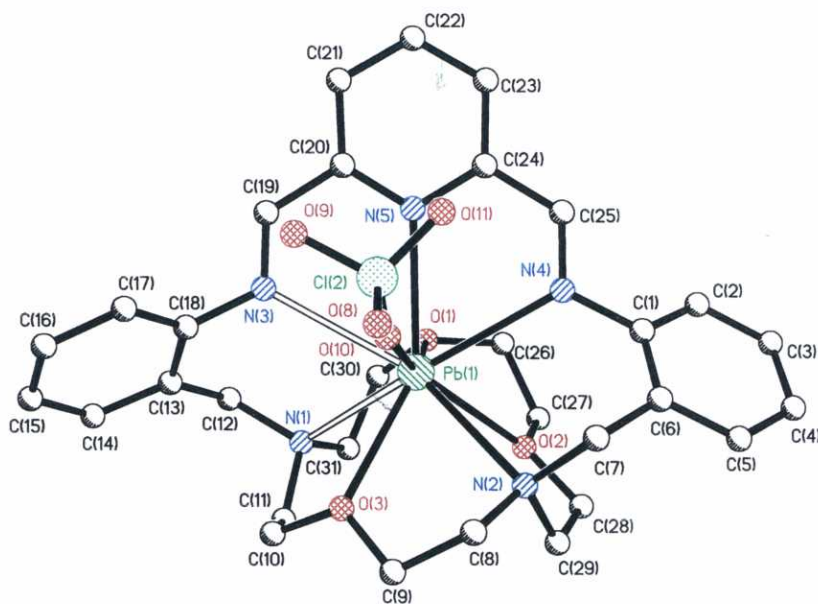


Figura IV.34. Estructura del catión $[\text{Pb}(\text{L}^7)(\text{ClO}_4)]^+$. (Para mayor claridad se omiten los átomos de hidrógeno).

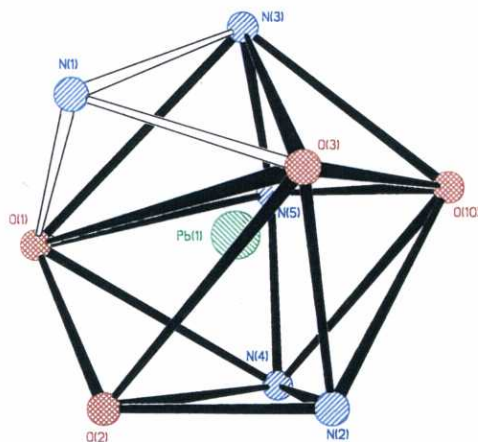


Figura IV.35. Poliedro de coordinación del plomo(II) en $[\text{Pb}(\text{L}^7)(\text{ClO}_4)]^+$.

²²⁵ M. G. B. Drew, O. W. Howarth, G. G. Morgan, J. Nelson, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 3149 (1994).

²²⁶ E.C. Constable, C. Sacht, G. Palo, D. A. Tocher, M. Truter, *J. Chem. Soc. Dalton. Trans.*, 1307 (1993).

Tabla IV.35. Distancias de enlace (en Å) y ángulos de enlace (en grados) seleccionados para el catión complejo $[\text{Pb}(\text{L}^7)(\text{ClO}_4)]^+$.

Pb(1)-O(3)	2,670 (6)	Pb(1)-N(5)	2,703 (6)
Pb(1)-O(10)	2,714 (8)	Pb(1)-O(1)	2,718 (6)
Pb(1)-O(2)	2,719 (6)	Pb(1)-N(4)	2,740 (6)
Pb(1)-N(2)	2,744 (6)		
O(3)-Pb(1)-N(5)	140,5 (2)	O(3)-Pb(1)-O(10)	74,4 (3)
N(5)-Pb(1)-O(10)	73,3 (2)	O(3)-Pb(1)-O(1)	124,6 (2)
N(5)-Pb(1)-O(1)	82,9 (2)	O(10)-Pb(1)-O(1)	155,6 (2)
O(2)-Pb(1)-O(3)	97,2 (2)	N(4)-Pb(1)-O(3)	137,6 (2)
O(10)-Pb(1)-O(2)	138,6 (3)	O(1)-Pb(1)-O(2)	60,1 (2)
O(3)-Pb(1)-N(4)	137,6 (2)	N(4)-Pb(1)-N(5)	61,0 (2)
O(10)-Pb(1)-N(4)	85,8 (3)	O(1)-Pb(1)-N(4)	87,1 (2)
O(2)-Pb(1)-N(4)	73,4 (2)	O(3)-Pb(1)-N(2)	65,1 (2)
N(5)-Pb(1)-N(2)	128,6 (2)	O(10)-Pb(1)-N(2)	79,2 (2)
O(1)-Pb(1)-N(2)	121,1 (2)	O(2)-Pb(1)-N(2)	61,0 (2)
N(4)-Pb(1)-N(2)	74,6 (2)		

Los planos que contienen a los anillos bencílicos se encuentran formando un ángulo de $87,2^\circ$. Al igual que en su análogo de bario, de nuevo observamos que los dos grupos imino no son perfectamente coplanares con el anillo de piridina como se desprende del valor de los ángulos diedros N(4)-C(24)-C(25)-N(3): $6,3^\circ$ y N(4)-C(20)-C(19)-N(5): $-3,8^\circ$. Esta pérdida de planaridad está relacionada con la estructura del ligando y las exigencias coordinativas del metal, ante las cuales el ligando orgánico se pliega aumentando la tensión de su estructura. Desde un punto de vista electrónico la situación más favorable será aquella en la que los dos grupos imino sean coplanares con el anillo aromático con el que están conjugados; la pérdida de conjugación originada por la pérdida de planaridad debe de ser compensada mediante el establecimiento de interacciones más fuertes con el metal. Asimismo, los ángulos de enlace de 120° esperados para los átomos de carbono del grupo imino, con hibridación sp^2 , se abren ligeramente [C(24)-C(25)-N(3): $121,9^\circ$ y C(20)-C(19)-N(5): $124,5^\circ$]. El plano que contiene

al anillo de piridina forma ángulos de $52,9^\circ$ con el plano del anillo bencílico enlazado al coronando a través del nitrógeno N(1) y de $49,7^\circ$ con el otro. Otro parámetro que denota la tensión de la estructura son los ángulos N(1)-C(12)-C(13) y N(2)-C(7)-C(6) ($117,0^\circ$ y $114,7^\circ$, respectivamente). La distancia existente entre los nitrógenos imino es de $4,856 \text{ \AA}$ y la existente entre los nitrógenos pivote es de $4,687 \text{ \AA}$. Ambos valores son inferiores en $0,147$ y $0,701 \text{ \AA}$, respectivamente, a los observados en el derivado de bario. La variación encontrada en la distancia entre los nitrógenos imino es consecuencia de la pérdida de planaridad entre el anillo de piridina y los grupos imino, mientras que en los nitrógenos pivote responde a una contracción del fragmento coronando para adecuarse a las exigencias de cada catión.

A la vista de los datos que hemos presentado, es evidente que la conformación del macrobicyclo es ligeramente diferente a la que presenta en el complejo de Ba(II) discutido en la sección anterior. Existen dos posibles explicaciones para este diferente comportamiento al coordinar a uno u otro metal. La primera de ellas está relacionada con el hecho de que el plomo(II) posea un tamaño menor que el bario(II); el receptor modifica su conformación para tratar de aproximar todos sus átomos dadores al ion metálico, pero la rigidez de la estructura aromática con los grupos imino conjugados, además de la presencia del ion perclorato coordinado, impide que la aproximación sea la adecuada para que todos los dadores coordinen de forma efectiva al plomo(II) y, por ello, el ion metálico se desplaza ligeramente hacia uno de los lados de la cavidad a fin de para conseguir una interacción más fuerte con los dadores de esa zona aún a costa de debilitar los enlaces con los dadores más alejados. De esta forma la estructura vendría impuesta por las exigencias estéricas del receptor y por la posición del plomo(II) que lleve a una situación más estable termodinámicamente. La segunda posibilidad es que la estructura venga impuesta por la presencia del par $6s^2$ estereoquímicamente activo del plomo(II). Esta segunda posibilidad viene apoyada por: i) el hecho de que en

el complejo de cadmio(II) $[\text{Cd}(\text{L}^7)](\text{ClO}_4)_2$, cuya estructura se describe más adelante, el metal, a pesar de su menor tamaño, esté prácticamente centrado en el interior de la cavidad macrobíciclica y coordinado a todos los dadores del macrobicyclo excepto a un nitrógeno pivote y, **ii**) el hecho de que las distancias plomo(II)-dador sean más cortas (unos 0,1 Å) que las distancias plomo(II)-dador en la dirección del supuesto par $6s^2$.

Los **crisales del compuesto [7.3.2]** contienen el catión complejo $[\text{Pb}(\text{L}^7)(\text{NCS})]^+$, un grupo tiocianato iónico y etanol. La estructura cristalina de $[\text{Pb}(\text{L}^7)(\text{NCS})]^+$, mostrada en la **figura IV.36**, es muy similar a la del $[\text{Pb}(\text{L}^7)(\text{ClO}_4)]^+$. En la **tabla IV.36** se recogen distancias y ángulos de enlace seleccionados para el complejo. De nuevo el plomo(II) se sitúa ligeramente desplazado hacia uno de los extremos de la cavidad del macrobicyclo encontrándose enlazado a seis de los ocho dadores presentes y completando su esfera de coordinación con un tiocianato coordinado a través de su átomo de nitrógeno, y nuevamente, el nitrógeno imino N(1) y el nitrógeno pivote N(4), establecen sendas interacciones a larga distancia con el metal [Pb(1)-N(1): 2,844 Å; Pb(1)-N(4): 2,912 Å]. Al igual que en el complejo anteriormente descrito, el resto de las distancias están en el intervalo característico para una situación límite de estructura hemidirigida derivada de la presencia del par $6s^2$ activo. Las distancias metal-átomo dador vuelven a ser las típicas para complejos con fragmentos similares recogidos en la bibliografía y difieren muy poco de las comentadas para el perclorato complejo, aunque son ligeramente superiores, destacando un aumento de 0,106 Å de una de las distancias Pb-O(coronando). El poliedro de coordinación, **figura IV.37**, se puede describir como un prisma trigonal distorsionado piramidado en las tres caras cuadrangulares. La cara superior del prisma está constituida por los dadores N(2), N(3) y N(1S), mientras que la inferior la forman los dadores N(1), N(4) y O(2). Los átomos O(3), O(1) y N(5) que piramidán las caras cuadrangulares y el plomo(II) se encuentran en un mismo plano cuya desviación respecto al valor ideal es de 0,0105 Å.

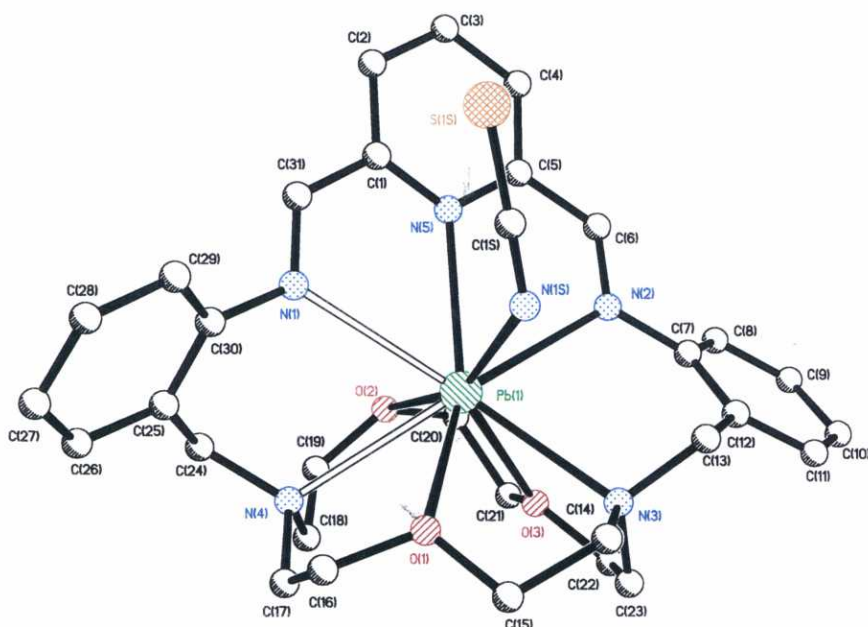


Figura IV.37. Estructura del catión $[\text{Pb}(\text{L}^7)(\text{NCS})]^+$. (Para mayor claridad se omiten los átomos de hidrógeno).

Tabla IV.36. Distancias de enlace (en Å) y ángulos de enlace (en grados) seleccionados para el catión complejo $[\text{Pb}(\text{L}^7)(\text{NCS})]^+$.

Pb(1)-O(2)	2,824 (4)	Pb(1)-N(5)	2,708 (3)
Pb(1)-N(1S)	2,537 (4)	Pb(1)-O(1)	2,689 (4)
Pb(1)-O(3)	2,798 (3)	Pb(1)-N(3)	2,725 (4)
Pb(1)-N(2)	2,749 (4)		
N(1S)-Pb(1)-O(1)	77,39 (13)	O(1)-Pb(1)-O(3)	98,40 (11)
N(1S)-Pb(1)-N(5)	74,59 (12)	N(5)-Pb(1)-O(3)	119,04 (11)
O(1)-Pb(1)-N(5)	142,53 (11)	N(3)-Pb(1)-O(3)	60,33 (10)
N(1S)-Pb(1)-N(3)	78,77 (12)	N(2)-Pb(1)-O(3)	71,05 (10)
O(1)-Pb(1)-N(3)	65,70 (12)	N(1S)-Pb(1)-O(2)	158,35 (13)
N(5)-Pb(1)-N(3)	130,47 (11)	N(4)-Pb(1)-N(3)	61,0 (2)
N(1S)-Pb(1)-N(2)	83,43 (13)	O(1)-Pb(1)-O(2)	120,32 (11)
O(1)-Pb(1)-N(2)	138,64 (11)	N(5)-Pb(1)-O(2)	83,95 (11)
N(5)-Pb(1)-N(2)	61,33 (11)	N(3)-Pb(1)-O(2)	118,68 (11)
N(3)-Pb(1)-N(2)	74,86 (12)	N(2)-Pb(1)-O(2)	88,88 (12)
N(1S)-Pb(1)-O(3)	135,82 (12)	O(3)-Pb(1)-O(2)	58,46 (10)

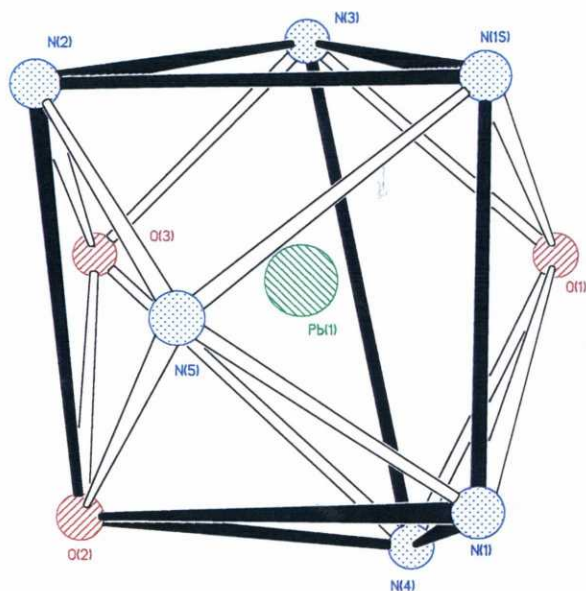


Figura IV.37. Poliedro de coordinación del Pb(II) en $[\text{Pb}(\text{L}^7)(\text{NCS})]^+$.

Los planos de los anillos bencílicos se encuentran formando un ángulo de $92,6^\circ$, ligeramente superior al observado en el perclorato-complejo ($87,1^\circ$) probablemente debido al menor impedimento estérico impuesto por el isotiocianato coordinado que permite un mayor plegamiento de la estructura. El valor de los ángulos formados por los planos que contienen a los anillos bencílicos y el anillo de piridina es de $45,5^\circ$ para el anillo unido al imino coordinado y $54,0^\circ$ para el que interacciona a larga distancia, valores similares a los encontrados en el perclorato-complejo ($52,9^\circ$ y $49,7^\circ$ respectivamente). Los grupos imino se encuentran ligeramente desplazados del plano formado por el anillo de piridina a la vista del valor de los ángulos diedros $\text{N}(1)\text{-C}(31)\text{-C}(1)\text{-N}(5)$: $-6,3^\circ$ y $\text{N}(5)\text{-C}(5)\text{-C}(6)\text{-N}(2)$: $6,7^\circ$. Esta distorsión es mayor que la observada en el perclorato-complejo análogo y también los ángulos de enlace para los átomos del grupo imino se abren menos que en el perclorato-complejo [$\text{C}(1)\text{-C}(31)\text{-N}(1)$: $123,2^\circ$ y $\text{C}(5)\text{-C}(6)\text{-N}(2)$: $124,2^\circ$]. Los ángulos $\text{N}(4)\text{-C}(24)\text{-C}(25)$ y $\text{N}(3)\text{-C}(13)\text{-C}(12)$ son de $115,6^\circ$ y $115,1^\circ$,

respectivamente. La distancia entre los nitrógenos pivote es de 4,677 Å y la distancia entre los nitrógenos imino es de 4,861 Å, siendo ambas prácticamente idénticas a las encontradas en el perclorato-complejo de plomo(II) análogo. A la vista de los valores de estos ángulos y distancias se puede concluir que la presencia de uno u otro contraión no influye decisivamente en el plegamiento del macrobicyclo cuando coordina al plomo(II).

Si se compara la conformación que adopta el macrobicyclo en este complejo con la que adopta en el isotiocianato-complejo de bario(II), las diferencias entre los ángulos formados por los planos que contienen a los anillos bencílicos y el de piridina son del orden de 5°, si bien la mayor diferencia la encontramos en las distancias entre los nitrógenos pivote y los nitrógenos imino que son más cortas en el complejo de plomo(II), 0,085 y 0,262 Å respectivamente.

Los **crisales** de [8.3.1] contienen el catión complejo $[\text{Pb}(\text{L}^8)(\text{ClO}_4)]^+$, un grupo perclorato iónico y una molécula de acetonitrilo. En la **tabla IV.37** se recogen algunas de las distancias y ángulos más representativos del catión complejo. En la estructura cristalina de éste (ver **figura IV.38**), el plomo(II) está situado asimétricamente en el interior de la cavidad macrocíclica coordinado a uno de los nitrógenos imino, N(2), al nitrógeno pivote N(4), al oxígeno fenólico, O(4), y a un oxígeno del coronando, O(1), del receptor L^8 . El metal completa su esfera de coordinación con interacciones a larga distancia con los otros oxígenos del coronando, O(2) y O(3), y un grupo perclorato que actúa como bidentado mediante una “*semicoordinación*” al plomo(II). El elevado valor de las distancias Pb-N(3), 4,048 Å y Pb-N(1), 4,438 Å, nos permite afirmar que ambos átomos no forman parte de la esfera de coordinación del metal. Los datos sugieren que el nitrógeno imínico N(1) y el oxígeno fenólico O(4) están implicados en una fuerte interacción de enlace de hidrógeno [O(4)-N(1): 2,588 Å; O(4)-H(O4)-N(1): 117°], pudiendo incluso afirmarse que ese protón está más próximo a

nitrógeno que al oxígeno [N(1)-H(O4): 1,00 Å, O(4)-H(O4): 1,97 Å] (datos obtenidos tras el refinado del protón H(O4)). El nitrógeno imínico N(2), los oxígenos del coronando O(2) y O(3), el oxígeno fenólico y el plomo(II) se encuentran en un mismo plano (desviación respecto al valor ideal 0,0449 Å). Asimismo, los cinco dadores presentes en el coronando, O(1), O(2), O(3), N(3) y N(4), forman otro plano sobre el que el plomo(II) se sitúa a 1,6955 Å. La desviación de este segundo plano respecto al valor ideal es de 0,0765 Å.

El poliedro de coordinación en torno al plomo(II) se puede describir, si incluimos las interacciones a larga distancia, como una bipirámide pentagonal distorsionada piramidada en una de sus caras, **figura IV.39**. El plano ecuatorial del poliedro lo constituyen los dadores N(4), O(4), O(1), O(9) y O(11), (desviación del plano respecto al valor ideal 0,1854 Å) del que el plomo(II) se sitúa a 0,4567 Å.

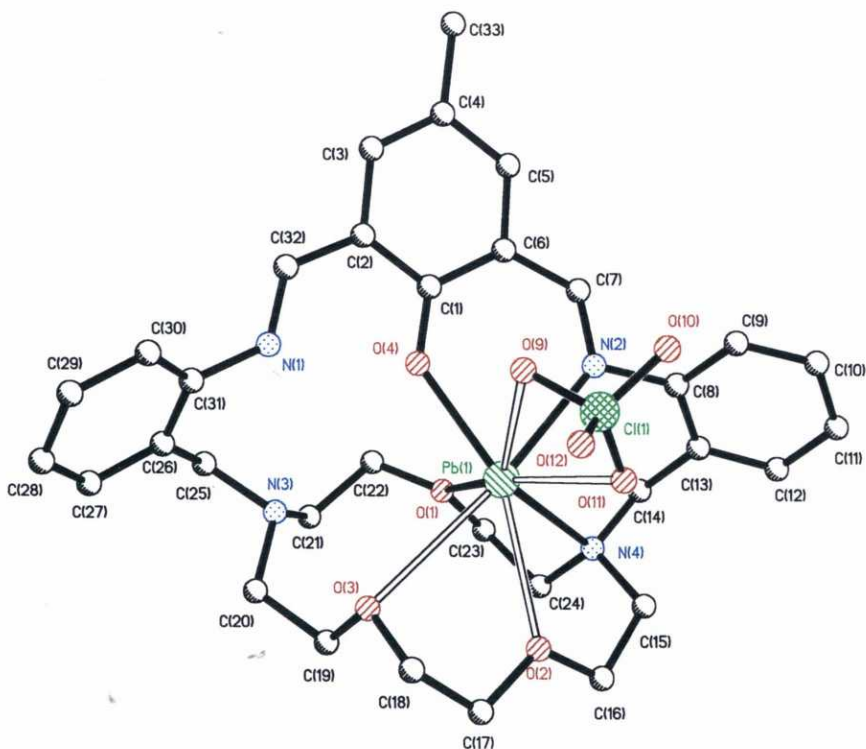
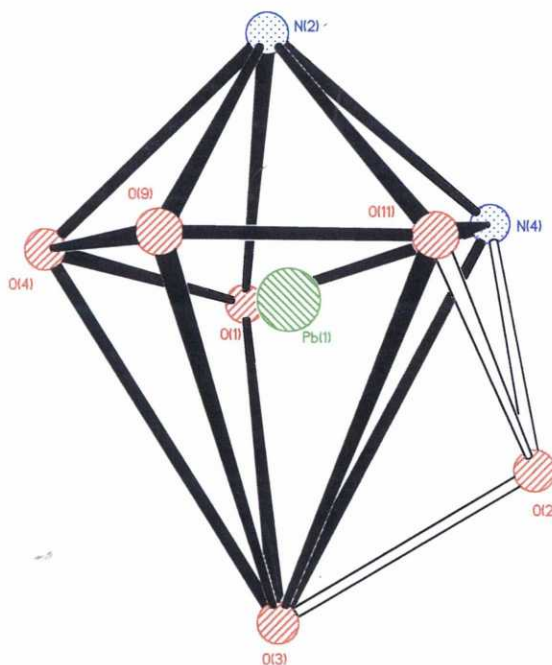


Figura IV.38. Estructura del catión complejo $[\text{Pb}(\text{L}^8)(\text{ClO}_4)]^+$. (Para mayor claridad se omiten los átomos de hidrógeno).

Tabla IV.37. Distancias de enlace (en Å) y ángulos de enlace (en grados) seleccionados para el catión complejo $[\text{Pb}(\text{L}^8)(\text{ClO}_4)]^+$.

Pb(1)-O(4)	2,381 (4)	Pb(1)-O(11)	2,839 (5)
Pb(1)-N(2)	2,537 (5)	Pb(1)-O(2)	2,842 (4)
Pb(1)-O(1)	2,557 (4)	Pb(1)-O(9)	3,000 (6)
Pb(1)-N(4)	2,587 (5)	Pb(1)-O(3)	3,117 (5)
O(4)-Pb(1)-N(2)	74,41 (15)	O(4)-Pb(1)-O(1)	74,75 (14)
N(2)-Pb(1)-O(1)	95,28 (15)	O(4)-Pb(1)-N(4)	131,08 (16)
N(2)-Pb(1)-N(4)	79,34 (15)	O(1)-Pb(1)-N(4)	67,38 (15)
O(4)-Pb(1)-O(11)	117,74 (14)	N(2)-Pb(1)-O(11)	76,25 (16)
O(1)-Pb(1)-O(11)	161,24 (15)	N(4)-Pb(1)-O(11)	94,38 (15)
O(4)-Pb(1)-O(2)	156,40 (14)	N(2)-Pb(1)-O(2)	129,15 (14)
O(1)-Pb(1)-O(2)	98,73 (14)	N(4)-Pb(1)-O(2)	62,16 (15)
O(11)-Pb(1)-O(2)	75,07 (14)	O(4)-Pb(1)-O(9)	72,21 (16)
N(2)-Pb(1)-O(9)	72,64 (18)	O(1)-Pb(1)-O(9)	146,77 (16)
N(4)-Pb(1)-O(9)	136,17 (17)	O(11)-Pb(1)-O(9)	46,88 (15)
O(2)-Pb(1)-O(9)	113,01 (16)	O(4)-Pb(1)-O(3)	99,26 (13)
N(2)-Pb(1)-O(3)	173,35 (13)	O(1)-Pb(1)-O(3)	84,81 (13)
N(4)-Pb(1)-O(3)	106,73 (14)	O(11)-Pb(1)-O(3)	105,55 (14)
O(2)-Pb(1)-O(3)	57,26 (12)	O(9)-Pb(1)-O(3)	103,75 (175)

**Figura IV.39.** Poliedro de coordinación del Pb(II) en $[\text{Pb}(\text{L}^8)(\text{ClO}_4)]^+$.

Una vez más se observa la no planaridad de los grupos imino con el anillo de fenol [C(1)-C(6)-C(7)-N(2): $6,5^\circ$ para el lado de la cavidad en la que se encuentra el plomo(II) coordinado y C(1)-C(2)-C(32)-N(1): $-5,3^\circ$ y en el lado opuesto]. El plano que contiene al anillo de fenol forma un ángulo de $43,5^\circ$ con el plano que delimita el anillo bencílico enlazado al pivote N(4) en el lado de la cavidad en la que se aloja el plomo(II) y de $48,6^\circ$ con el plano que delimita el otro anillo bencílico. El primero de ellos es $23,8^\circ$ mayor que el observado en el complejo análogo de bario, $[\text{Ba}(\text{L}^8)(\text{ClO}_4)(\text{CH}_3\text{CN})]^+$ mientras que el segundo es $16,8^\circ$ menor. A su vez, los planos que contienen a cada uno de los anillos bencílicos forman un ángulo de $47,0^\circ$ entre sí, de nuevo muy inferior al observado en el perclorato-complejo de bario(II). Esta diferencia en el plegamiento es consecuencia del diferente tamaño del catión alojado y de las preferencias coordinativas de cada uno de ellos. Consecuencia de este diferente plegamiento es la diferencia entre las distancias entre los nitrógenos imino, observándose en el complejo de plomo(II) un valor de $5,525 \text{ \AA}$, $0,153 \text{ \AA}$ mayor que el encontrado en el perclorato-complejo de bario(II). Los ángulos de enlace de los átomos de carbono de los grupos imino, con hibridación sp^2 , también se ven afectados de forma diferente y ambos se abren [C(6)-C(7)-N(2): $128,3^\circ$ para el grupo imino coordinado y C(2)-C(32)-N(1): $123,8^\circ$ para el no coordinado]. La distancia entre los nitrógenos pivote es de $5,496 \text{ \AA}$, $0,323 \text{ \AA}$ mayor que la encontrada en el complejo de bario. Estas variaciones nos permiten afirmar que al igual que L^7 , L^8 también goza de cierta flexibilidad y modifica su conformación significativamente para adaptarse a las preferencias coordinativas del plomo(II). Los ángulos N(4)-C(14)-C(13) y N(3)-C(25)-C(26) presentan valores de $112,6^\circ$ y $114,9^\circ$ muy parecidos a los encontrados en el complejo de bario(II).

Resulta interesante comparar las estructuras de los complejos $[\text{Pb}(\text{L}^7)(\text{ClO}_4)]^+$ y $[\text{Pb}(\text{L}^8)(\text{ClO}_4)]^+$ ya que, aunque ambos macrobiciclos, L^7 y L^8 , derivan del mismo coronando [1,10-diaza-15-corona-5], la presencia de un

espaciador de piridina o fenol es de esperar que provoque variaciones en el tamaño del hueco y en las preferencias coordinativas del ligando provocando, incluso, que la estabilidad de los correspondientes complejos se vea afectada. Las diferencias existentes entre las conformaciones de los macrobiciclos L^7 y L^8 observadas al comparar las estructuras de $[\text{Pb}(L^7)(\text{ClO}_4)]^+$ y $[\text{Pb}(L^8)(\text{ClO}_4)]^+$ están claramente determinadas por la posición del metal en el interior de la cavidad. En el primero, el plomo(II) está pseudo-centrado en el interior de la cavidad macrobiccílica, mientras que en el segundo se sitúa claramente en uno de los lados de la misma. Los ángulos que forman los planos que contienen los anillos bencílicos con el plano que contiene a la piridina en $[\text{Pb}(L^7)(\text{ClO}_4)]^+$ son prácticamente idénticos, $51,3^\circ$ y $50,3^\circ$, y el ángulo formado entre sí por los planos que contienen a los anillos bencílicos es de $87,2^\circ$. Los valores de estos ángulos difieren de los encontrados en $[\text{Pb}(L^8)(\text{ClO}_4)]^+$, que son de $48,6$ y $43,5^\circ$ para los dos primeros y de $47,0^\circ$ para el último. La distancia entre ambos nitrógenos pivote es $0,669 \text{ \AA}$ mayor a la observada en $[\text{Pb}(L^7)(\text{ClO}_4)]^+$ y la distancia entre los nitrógenos imino es $0,809 \text{ \AA}$ también mayor que la observada en $[\text{Pb}(L^7)(\text{ClO}_4)]^+$. En ambas estructuras el plegamiento que presenta el fragmento coronando es diferente. Mientras que en el derivado de L^8 los cinco dadores se disponen en un plano, en el complejo de L^7 sólo cuatro de ellos se disponen de forma coplanar, y las distancias Pb(1)-átomo dador son notablemente inferiores en el primero de ellos, en el que encontramos valores de $2,842$ y $3,000 \text{ \AA}$ para distancias Pb(1)-O(coronando), frente a valores de $2,670$ y $2,719 \text{ \AA}$ en $[\text{Pb}(L^7)(\text{ClO}_4)]^+$.

Al observar la estructura cristalina de $[\text{Pb}(L^7)(\text{ClO}_4)]^+$ resulta evidente que la posición del plomo(II) en el centro de la cavidad responde a un intento de mantener las interacciones del metal con todos los dadores presentes en la estructura (valores encontrados para la distancia Pb(1)-N(imino): $2,857 \text{ \AA}$ y $2,837 \text{ \AA}$), mientras que en $[\text{Pb}(L^8)(\text{ClO}_4)]^+$, el plomo(II) maximiza su interacción con los dadores presentes en la cadena insaturada, situándose en un lado de la cavidad fuertemente coordinado al oxígeno fenólico ($2,381 \text{ \AA}$) y a

uno de los nitrógenos imino (2,537 Å) a costa de debilitar la interacción con los heteroátomos del otro extremo de la cavidad.

Los **crisales del compuesto [9.3.1]** contienen el catión complejo $[\text{Pb}(\text{L}^9)(\text{ClO}_4)]^+$, un grupo perclorato iónico y agua. Se aprecia un cierto desorden en el cristal que se manifiesta en las diferentes posiciones que se localizan para los carbonos [C(27): 0,85833, C(27A): 0,14167]; [C(15): 0,55310, C(15A): 0,4469]; y [C(16): 0,84779, C(16A): 0,15228] y algunos oxígenos del grupo perclorato no coordinado (los valores que siguen a cada átomo indican los índices de ocupación). En la **figura IV.40** se presenta la estructura del catión complejo. El ion Pb(II) se encuentra encerrado en el interior de la cavidad del macrociclo, claramente más cerca de los oxígenos O(3) y O(4) del fragmento coronando que de los restantes átomos dadores, a la vista de los valores de distancias de enlace presentados en la **tabla IV.38**. De hecho, el resto de las distancias Pb(1)-átomo dador encontradas, esto es, las distancias del Pb(1) al N(1), N(2), N(3), N(4), O(1) y O(2) son ligeramente más largas que la suma de los correspondientes radios de van der Waals del nitrógeno u oxígeno y el radio iónico del plomo(II). Estos valores de distancias son el resultado de que el hueco de L^9 resulta bastante grande comparado con el tamaño del ion plomo(II) y dado que en L^9 no está presente ningún dador con gran avidez por este ion metálico, parece que éste trata de situarse en aquella posición que le permita interactuar con el mayor número de dadores posible. A la vista del valor de la distancia Pb(1)-O(7), 2,932 Å, se puede considerar la existencia de una “*semicoordinación*” del grupo perclorato a través de dicho átomo de oxígeno, pero la distancia Pb(1)-N(5) (3,774 Å) ya es demasiado grande como para considerar que exista interacción entre ambos átomos. A su vez, el plegamiento que adopta el macrobicyclo L^9 en torno al ion Pb(II) es bastante parecido al que se observa en el complejo análogo de Ba(II) descrito anteriormente, con los átomos N(1), N(5), O(4) y O(2) del coronando formando también un plano (desviación respecto del valor ideal 0,0221 Å).

Los grupos imino se encuentran ligeramente desplazados del plano formado por anillo de piridina a la vista del valor de los ángulos diedros N(3)-C(5)-C(6)-N(2): $4,3^\circ$ y N(3)-C(1)-C(27)-N(4): $1,7^\circ$, si bien la pérdida de planaridad que es menor en el complejo de plomo(II) con L⁷. La distorsión también es menor sobre los átomos de carbono de los grupos imino y los ángulos de enlace de estos átomos se abren sólo de forma muy ligera [C(5)-C(6)-N(2): $124,1^\circ$ y C(1)-C(27)-N(4): $122,5^\circ$]. El plano que contiene al anillo de piridina forma un ángulo de $50,3^\circ$ con el plano que delimita el anillo bencílico enlazado al N(1) y de $85,5^\circ$ con el plano que delimita el otro anillo bencílico. A su vez, los planos que contienen a cada uno de los anillos bencílicos forman un ángulo de $57,5^\circ$ entre sí. Los ángulos N(5)-C(20)-C(21) y N(1)-C(13)-C(12) presentan valores de $112,8^\circ$ y $116,1^\circ$, prácticamente idénticos a los observados en el análogo de bario(II). La distancia entre los nitrógenos pivote es de $6,358 \text{ \AA}$ y la distancia entre los nitrógenos imino es de $4,944 \text{ \AA}$, ambas prácticamente idénticas a las encontradas en el derivado de bario.

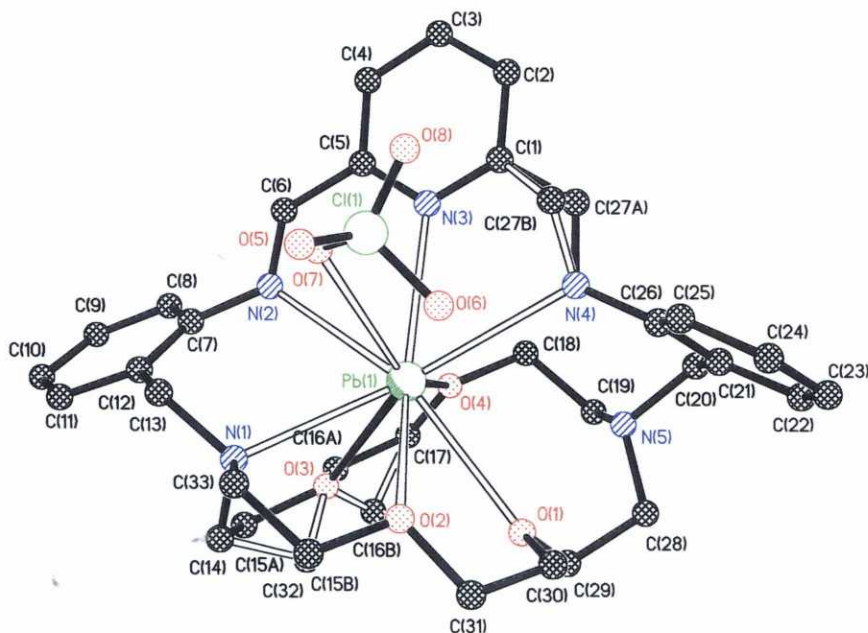


Figura IV.40. Estructura cristalina del catión complejo $[\text{Pb}(\text{L}^9)(\text{ClO}_4)]^+$. (Para mayor claridad se omiten los átomos de hidrógeno).

Tabla IV.38. Distancias de enlace (en Å) y ángulos de enlace (en grados) seleccionados para el catión complejo $[\text{Pb}(\text{L}^9)(\text{ClO}_4)]^+$.

Pb(1)-O(4)	2,697 (5)	Pb(1)-O(3)	2,705 (6)
Pb(1)-N(3)	2,825 (5)	Pb(1)-O(2)	2,853 (5)
Pb(1)-N(1)	2,877 (5)	Pb(1)-O(1)	2,834 (5)
Pb(1)-N(4)	2,930 (5)	Pb(1)-O(7)	2,932
Pb(1)-N(2)	2,857 (5)	N(2)-C(33)	1,485 (10)
N(2)-C(14)	1,465 (10)	N(2)-C(13)	1,491 (9)
N(5)-C(19)	1,451 (9)	N(5)-C(28)	1,455 (10)
N(5)-C(20)	1,491 (10)		
O(4)-Pb(1)-O(3)	59,80 (17)	C(15A)-O(2)-Pb(1)	98,0 (10)
O(4)-Pb(1)-N(3)	78,00 (15)	C(16)-O(2)-Pb(1)	118,0 (7)
O(3)-Pb(1)-N(3)	121,42 (18)	C(15)-O(2)-Pb(1)	125,9 (6)
O(4)-Pb(1)-O(1)	83,11 (16)	C(16A)-O(2)-Pb(1)	118,9 (6)
O(3)-Pb(1)-O(1)	80,1 (2)	C(17)-O(4)-Pb(1)	120,9 (5)
N(3)-Pb(1)-O(1)	135,72 (17)	C(18)-O(4)-Pb(1)	121,9 (4)
O(4)-Pb(1)-O(2)	134,58 (17)	C(15A)-O(2)-Pb(1)	98,0 (10)
O(3)-Pb(1)-O(2)	91,8 (2)	C(15A)-O(2)-Pb(1)	98,0 (10)
N(3)-Pb(1)-O(2)	144,59 (17)	O(1)-Pb(1)-N(1)	101,39 (18)
O(1)-Pb(1)-O(2)	55,85 (15)	O(2)-Pb(1)-N(1)	60,59 (16)
O(4)-Pb(1)-N(2)	78,51 (16)	N(2)-Pb(1)-N(1)	70,32 (15)
O(3)-Pb(1)-N(2)	73,51 (18)	O(4)-Pb(1)-N(4)	88,88 (15)
N(3)-Pb(1)-N(2)	59,45 (14)	O(3)-Pb(1)-N(4)	145,52 (16)
O(1)-Pb(1)-N(2)	152,49 (18)	N(3)-Pb(1)-N(4)	57,90 (15)
O(2)-Pb(1)-N(2)	129,51 (15)	O(1)-Pb(1)-N(4)	82,27 (19)
O(4)-Pb(1)-N(1)	118,06 (15)	O(2)-Pb(1)-N(4)	102,44 (17)
O(3)-Pb(1)-N(1)	60,41 (17)	N(2)-Pb(1)-N(4)	117,36 (15)
N(3)-Pb(1)-N(1)	122,85 (15)	N(1)-Pb(1)-N(4)	153,02 (15)

En uno de los intentos de cristalización del compuesto [9.3.1] cuya estructura acabamos de describir, se obtuvieron **monocristales** aptos para su estudio por difracción de rayos X cuyo análisis estructural reveló que responden a la fórmula $[\text{L}^9\text{H}_2](\text{ClO}_4)_2$, sin que ningún catión metálico esté presente. Posiblemente, la facilidad con la que parece desmetalarse el complejo [9.3.1] está relacionada con el hecho comentado de que el tamaño de la cavidad de L^9 es excesivamente grande para el plomo(II) y por lo tanto no es

posible una interacción suficientemente fuerte con el catión metálico. La unidad asimétrica contiene media molécula del receptor debido a que el catión $[L^9H_2]^{2+}$ cae sobre un centro de inversión cristalográfico. En la **figura IV.41** se presenta la estructura del catión $[L^9H_2]^{2+}$ en la que se puede apreciar que la conformación del macrobicyclo es diferente, y de mayor simetría, que la que presenta en $[Pb(L^9)(ClO_4)]^+$ o $[Ba(L^9)(ClO_4)]^+$. Aún así, los grupos imino tampoco en este caso son perfectamente coplanares con el plano formado por anillo de piridina, a la vista del valor del ángulo diedro N(2)-C(4)-C(3)-N(3): $15,8^\circ$. La desviación de la planaridad de esta parte del esqueleto de L^9 es mayor que la encontrada en $[Pb(L^9)(ClO_4)]^+$. En el ligando libre cabría esperar que la conformación adoptada por la cadena aromática fuese aquella en la que la tensión fuese menor, y además los factores electrónicos deberían hacer que el fragmento que contiene el anillo de piridina y los dos grupos imino fuese plano. Teniendo en cuenta la flexibilidad mostrada por el receptor, podríamos pensar que ésta es suficiente como para permitir que esto fuese así, pero no olvidemos que la estructura que aquí se discute no es la del ligando libre estrictamente sino la del mismo doblemente protonado. El plegamiento adoptado por el fragmento coronando en $[L^9H_2]^{2+}$ provoca una aproximación notable de ambos nitrógenos pivote N(1) y N(1A), ahora separados por tan sólo $5,258 \text{ \AA}$. Esta distancia es del orden de 1 \AA más corta que la encontrada en $[Pb(L^9)(ClO_4)]^+$ o $[Ba(L^9)(ClO_4)]^+$ y fuerza que la distorsión sea mayor que en los complejos. Se puede observar que los ángulos de enlace de los átomos del grupo imino aumentan, C(28)-C(27)-N(4): $123,8^\circ$ respecto a los 120° esperados. Todo esto conlleva una disminución de la distancia entre los nitrógenos imino ($5,227 \text{ \AA}$) del orden de $0,115 \text{ \AA}$ respecto al valor observado en los complejos de bario(II) y plomo(II). El factor que hace que esta conformación sea la más estable, a pesar de la elevada tensión que hemos visto que se introduce en el puente aromático, es sin duda la presencia de enlaces de hidrógeno intramoleculares entre cada nitrógeno imínico y el nitrógeno pivote más próximo, tal como evidencian las distancias

y ángulos de enlace $\text{N}(2)\text{---H}(\text{N}1)\text{N}(1)$: 2,03 Å, $\text{N}(2)\text{---N}(1)$: 2,75 Å, $\text{N}(2)\text{---H}(\text{N}1)\text{---N}(1)$: 135,3°. Para que se puedan producir estos enlaces de hidrógeno intramoleculares es necesario que la protonación se produzca sobre los nitrógenos amina terciarios o bien sobre los nitrógenos imínicos para, finalmente, estar interaccionando con ambos. Desafortunadamente la difracción de rayos X no permite localizar las posiciones de los hidrógenos que están protonando al receptor L^9 , pero si se comparan las distancias de enlace del átomo protonado con las del complejo de bario(II), en el cual uno de los nitrógenos pivote está coordinado y el otro no, puede verse que las distancias entre el nitrógeno pivote y el carbono bencílico es mayor en el extremo que coordina al bario (1,485 Å), que en el extremo en el cual no coordina al bario (1,457 Å) en $[\text{Ba}(\text{L}^9)(\text{ClO}_4)]^+$; en $[\text{L}^9\text{H}_2]^{2+}$ la distancia nitrógeno pivote-carbono bencílico es notablemente mayor (1,511 Å) incluso si la comparamos con las del extremo coordinado de $[\text{Ba}(\text{L}^9)(\text{ClO}_4)]^+$. Este alargamiento se observa también, aunque en menor medida, en los enlaces que unen al nitrógeno pivote con los carbonos del coronando, que en el complejo de bario(II) oscilan entre 1,456 y 1,485 Å mientras que en el ligando libre protonado oscilan entre 1,499 y 1,504 Å. Podemos observar también que el valor de las distancias para los enlaces imino en el complejo de bario(II) (1,258 y 1,275 Å) y en el ligando diprotonado (1,262 Å) son del mismo orden, lo cual parece confirmar la protonación de los nitrógenos amina terciario. Todo esto, unido a la presencia del enlace de hidrógeno intramolecular nos confirma que estos protones se encuentran interaccionando con ambos átomos de nitrógeno.

Finalmente debemos indicar que el plano que contiene al anillo de piridina forma ángulos de 54,8° con los planos que delimitan los anillos bencílicos. A su vez, los planos que contienen a cada uno de los anillos bencílicos forman un ángulo de 82,5° entre sí. Los ángulos $\text{N}(1)\text{---C}(11)\text{---C}(101)$ y $\text{N}(1\text{A})\text{---C}(11\text{A})\text{---C}(10\text{A})$ presentan un valor de 114,9°.

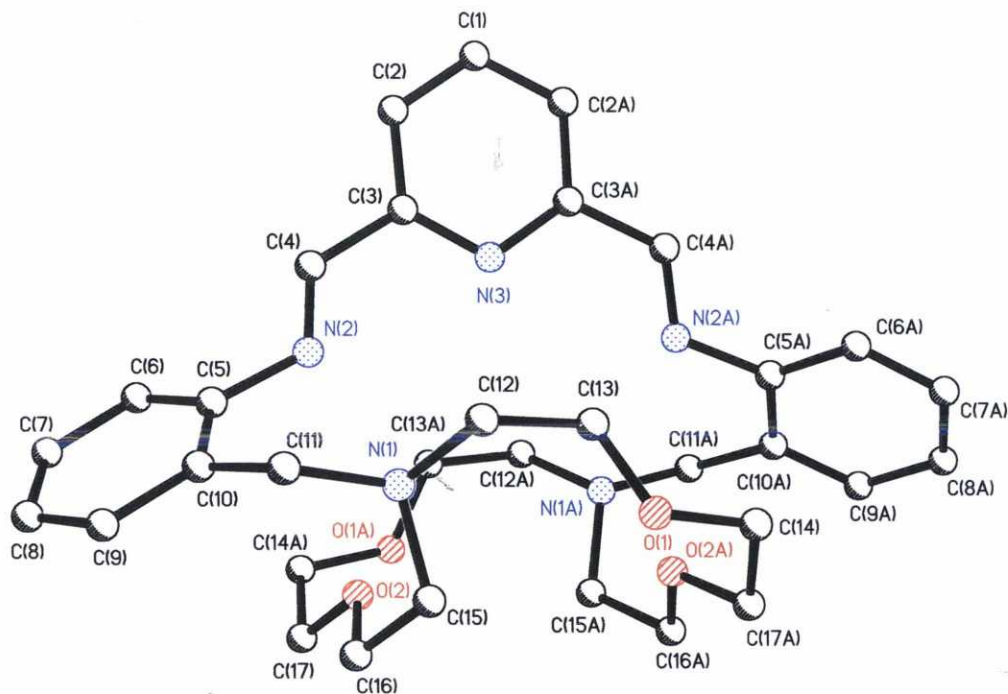


Figura IV.41. Estructura cristalina del catión $[\text{L}^9\text{H}_2]^{2+}$. (Para mayor claridad se omiten los átomos de hidrógeno).

Tabla IV.39. Distancias de enlace (en Å) y ángulos de enlace (en grados) seleccionados para el receptor macrobicyclico protonado $[\text{L}^9\text{H}_2]^{2+}$.

N(1)-C(15)	1,499 (3)	O(1)-C(14)	1,425 (3)
N(1)-C(12)	1,504 (3)	N(2)-C(4)	1,262 (3)
N(1)-C(11)	1,511 (3)	N(2)-C(5)	1,425 (2)
O(1)-C(13)	1,416 (3)	N(3)-C(3)	1,341 (2)
C(15)-N(1)-C(12)	112,8 (2)	C(15)-N(1)-C(11)	113,8 (2)
C(4)-N(2)-C(5)	120,1 (2)	C(9)-C(8)-N(5)	113,9 (6)
N(1)-C(11)-C(10)	114,9 (2)	N(2)-C(4)-C(3)	123,8 (2)
C(12)-N(1)-C(11)	109,9 (2)	C(13)-O(1)-C(14)	113,4 (2)

#1 -x+1, -y, -z+1

#2 -x+2, y, -z+3/2

Durante el proceso de selección de las sales de plomo(II) que se utilizarían a la hora de realizar un estudio comparativo del efecto del contraíón en la síntesis *template* de los macrobiciclos laterales tipo base de Schiff objeto de estudio en la presente tesis, se realizó una prueba sintética para la obtención del macrobiciclo L⁹ en presencia de nitrato de plomo(II) cuyo resultado nos pareció interesante y pasaremos a discutir a continuación. La reacción de condensación de N,N'-bis(2-aminobencil)-4,13-diaza-18-corona-6 y 2,6-diformilpiridina en presencia de nitrato de plomo(II) en acetonitrilo, en las condiciones descritas en la parte experimental, dio lugar a monocristales de color amarillo-naranja aptos para difracción de rayos X que contienen dos unidades estructurales diferentes de plomo: el anión $[\text{Pb}(\text{NO}_3)_4]^{2-}$ y el catión $[\text{Pb}(\text{L}^9\text{H})(\text{NO}_3)]^{2+}$ cuyas estructuras se muestran en las **figuras IV.42** y **IV.43**. En la **tabla IV.40** se indican algunas distancias y ángulos de enlace seleccionados para ambos complejos. Debemos indicar que el compuesto preparado no es fruto del azar y que la síntesis es reproducible.

En el anión complejo $[\text{Pb}(\text{NO}_3)_4]^{2-}$, el ion Pb^{2+} , etiquetado como Pb(2), está coordinado a cuatro nitratos de los que tres actúan como bidentados y el otro como monodentado. Como resultado, el poliedro de coordinación se puede describir, si no consideramos la interacción a larga distancia, como un dodecaedro en el que una de sus posiciones de coordinación está vacante. De las ocho interacciones consideradas, dos son fuertes (2,489 y 2,497 Å), tres son moderadas (2,670 – 2,709 Å), dos son débiles (2,734 Å y 2,746 Å) y la última se pueden considerar como una interacción a larga distancia (2,863 Å). Las distancias Pb(II)-X y Pb(II)-X en la dirección del par electrónico caen dentro de los intervalos característicos de estructuras hemidirigidas y la distribución espacial de los átomos de oxígeno en la citada estructura hace que se observe una zona “vacía” donde el dodecaedro presenta una de sus posiciones de coordinación desocupada. Nos encontramos, por tanto, ante una estructura hemidirigida en la que el par electrónico $6s^2$ sobre el átomo de Pb(II) parece ser estereoquímicamente activo.

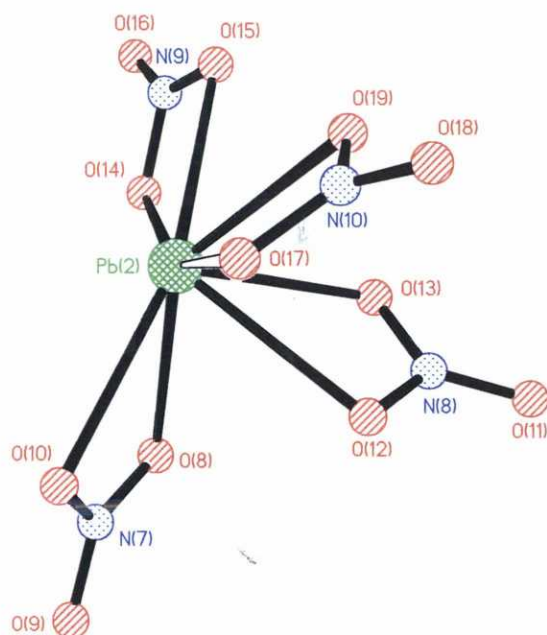


Figura IV.42. Estructura del anión complejo $[\text{Pb}(\text{NO}_3)_4]^{2-}$.

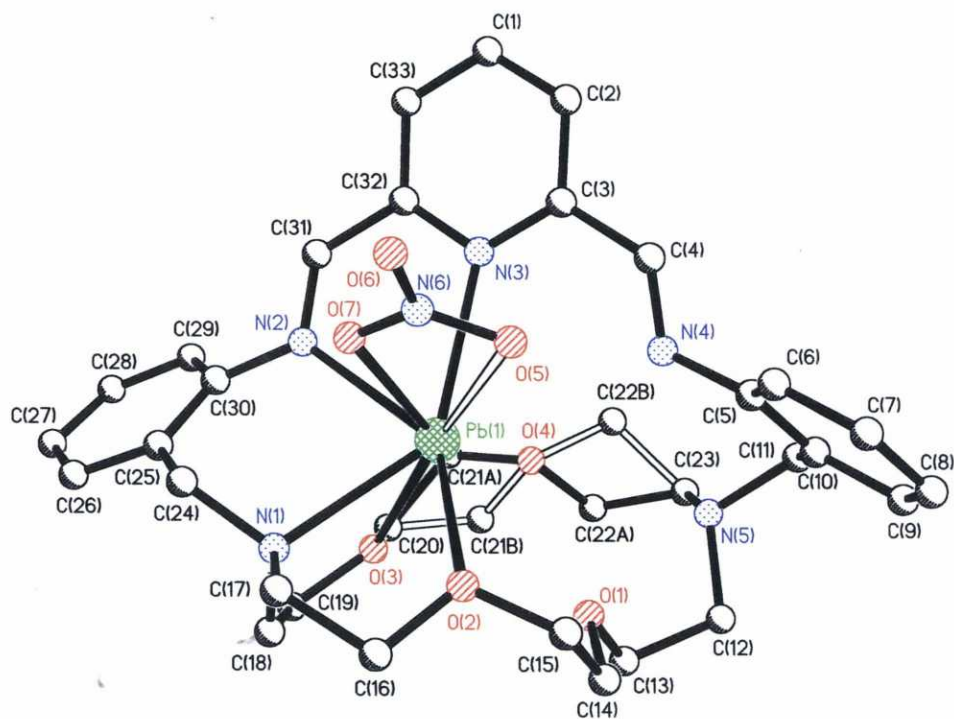


Figura IV.43. Estructura del catión complejo $[\text{Pb}(\text{L}^9\text{H})(\text{H}_2\text{O})(\text{NO}_3)]^{2+}$. (Para mayor claridad se omiten los átomos de hidrógeno).

Tabla IV.40. Distancias de enlace en Å y ángulos de enlace en grados seleccionados para $[\text{Pb}(\text{L}^9\text{H})(\text{NO}_3)]_2[\text{Pb}(\text{NO}_3)_4]$.

Pb(1)-O(7)	2,463 (7)	Pb(2)-O(13)	2,489 (9)
Pb(1)-N(2)	2,576 (7)	Pb(2)-O(8)	2,497 (8)
Pb(1)-N(1)	2,625 (7)	Pb(2)-O(14)	2,670 (13)
Pb(1)-N(3)	2,684 (6)	Pb(2)-O(12)	2,699 (9)
Pb(1)-O(3)	2,724 (6)	Pb(2)-O(19)	2,709 (7)
Pb(1)-O(2)	2,744 (6)	Pb(2)-O(10)	2,734 (9)
		Pb(2)-O(15)	2,746 (11)
O(7)-Pb(1)-N(2)	73,9 (2)	O(13)-Pb(2)-O(8)	76,5 (3)
O(7)-Pb(1)-N(1)	76,9 (2)	O(13)-Pb(2)-O(14)	78,5 (4)
N(2)-Pb(1)-N(1)	77,6 (2)	O(8)-Pb(2)-O(14)	79,5 (4)
O(7)-Pb(1)-N(3)	73,8 (2)	O(13)-Pb(2)-O(12)	48,4 (3)
N(2)-Pb(1)-N(3)	64,3 (2)	O(8)-Pb(2)-O(12)	71,5 (3)
N(1)-Pb(1)-N(3)	136,8 (2)	O(14)-Pb(2)-O(19)	72,8 (2)
O(7)-Pb(1)-O(3)	133,7 (2)	O(12)-Pb(2)-O(19)	69,9 (2)
N(2)-Pb(1)-O(3)	74,0 (2)	O(13)-Pb(2)-O(10)	112,5 (3)
N(1)-Pb(1)-O(3)	64,3 (2)	O(8)-Pb(2)-O(10)	47,8 (3)
N(3)-Pb(1)-O(3)	119,1 (2)	O(14)-Pb(2)-O(10)	116,3 (4)
O(7)-Pb(1)-O(2)	82,0 (2)	O(12)-Pb(2)-O(10)	76,5 (3)
N(2)-Pb(1)-O(2)	139,6 (2)	O(19)-Pb(2)-O(10)	126,6 (2)
N(1)-Pb(1)-O(2)	65,6 (2)	O(13)-Pb(2)-O(15)	76,3 (3)
N(3)-Pb(1)-O(2)	138,0 (2)	O(8)-Pb(2)-O(15)	119,8 (4)
O(3)-Pb(1)-O(2)	102,6 (2)	O(14)-Pb(2)-O(15)	43,0 (5)
		O(12)-Pb(2)-O(15)	120,8 (3)
		O(19)-Pb(2)-O(15)	75,6 (3)
		O(10)-Pb(2)-O(15)	157,3 (3)

La segunda unidad estructural, $[\text{Pb}(\text{L}^9\text{H})(\text{NO}_3)]^{2+}$, contiene el macrobicyclo L^9 coordinando al otro átomo de plomo(II), etiquetado como Pb(1). Este se sitúa asimétricamente en uno de los extremos de la cavidad y está enlazado a uno de los nitrógenos imínicos, N(2), uno de los nitrógenos pivote del coronando, N(1), al nitrógeno de la piridina, N(3), y a uno de los oxígenos de un grupo nitrato, O(7). Las distancias del plomo(II) a dos de los oxígenos del coronando, O(2) y O(3), con valores de 2,744 Å y 2,724 Å, indican la existencia de una débil interacción entre el catión metálico y ambos dadores. Se podría considerar que el oxígeno O(5) participa en una interacción

a larga distancia con el plomo(II) a la vista del valor obtenido para la distancia Pb(1)-O(5): 2,893 Å. A la hora de asignar la posición protonada en el macrobicyclo, y teniendo en cuenta que la protonación afectará a las distancias de enlace del heteroátomo protonado, hemos realizado un estudio comparativo de las distancias de enlace de los dadores susceptibles de protonarse, esto es, el nitrógeno pivote N(5) y el nitrógeno imino N(4), para las estructuras $[L^9H_2]^{2+}$, el catión complejo $[Pb(L^9H)(NO_3)]^{2+}$ y el catión complejo $[Pb(L^9)(ClO_4)]^+$. De esta comparación se desprende que las distancias entre el nitrógeno pivote y el carbono bencílico en el extremo que no coordina al plomo son del mismo orden en $[L^9H_2]^{2+}$ (1,528 Å) y en $[Pb(L^9H)(NO_3)]^{2+}$ (1,518 Å), y ligeramente superiores a la observada en $[Pb(L^9)(ClO_4)]^+$ (1,490 Å). Este alargamiento se observa también en los enlaces que unen el nitrógeno pivote con los carbonos del coronando, que para $[Pb(L^9H)(NO_3)]^{2+}$ y $[L^9H_2]^{2+}$ oscilan entre 1,487 y 1,518 Å, mientras que en $[Pb(L^9)(ClO_4)]^+$ son menores (1,451 y 1,455 Å). Estas diferencias en los valores de enlace parecen indicar que en el catión complejo $[Pb(L^9H)(NO_3)]^{2+}$ la protonación se produce en el nitrógeno pivote N(5). Otro dato que apoya esta afirmación es la presencia de dos interacciones de enlace de hidrógeno intramolecular débil en lo que se denomina enlace de hidrógeno "bifurcado" o "tricéntrico"^[227] a la vista de los valores obtenidos para las distancias y ángulos de enlace, [N(4)---H(5)N(5): 2,50 Å, N(4)-N(5): 3,13 Å, N(4)-H(5)-N(5): 133,0°] y [O(1)---H(5)N(5): 2,42 Å, O(1)-N(5): 2,86 Å, O(1)-H(5)-N(5): 114,0°]. La presencia de enlace de hidrógeno intramolecular también se observa en $[L^9H_2]^{2+}$, si bien en este caso el protón unido al nitrógeno pivote se encuentra únicamente interaccionando con el nitrógeno imino. Parece que la protonación en un lado de la cavidad de L^9 contribuye a la disposición asimétrica del metal en el interior de ésta en $[Pb(L^9H)(H_2O)(NO_3)]^{2+}$ debido a que se establecen repulsiones electrostáticas entre el plomo(II) y este protón. El metal se aleja

²²⁷ G. A. Jeffrey, W. Saenger, "Hydrogen bonding in biological structures", Springer-Verlag, Berlin [vii, 4, 6, 13, 17, 20, 21, 66, 247, 343, 347, 407, 408, 423, 414] (1991).

del centro de la cavidad lo que lleva a una interacción más fuerte con los dadores N(1) y N(2), a la vista de las distancias de enlace tan cortas observadas de 2,625 Å y 2,576 Å respectivamente.

El plegamiento que adopta el macrobicyclo L^9 en torno al ion plomo(II) en $[Pb(L^9H)(NO_3)]^{2+}$ es diferente al observado en el perclorato-complejo $[Pb(L^9)(ClO_4)]^+$. Así, el nitrógeno imino N(2), los oxígenos del coronando O(3) y O(2) y el oxígeno del grupo nitrato O(7) se encuentran formando un plano (desviación respecto al plano ideal 0,0192 Å), del que el plomo(II) se sitúa a 0,9033 Å. Los grupos imino se encuentran ligeramente desplazados del plano formado por anillo de piridina [N(4)-C(4)-C(3)-N(3): 5,5° y N(3)-C(32)-C(31)-N(2): 0,4°]; la distorsión respecto a la planaridad es muy similar a la observada en el catión complejo $[Pb(L^9)(ClO_4)]^+$ y bastante inferior a la encontrada en $[L^9H_2]^{2+}$. La coordinación asimétrica en el interior de la cavidad y la presencia de un enlace de hidrógeno intramolecular localizado entre los dadores que no coordinan al metal N(4) y N(5) son determinantes en la conformación adoptada ahora por L^9 . Se observa que los ángulos de enlace de los átomos del grupo imino disminuyen [C(30)-N(2)-C(31): 115,9° y C(4)-N(4)-C(5): 114,9°] respecto a los 120° esperados. Todo esto fuerza un aumento en 0,089 Å de la distancia entre ambos nitrógenos imino (5,033 Å) respecto al valor observado en $[Pb(L^9)(ClO_4)]^+$. Por su parte, el plano que contiene al anillo de piridina forma un ángulo de 54,5° con el plano que delimita el anillo bencílico enlazado al N(2) y de 71,7° con el plano que delimita el otro anillo bencílico. A su vez, los planos que contienen a cada uno de los anillos bencílicos forman un ángulo de 70,2° entre sí. Los valores de estos ángulos son más próximos a los observados en la estructura $[L^9H_2]^{2+}$ que a los observados en los $[Pb(L^9)(ClO_4)]^+$ o $[Ba(L^9)(ClO_4)]^+$. Los ángulos N(5)-C(11)-C(10) y N(1)-C(24)-C(25) presentan valores de 112,8° y 117,2° respectivamente y la distancia entre los nitrógenos pivote de 6,433 Å, ligeramente mayor (en 0,075 Å) que la observada en el complejo $[Pb(L^9)(ClO_4)]^+$. Es probable que la protonación del nitrógeno pivote

no coordinado N(5) y la presencia de un enlace de hidrógeno intramolecular entre este último y el nitrógeno imino N(4) sean los factores responsables de la presencia del hueco en el entorno del metal al forzar el alejamiento del metal del resto de los dadores de la estructura macrocíclica.

Finalmente, los **cristales del compuesto [10.3.1]** contienen el catión $[\text{Pb}(\text{L}^{10})]^{2+}$, mostrado en la **figura IV.44**, y dos grupos perclorato iónicos. En la **tabla IV.41** se indican distancias y ángulos de enlace con los dadores de la esfera de coordinación del plomo en este complejo. El ion metálico, al igual que en $[\text{Pb}(\text{L}^8)(\text{ClO}_4)]^+$, se encuentra en una disposición asimétrica dentro de la cavidad macrobiccíclica situado en un lado de la misma y coordinado a un nitrógeno imino, N(1), a un nitrógeno pivote, N(3), al oxígeno fenólico O(1), y a tres de los cuatro oxígenos del coronando, O(2), O(3) y O(4). El elevado valor de la distancia Pb(1)-O(5) de 2,942 Å nos sugiere una débil interacción entre el plomo(II) y este dador. De la misma forma, el plomo(II) está más cerca de los oxígenos O(2) y O(4) [Pb(1)-O(2): 2,573 Å, Pb(1)-O(4): 2,553 Å] que del oxígeno O(3) [Pb(1)-O(3): 2,734 Å]. Los dos dadores restantes del receptor macrobiccíclico, esto es, los nitrógenos imino N(2) y pivote N(4), están muy alejados del metal situándose a 4,349 y 3,612 Å de él, respectivamente, y se puede considerar que no forman parte de la esfera de coordinación del metal. Este nitrógeno imínico N(2) y el oxígeno fenólico O(1) están implicados en una interacción de enlace de hidrógeno [O(1)-N(2): 2,567(3) Å; O(1)-H(2A)-N(2): 137°]. Al igual que ocurre en $[\text{Pb}(\text{L}^8)(\text{ClO}_4)]^+$, los datos de rayos X sugieren que ese hidrógeno está más próximo al nitrógeno imínico que al oxígeno fenólico [N(2)-H(2A): 0,80 Å, O(1)-H(2A): 1,93 Å]

El plegamiento que adopta L^{10} en torno al ion Pb(II) hace que los dos átomos de nitrógeno pivote, N(3) y N(4), y los oxígenos del fragmento coronando, O(5) y O(3), se dispongan en un plano (desviación respecto al valor ideal 0,0113 Å) por debajo del cual se sitúa el oxígeno O(2) a 0,9606 Å, y por encima el plomo(II) y el oxígeno O(4) a 0,4783 y 0,9496 Å,

respectivamente. Como parece ser habitual en estas estructuras, de nuevo ambos grupos imino se encuentran ligeramente desplazados fuera del plano formado por anillo de fenol [C(6)-C(5)-C(35)-N(2): 17,9° para el lado de la cavidad en la que se encuentra el plomo(II) coordinado y C(6)-C(1)-C(8)-N(1): -3,0° en el lado opuesto]. El plano que contiene al anillo de fenol forma un ángulo de 99,6° con el plano que delimita el anillo bencílico enlazado al pivote N(3) en el lado de la cavidad en el que se aloja el plomo(II), y de 37,6° con el plano que delimita el otro anillo bencílico. A su vez, los planos que contienen a cada uno de los anillos bencílicos forman un ángulo de 78,1° entre sí. Los dos últimos valores difieren del orden de 20° respecto a los observados en el complejo $[\text{Pb}(\text{L}^9)(\text{ClO}_4)]^+$, que contiene al receptor L^9 y que deriva del mismo coronando que L^{10} (4,13-diaza-18-corona-6) pero en el que se introduce un espaciador de piridina.

Los ángulos de enlace para los átomos de carbono con hibridación sp^2 de los grupos imino también se ven afectados de forma diferente y ambos se abren tomando valores [C(1)-C(8)-N(1): 126,9° para el grupo imino coordinado y C(5)-C(35)-N(2): 123,5° para el no coordinado] muy similares a los encontrados en el criptato $[\text{Pb}(\text{L}^8)(\text{ClO}_4)]^+$. Los ángulos N(4)-C(28)-C(29) y N(3)-C(15)-C(14) presentan valores de 116,5° y 115,7°, ligeramente superiores a los observados en el complejo $[\text{Pb}(\text{L}^9)(\text{ClO}_4)]^+$. A la vista de estos datos, y al igual que sucedía en los complejos análogos derivados del 1,10-diaza-15-corona-5, $[\text{Pb}(\text{L}^7)(\text{ClO}_4)]^+$ y $[\text{Pb}(\text{L}^8)(\text{ClO}_4)]^+$, vemos que la sustitución del espaciador (fenol o piridina) en la cadena insaturada modifica la estructura que el macrobicyclo (ahora L^9 o L^{10}) adopta en su coordinación al plomo(II). La distancia entre los nitrógenos imino en $[\text{Pb}(\text{L}^{10})]^{2+}$ es de 5,417 Å, 0,561 Å superior a la observada en $[\text{Pb}(\text{L}^9)(\text{ClO}_4)]^+$. La distancia entre los nitrógenos pivote es de 6,230 Å, 0,128 Å menor que la observada en éste pero 0,593 Å mayor que en su análogo de cadena abierta con L^6 , $[\text{Pb}(\text{L}^6\text{-H})]^+$.

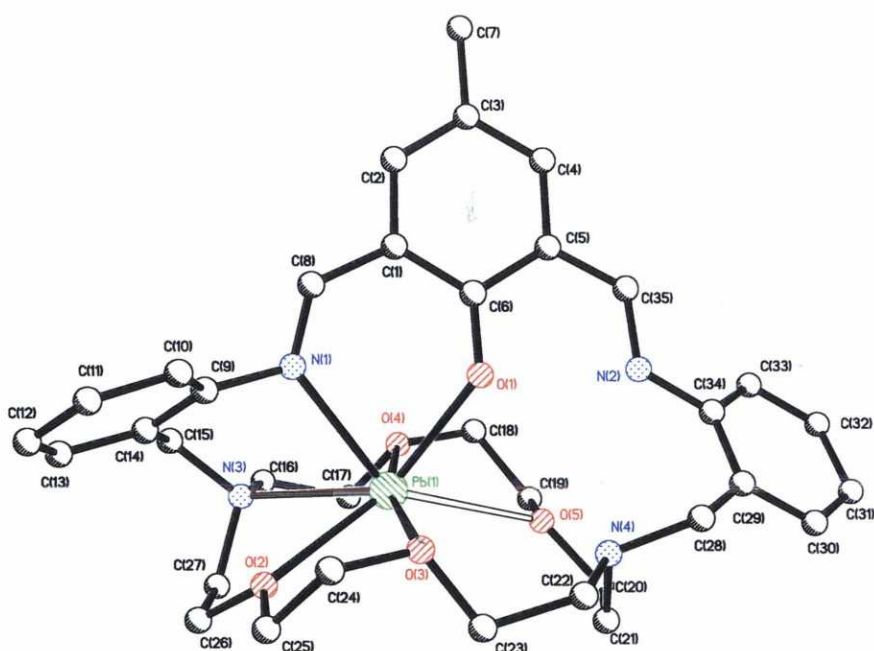


Figura IV.44. Estructura del catión complejo $[\text{Pb}(\text{L}^{10})]^{2+}$. (Para mayor claridad se omiten los átomos de hidrógeno).

Tabla IV.41. Distancias de enlace (en Å) y ángulos de enlace (en grados) seleccionados para el catión complejo $[\text{Pb}(\text{L}^{10})]^{2+}$.

Pb(1)-O(1)	2,3516 (16)	Pb(1)-N(1)	2,548 (2)
Pb(1)-O(4)	2,5527 (18)	Pb(1)-O(2)	2,5754 (16)
Pb(1)-N(3)	2,712 (2)	Pb(1)-O(3)	2,7341 (17)
Pb(1)-O(5)	2,9416 (18)		
O(1)-Pb(1)-N(1)	71,40 (6)	O(1)-Pb(1)-O(4)	87,29 (6)
N(1)-Pb(1)-O(4)	97,45 (7)	O(1)-Pb(1)-O(2)	138,85 (6)
N(1)-Pb(1)-O(2)	82,29 (6)	O(4)-Pb(1)-O(2)	127,99 (5)
O(1)-Pb(1)-N(3)	131,44 (6)	N(1)-Pb(1)-N(3)	72,53 (6)
O(4)-Pb(1)-N(3)	66,42 (6)	O(2)-Pb(1)-N(3)	64,06 (6)
O(1)-Pb(1)-O(3)	85,36 (6)	N(1)-Pb(1)-O(3)	90,51 (6)
O(4)-Pb(1)-O(3)	166,86 (6)	O(2)-Pb(1)-O(3)	63,33 (5)
N(3)-Pb(1)-O(3)	126,28 (6)	O(1)-Pb(1)-O(5)	75,59 (6)
N(1)-Pb(1)-O(5)	141,33 (6)	O(4)-Pb(1)-O(5)	61,04 (6)
O(2)-Pb(1)-O(5)	136,37 (5)	N(3)-Pb(1)-O(5)	118,58 (6)
O(3)-Pb(1)-O(5)	106,46 (5)		

De nuevo, y al igual que sucede en los complejos derivados del coronando 1,10-diaza-15-corona-5, la diferencia existente entre el plegamiento observado en el perclorato-complejo derivado de la 2,6-diformilpiridina, $[\text{Pb}(\text{L}^9)(\text{ClO}_4)]^+$, y el derivado del 2,6-diformil-4-metilfenol $[\text{Pb}(\text{L}^{10})]^{2+}$, está determinada por la disposición del metal en el interior de la cavidad. Nuevamente en el primero el plomo(II) está situado en el centro de la cavidad, mientras que en el segundo se dispone en uno de sus lados como consecuencia de la posición de los dadores en la estructura del receptor. En el derivado del éter *lariat* L^6 , $[\text{Pb}(\text{L}^6\text{-H})]^+$, el plomo(II) también se dispone asimétricamente sobre el plano del coronando, si bien, en $[\text{Pb}(\text{L}^{10})]^{2+}$ la presencia del tercer anillo rígido N_2O restringe en mayor medida la posibilidad de plegamiento de la corona y, debido a esto, parte de los dadores presentes en el coronando en $[\text{Pb}(\text{L}^{10})]^{2+}$ no se pueden aproximar e interaccionan a larga distancia con el metal.

Los *espectros de infrarrojo* de todos los complejos preparados, [7.3.1], [7.3.2], [8.3.1], [9.3.1], [9.3.2], [10.3.1] y [10.3.2], se registraron en pastillas de KBr y no presentan bandas correspondientes a las tensiones $\nu(\text{NH})$ de grupos amina ni la tensión $\nu(\text{C}=\text{O})$ debidas a grupos carbonilo, que aparecerían en caso de que el macrobicyclo se hubiese roto durante la reacción de transmetalación, o que no se hubiese producido la ciclación cuando los complejos se prepararon por síntesis *template*. En las **tablas IV.42 y IV.43**, se recogen las bandas más representativas. En los espectros de los compuestos [7.3.1] y [8.3.1], las bandas debidas a los grupos perclorato, tensión asimétrica y flexión asimétrica, aparecen a 1093 y 623 cm^{-1} , en el primero y 1092 y 623 cm^{-1} , en el segundo, si bien la primera de ellas se presenta ancha con algún hombro como resultado de la presencia de perclorato coordinado e iónico, tal y como se observó en las estructuras de rayos X de los complejos. Una situación similar se da en el complejo derivado de L^9 , [9.3.1], en el que estas bandas aparecen a 1088 y 623 cm^{-1} y la primera de ellas se muestra como una

banda ancha resultado de la presencia de iones perclorato coordinados y sin coordinar. En el espectro de [10.3.1] las bandas de los grupos perclorato aparecen a 1090 y 623 cm^{-1} . La presencia de la banda debida a los grupos tiocianato desdoblada a 2027 cm^{-1} y 2047 cm^{-1} en el complejo [7.3.2] está de acuerdo con lo observado en la estructura cristalina en la que uno de los tiocianatos se encuentra coordinado al centro metálico y el otro actúa como iónico. Para los complejos [9.3.2] y [10.3.2], se observa una banda ancha a 2050 cm^{-1} y 2052 cm^{-1} , respectivamente.

Tabla IV.42. Principales bandas presentes en los espectros de ir (en cm^{-1}) de los complejos de plomo(II) con L^7 y L^9 .

Código	Complejo	$\nu(\text{C}=\text{N})_{\text{imino}}$	$\nu(\text{C}=\text{N})_{\text{py}}$
[7.3.1]	$\text{Pb}(L^7)(\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{EtOH}$	1631	1583
[7.3.2]	$\text{Pb}(L^7)(\text{SCN})_2 \cdot \text{EtOH}$	1630	1581
[9.3.1]	$\text{Pb}(L^9)(\text{ClO}_4)_2$	1635	1585
[9.3.2]	$\text{Pb}(L^9)(\text{SCN})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1645	1583

Tabla IV.43. Principales bandas presentes en los espectros de ir (en cm^{-1}) de los complejos de plomo(II) con L^8 y L^{10} .

Código	Complejo	$\nu(\text{C}=\text{N})_{\text{imino}}$	$\nu(\text{O}-\text{H})$
[8.3.1]	$\text{Pb}(L^8)(\text{ClO}_4)_2 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$	1633	3470
[10.3.1]	$\text{Pb}(L^{10})(\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	1635	3470
[10.3.2]	$\text{Pb}(L^{10})(\text{SCN})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	1631	3412

b) Caracterización en Disolución

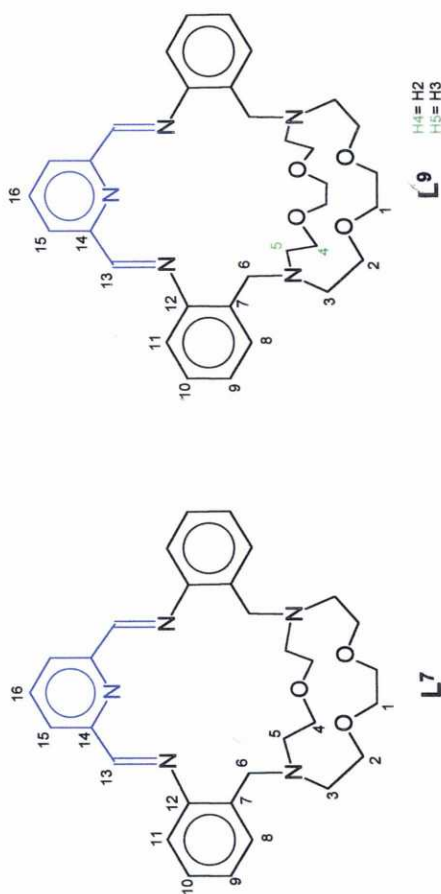
Todos los complejos son solubles en acetonitrilo y los valores de *conductividad molar* en este disolvente (concentración aprox. 10^{-3} M; 20°C), recogidos en la **tabla IV.44**, caen en el intervalo típico de los electrolitos 2:1

para las sales de perclorato y en el límite superior del intervalo de electrolitos 1:1 para los isotiocianato-complejos en este disolvente.^[204]

Tabla IV.44. Valores de conductividad molar en acetonitrilo para los complejos $\text{Pb}(\text{L}^n)\cdot\text{X}_2$ ($n = 7, 8, 9, 10$; $\text{X} = \text{SCN}^-, \text{ClO}_4^-$).

Código	Fórmula	Λ_M ($\text{cm}^2\Omega^{-1}\text{mol}^{-1}$)
[7.3.1]	$\text{Pb}(\text{L}^7)(\text{ClO}_4)_2\cdot\text{EtOH}$	291
[7.3.2]	$\text{Pb}(\text{L}^7)(\text{SCN})_2\cdot\text{EtOH}$	144
[8.3.1]	$\text{Pb}(\text{L}^8)(\text{ClO}_4)_2\cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$	255
[9.3.1]	$\text{Pb}(\text{L}^9)(\text{ClO}_4)_2$	251
[9.3.2]	$\text{Pb}(\text{L}^9)(\text{SCN})_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	155
[10.3.1]	$\text{Pb}(\text{L}^{10})(\text{ClO}_4)_2\cdot\text{H}_2\text{O}$	264
[10.3.2]	$\text{Pb}(\text{L}^{10})(\text{SCN})_2\cdot\text{H}_2\text{O}$	117

Los *espectros de rmn* de todos los complejos fueron realizados en acetonitrilo deuterado, a excepción del nitrato-complejo que se realizó en acetonitrilo deuterado:dmsd₆-d₆ (3:1). En las **tablas IV.45** y **IV.46** se indica la asignación de los mismos. En algunos casos las señales correspondientes a los protones aromáticos de la cadena insaturada se presentan lo suficientemente bien resueltas como para permitirnos determinar sus constantes de acoplamiento, si bien las debidas a los anillos bencílicos son más complejas que las observadas en los espectros de los complejos $\text{Pb}(\text{L}^1)\cdot\text{X}_2$ y $\text{Pb}(\text{L}^2)\cdot\text{X}_2$. En la región entre 2,00 y 4,00 ppm aparecen las señales correspondientes a los fragmentos etilénicos del coronando como complicados multipletes de difícil interpretación ya que se solapan por la pérdida de equivalencia, igual que sucedía en el caso de los complejos de plomo(II) derivados de las diaminas L^1 y L^2 .

Tabla IV.45. Asignación de las señales de $\text{rnm } ^1\text{H}$ en CD_3CN para los complejos de plomo(II) con L^7 y L^9 .

Código	Compuesto	H ₁₃	H ₁₅	H ₁₆	H ₁₁	H ₁₀	H ₉	H ₈	H ₆	H ₅ , H ₅	H ₂ , H ₄	H ₁
[7.3.1] ^[a]	Pb(L ⁷)(ClO ₄) ₂ ·EtOH	9,09(s+d; 2H)	8,26(d; 2H)	8,52(t; 1H)	7,28(dd; 2H)	7,63(td; 2H)	← -7,49(m; 4H)* →	4,10(d; 2H) 3,92(d; 2H)	4,00(s.a; 4H)	← -3,6(m); 3,1(m); 2,7(s) (20H) →		
[7.3.2] ^[b]	Pb(L ⁷)(SCN) ₂ ·EtOH	9,15(s; 2H)	8,23(d; 2H)	8,44(t; 1H)	*	7,59(t; 2H)	← -7,41(m; 6H)* →			← -3,6(m); 3,1(m); 2,5(m) (20H) →		
[9.3.1] ^[c]	Pb(L ⁹)(ClO ₄) ₂	9,10(s; 2H)	8,30(d; 2H)	8,56(t; 1H)	7,24(d; 2H)	7,55(m; 2H)*	7,36(td; 2H)	*	3,57(s; 2H) 2,91(s; 2H)	2,88(s.a; 4H)	← -3,52 (m; 16H) →	
[9.3.2] ^[d]	Pb(L ⁹)(SCN) ₂ ·2H ₂ O	9,17(s+d; 2H)	8,22(d; 2H)	8,45(t; 1H)	*	7,54(t; 2H)	← -7,38(m; 6H)* →			← -3,85(s); 3,45(m); 2,97(m); 2,67(m) (28H) →		

Abreviaturas: s: singlete; d: doblete; t: triplete; td: doblete; dd: doblete. (*) Señales solapadas.

[^a] Condiciones: T= 293 K, 200 MHz. $J(^1\text{H}-^{207}\text{Pb}) = 5,86$ Hz; $J_{15,16} = 7,32$ Hz; $J_{15,16} = 7,81$ Hz; $J_{11,10} = 7,81$ Hz; $J_{11,9} = 1,47$ Hz; $J_{10,9} = 7,32$ Hz; $J_{10,8} = 1,95$ Hz; $J_{6a,6b} = 12,20$ Hz, se incluyen señales de desplazamientos de protones del coronando sin asignar expresados como multipletes.

[^b] Condiciones: T= 293 K, 200 MHz; $J_{16,15} = 6,86$ Hz; $J_{15,16} = 7,32$ Hz; $J_{10,9} = 7,33$ Hz; $J_{10,8} = 1,46$ Hz, se incluyen señales de desplazamientos de protones aromáticos y del coronando sin asignar expresados como multipletes.

[^c] Condiciones: T= 293 K, 500 MHz, asignación realizada a partir de experimentos 2D ^1H - ^1H COSY, HMQC y HMQC. $J_{16,15} = 7,74$ Hz; $J_{15,16} = 7,75$ Hz; $J_{11,10} = 7,77$ Hz; $J_{9,10} = J_{6,8} = 7,47$ Hz; se incluyen señales de desplazamientos de protones aromáticos y del coronando sin asignar expresados como multipletes.

[^d] Condiciones: T= 293 K, 200 MHz. $J(^1\text{H}-^{207}\text{Pb}) = 2,92$ Hz; $J_{16,15} = 7,32$ Hz; $J_{15,16} = 7,81$ Hz; $J_{10,11} = J_{10,9} = 7,32$ Hz; $J_{10,8} = 1,96$ Hz, se incluyen señales de desplazamientos de protones aromáticos sin asignar expresados como multiplete.

Tabla IV.46. Asignación de las señales de rnm ¹H en CD₃CN para los complejos de plomo(II) con L⁸ y L¹⁰.

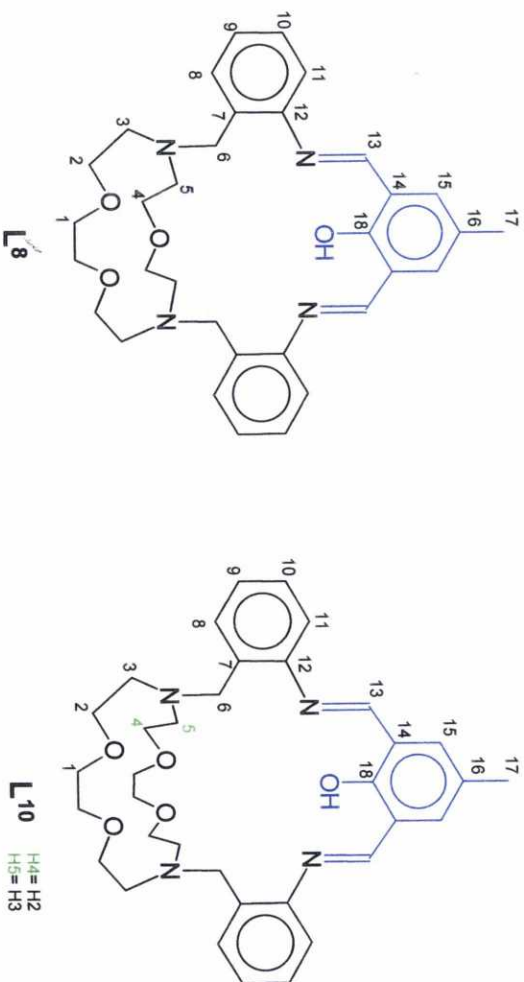
Código	Compuesto	H _{1a}	OH	H ₁₇	H ₁₅	H ₁₁	H ₁₀	H ₉	H ₈	H ₅ , H ₅	H ₆	H ₂ , H ₄	H ₁
[8.3.1] ^[a]	Pb(L ⁸)(ClO ₄) ₂ ·0.5H ₂ O	8,78(s.a; 2H)	-	2,40 (s; 3H)	←-7,61 (m;2H); 7,44 (m;4H); 7,14 (d;1H); 7,10 (m;1H)→				←-3,95(m); 3,53(m); 2,97 (m) (28H)→				
[10.3.2] ^[e]	Pb(L ¹⁰)(SCN) ₂ ·H ₂ O	8,49(s.a; 2H)	15,20 (s; 1H)	2,36 (s; 3H)	7,69 (s; 2H)	←-7,60 - 7,40 (m; 8H)→							

Abreviaturas: s: singlete; a: ancha; m: multiplete.

(*) Señales solapadas.

[a] Condiciones: T= 293 K, 200 MHz, CD₃CN. Se incluyen señales de desplazamientos de protones aromáticos y del coronando sin asignar expresados como multipletes.

[b] Condiciones: T= 293 K, 200 MHz, CD₃CN. Se incluyen señales de desplazamientos de protones aromáticos y del coronando sin asignar expresados como multipletes.



En el *espectro de rmn de ^1H* del **complejo [7.3.1]** la señal correspondiente a los protones imínicos se haya desplazada 0,48 ppm a campo bajo respecto a su posición en el espectro del complejo análogo de bario(II) y se pueden observar los satélites debidos al acoplamiento de protón con el ^{207}Pb , **figura IV.45**. La constante de acoplamiento es de $J(^1\text{H}-^{207}\text{Pb}) = 5,86$ Hz que, aunque no es muy alta, está en concordancia con la distancia Pb-N(imino) relativamente larga (2,740 Å) observada en la estructura de rayos X. Analizando la intensidad relativa del pico central, y dentro del error experimental, se puede determinar la abundancia relativa de este isótopo teniendo en cuenta las abundancias relativas naturales de todos los isótopos,^[228] resultando en este caso un valor de (7,08:1). En el espectro de rmn de protón a 248 K se observa que las señales de los protones H6 [H6(axial) y H6(ecuatorial)], aparecen como dos dobletes característicos de un sistema de *spin AB* con una constante de acoplamiento geminal de 12,20 Hz. Estos protones dejan de ser equivalentes al restringirse la interconversión conformacional intramolecular en los anillos quelatos de seis miembros $\overline{\text{M-N-C-C-C-N}}$ formados por la coordinación del plomo(II) a los nitrógenos imino y pivote de L^7 . Al realizar el experimento a alta temperatura 348 K hemos podido comprobar que la señal correspondiente a estos protones no colapsa, lo que indica que la velocidad de interconversión de este equilibrio sigue siendo lenta en la escala de tiempo de rmn a esta temperatura. En el espectro de rmn de ^1H del **complejo análogo con tiocianato, [7.3.2]**, el desplazamiento de la señal correspondiente a los protones imino es 0,06 ppm mayor que el observado en el perclorato complejo análogo, [7.3.1]. En el espectro a 248 K se observa que las señales de los protones H6 [H6(axial) y H6(ecuatorial)], aparecen como una señal ancha a 4,00 ppm asociada a un equilibrio de interconversión conformacional más rápido para los anillos quelato de seis miembros $\overline{\text{M-N-C-C-C-N}}$ formados por la coordinación del

²²⁸ A. Bashall, M. McPartlin, B.P. Murphy, H.R. Powell, S.Waikar, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1383 (1994).

plomo(II) a los nitrógenos imino y pivote de L^7 . Al realizar el experimento a alta temperatura (348 K) se observa como esta señal se transforma en una señal aguda como consecuencia del aumento de la velocidad del proceso de interconversión y consecuente equivalencia de los protones implicados. A diferencia de lo que ocurre en el espectro de [7.3.1], en el de [7.3.2] no se aprecia acoplamiento con el $^{207}\text{Pb(II)}$. Los espectros de $\text{rnm } ^{13}\text{C}$ de ambos compuestos presentan, respectivamente, quince [$\delta(\text{ppm})$: 164,6; 154,2; 150,1; 142,6; 133,5; 132,6; 131,8; 131,3; 129,4; 121,2; 69,6; 69,1; 58,8; 58,2; 57,8] y catorce [$\delta(\text{ppm})$: 163,56; 154,34; 150,54; 141,76; 133,53; 132,30; 131,43; 131,80; 131,44; 129,07; 121,35; 69,31; 68,05; 58,77 y 57,57] de las dieciséis señales esperadas. Las señales ausentes puede encontrarse solapadas con otra del compuesto o bien con la señal ancha del disolvente cerca de 118 ppm.

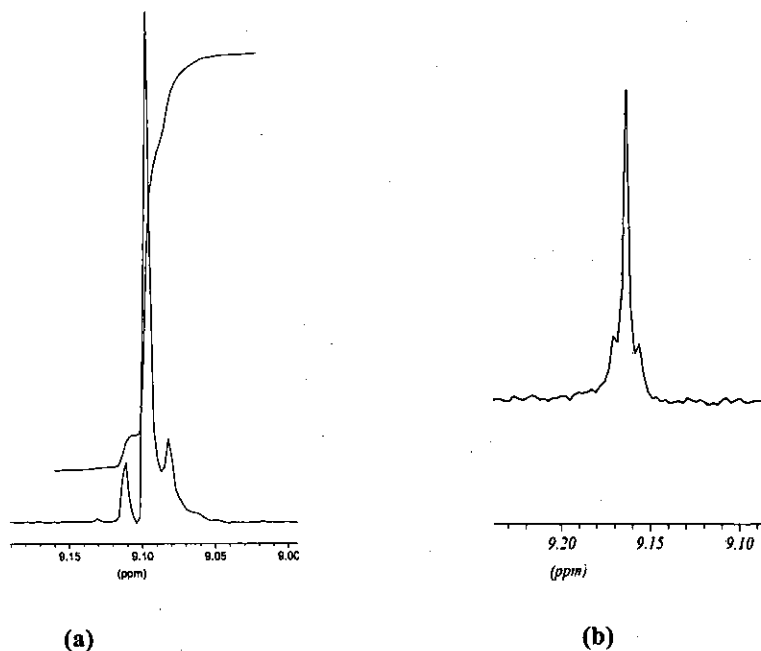


Figura IV.45. Parte de los espectros de $\text{rnm de } ^1\text{H}$ de los complejos (a) $\text{Pb(L}^7\text{)(ClO}_4\text{)·EtOH}$ y (b) $\text{Pb(L}^9\text{)(SCN)}_2\text{·2H}_2\text{O}$ mostrando los satélites por acoplamiento con el ^{207}Pb (valores de δ).

En el espectro de $\text{rnm } ^1\text{H}$ del **complejo [9.3.1]**, los protones imínicos también dan lugar a un singlete a $\delta(\text{ppm})$ 9,1, igualmente desplazada 0,48 ppm hacia campo bajo con respecto a su posición en el espectro del complejo de bario(II) análogo. Para este complejo tampoco se observa el acoplamiento con el $^{207}\text{Pb(II)}$, hecho que está de acuerdo con los elevados valores de las distancias Pb(II)-N(imino) de 2,853 y 2,930 Å observadas en la estructura de rayos X, muy superiores a las presentes en el perclorato-complejo de plomo(II) con L^7 . Por el contrario, en el espectro de $\text{rnm } ^1\text{H}$ de su análogo con tiocianato, **[9.3.2]** la señal debida a los protones azometina, que aparece a $\delta(\text{ppm})$ 9,17, sí presenta los satélites derivados del acoplamiento de estos protones con el ^{207}Pb , (**figura IV.45**). La constante de acoplamiento es de 2,92 Hz, mucho menor que en [7.3.1]. Los espectros de carbono-13 de ambos derivados de L^9 , [9.3.1] y [9.3.2] presentan, respectivamente, trece señales [$\delta(\text{ppm})$: C(3): 59,02; C(6): 57,02 [C(2), C(1): 68,01 solapadas]; C(11): 120,88; C(9): 128,07; C(10): 130,49; C(7): 131,12; C(15): 132,30; C(8): 132,18; C(16): 142,26; C(12): 149,24; C(14): 153,36 y C(13): 164,49] y catorce señales [$\delta(\text{ppm})$: 164,27; 153,98; 151,72; 141,58; 133,41; 132,34; 131,31; 130,51; 129,59; 127,92; 121,41; 68,76; 68,64 y 59,44]. Por su parte, el espectro de rnm de protón del **complejo $[\text{Pb}(\text{L}^9\text{H})(\text{NO}_3)][\text{Pb}(\text{NO}_3)_4]$** nos indica que, en disolución, la estructura debe de ser similar a la encontrada en estado sólido en la que, únicamente uno de los nitrógenos imino está coordinado. Así, el espectro, presenta dos señales debidas a los protones azometina a valores de δ 9,30(s, 1H) y 8,97(s 1H) (**figura IV.46**). La disposición asimétrica del metal en el interior de la cavidad provoca la pérdida de equivalencia de los protones H15 del anillo de piridina por lo que cada uno presenta su propia señal como multiplete a valores de 8,41 (1H) y 8,24 (1H). La señal correspondiente al protón H16 se presenta a δ 8,63 (1H). Las señales de los anillos bencílicos se presentan a campo más alto, 7,25 – 7,57 ppm, también como multipletes debido a la disposición asimétrica del plomo(II), lo que nos impide determinar sus constantes de acoplamiento. A 4,72 ppm se

observa un doblete que integra por dos protones, que podría asignarse al grupo bencilo unido al nitrógeno pivote protonado N(5). El acoplamiento este protón y los protones de este grupo bencilo sería el responsable de que esta señal se presente como un doblete. Y, al igual que sucede para los complejos análogos ya descritos con tiocianato y perclorato de plomo(II), en la región correspondiente a los fragmentos etilénicos del coronando aparecen complicados multipletes de difícil interpretación.

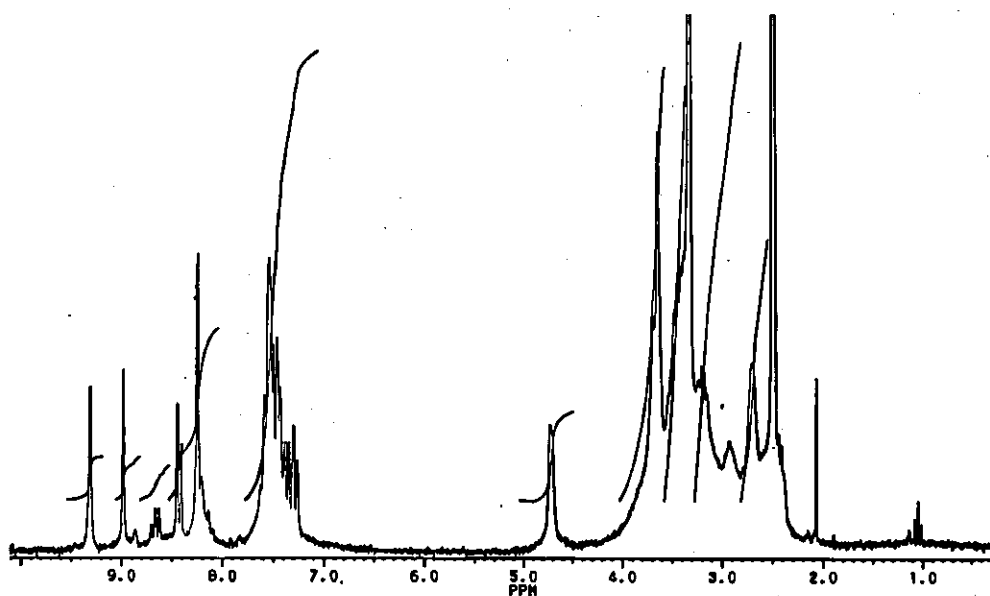


Figura IV.46. Espectro de rmn de ^1H del complejo $[\text{Pb}(\text{L}^9\text{H})(\text{NO}_3)][\text{Pb}(\text{NO}_3)_4]$ (valores de δ).

En el espectro del complejo [8.3.1], la señal correspondiente a los protones azometina aparece como un singlete agudo a 8,78 ppm. En la estructura cristalina del complejo, en cambio, el plomo(II) se encuentra en un lado de la cavidad coordinado a uno sólo de los grupos imino. Si esta estructura se mantuviese en disolución, deberían observarse dos señales para los grupos imino en su espectro de rmn. El hecho de que sólo se observe una

única señal puede explicarse de tres formas diferentes: **i)** en primer lugar es posible que el complejo adopte una estructura diferente en estado sólido y en disolución (lo cual no es extraño y ha sido documentado frecuentemente en la bibliografía),^[229] **ii)** en segundo lugar es posible que, de nuevo, exista un proceso de intercambio para la posición del metal entre las dos posiciones equivalentes a ambos extremos de la cavidad y que este proceso de intercambio sea lo suficientemente rápido en la escala de tiempo de rnm para que haga que los dos protones imínicos sean equivalentes en disolución; y **iii)** finalmente es posible que los protones imínicos, que son químicamente diferentes, resulten magnéticamente equivalentes porque la presencia del enlace de hidrógeno tenga el mismo efecto que la coordinación sobre el desplazamiento. Por su parte, la señal de los protones del anillo fenólico se presentan como un singlete ancho a 7,85 ppm y el grupo metilo en *para* al OH a 2,40 (s) ppm. A valores de campo mayores, y solapadas en complicados multipletes, se pueden observar las señales debidas a los protones de los anillos bencílicos 7,61 (m; 2H), 7,44 (m; 4H), 7,14 (d; 1H) y 7,10 (m, 1H). La señal correspondiente al protón fenólico no es posible identificarla. Nuevamente la región entre los 2,50 y 4,50 ppm es difícil de interpretar como consecuencia de la pérdida de equivalencia de los protones debido a la coordinación de los dadores del coronando al catión metálico.

En el espectro de rnm ^1H del **compuesto [10.3.1]**, sin embargo, sí que se observan dos señales debidas a protones azometina como sería de esperar de la estructura de rayos X: un singlete a 8,43 ppm, que presenta dos satélites debido al acoplamiento con el ^{207}Pb y otra que aparece como un doblete a 8,77 ppm, **figura IV.47**. En este caso, la constante de acoplamiento $J(^1\text{H}-^{207}\text{Pb})$ tiene un valor realmente importante (42,96 Hz), lo que refleja una fuerte interacción entre el plomo(II) y el nitrógeno imino N(1) que está de acuerdo con el valor tan pequeño encontrado para la distancia de enlace,

²²⁹ K. N. Adam, B. J. McCool, A. J. Leong, L. F. Lindoy, C. W. G. Ansell, P. J. Baille, K. P. Dancy, L. A. Drummond, K. Henrick, M. McPartlin, D. K. Uppal, P. A. Tasker, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 3435-3444 (1990).

2,548(2) Å, observada en la estructura cristalina. El doblete tiene una constante de acoplamiento de 12,62 Hz y tanto el desdoblamiento como la constante de acoplamiento, están de acuerdo con la transferencia del protón fenólico al nitrógeno imínico no coordinado N(2) que sugeríamos a la vista de la estructura de rayos X. Este tipo de transferencia intramolecular del protón ha sido descrita con anterioridad en disolución en otros criptatos metálicos con fragmento imino-fenol.^[230, 231] El resto de las señales presentes en el espectro son coherentes con la estructura observada en rayos X y la asignación se encuentra recogida en la tabla IV.47.

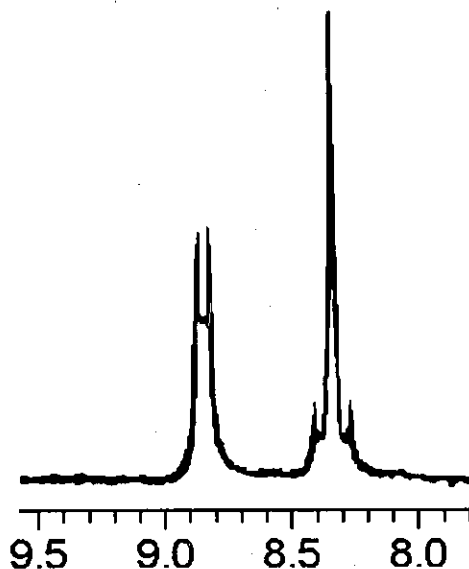
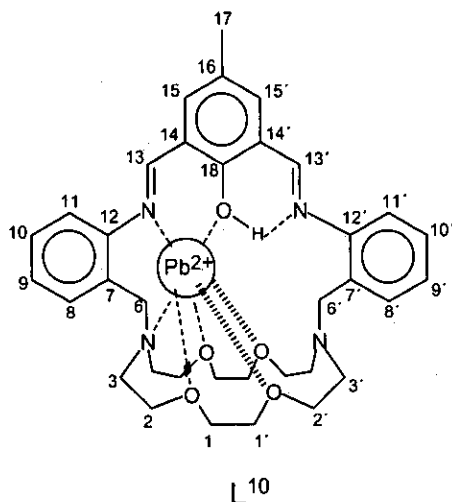


Figura IV.47. Parte del espectro de $\text{rmn } ^1\text{H}$ de $\text{Pb}(\text{L}^{10})(\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ mostrando los satélites por acoplamiento con el ^{207}Pb (valores de δ).

²³⁰ M. G. B. Drew, O. W. Howarth, G. G. Morgan, J. Nelson, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 3149 (1994).

²³¹ F. Avecilla, R. Bastida, A. de Blas, D. E. Fenton, A. Macías, A. Rodríguez, T. Rodríguez-Blas, S. García-Granda, R. Corzo-Suárez, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 409-413 (1997).

Tabla IV.47. Asignación de las señales de rnmn ^1H y ^{13}C en CD_3CN para $\text{Pb}(\text{L}^{10})(\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.



^1H	$\delta(\text{ppm})$	^{13}C	$\delta(\text{ppm})$
OH	15,46 (s, a; 1H)	-	-
-	-	C18	170,2
H13'	8,77 (d; 1H)	C13'	162,8
H13	8,43 (s+d; 1H)	C13	168,7
H15'	7,79 (s; 1H)	C15'	142,4
H15	7,77 (s; 1H)	C15	148,7
H10, H10', H9'	7,61 (m; 3H)	C10, C10', C9'	130,8; 129,9; 121,4
H8, H8', H11'	7,48 (d; 3H)	C8, C8', C11'	131,6; 131,4; 129,6
H9	7,38 (t; 1H)	C9	127,3
H11	7,11 (d; 1H)	C11	123,5
-	-	C7, C7', C14,	131,1; 125,8; 125,5;
-	-	C14', C16	126,0; 118,1
H1, H1', H2, H2',			
H6, H6'	2,5 - 3,5	C1, C2, C3,	69,8; 68,5; 61,5; 61,3;
H3, H3'		C3', C6, C6'	58,1; 57,4
H17	2,37 (s; 3H)	C17	18,6

^a Condiciones: T= 293 K, 500 MHz, asignación realizada a partir de experimentos 2D H,H COSY, HMQC y HMBC, $J_{13',\text{NH18}} = 12,62$ Hz, $J_{13,^{207}\text{Pb}} = 42,96$ Hz, $J_{11,10} = 7,27$ Hz, se incluyen desplazamientos de protones aromáticos y del coronando sin asignar expresados como multipletes.

Finalmente, y a diferencia del espectro de resonancia magnética nuclear de protón del compuesto [10.3.1], el del **complejo [10.3.2]** (tabla IV.46) presenta una única señal ancha correspondiente a los protones imino a 8,49 ppm. Parece evidente que o bien la estructura en disolución es diferente a la descrita para el perclorato [10.3.1], porque la posición del plomo(II) es completamente simétrica respecto al hueco del macrociclo, o bien el mecanismo de intercambio del metal entre ambos lados de la cavidad es más rápido que en el perclorato complejo. Probablemente, la presencia de uno u otro contraión (perclorato o tiocianato) modifique la velocidad de intercambio del plomo(II) en el interior de la cavidad macrocíclica al igual que sucedía en los complejos de bario(II) con el receptor L¹⁰. Por otra parte, la señal correspondiente a los protones aromáticos del anillo fenólico aparece como un singlete a 7,69 ppm y las debidas a los anillos bencílicos como complicados multipletes entre 7,60 y 7,40 ppm. La señal del grupo metilo en *para* al OH aparece a 2,36 (s), la señal debida al hidrógeno del grupo OH se observa a 15,20 ppm ligeramente ensanchada. Las señales correspondientes a los protones bencílicos y etilénicos del coronando se presentan mal resueltas y muy anchas a 3,95, 3,53 y 2,97 ppm.

IV.3.2.b. Caracterización estructural del complejo de cadmio(II)

El *espectro de masas-FAB* del único complejo de cadmio que se ha podido preparar con estos macrobicyclos (concretamente el derivado del macrobicyclo L⁷, **compuesto [7.2.1]**) presenta los picos debidos a las entidades [L⁷+H]⁺, [Cd(L⁷)]⁺ y [Cd(L⁷)(ClO₄)]⁺ a valores de *m/z* 528, 641 y 740, respectivamente y no se observa ningún pico en el que esté presente la unidad BaL⁷ de la que deriva por transmetalación lo que confirma que la transmetalación tuvo lugar de forma totalmente efectiva y que la estructura del macrobicyclo L⁷ permanece inalterada en el complejo de cadmio(II). Su *espectro infrarrojo*, registrado en KBr, presenta las bandas de tensión modo

$\nu(\text{C}=\text{N})$ de los grupos imino a 1641 cm^{-1} y $\nu(\text{C}=\text{N})$ de la piridina a 1589 cm^{-1} y las bandas ν_3 y ν_4 debidas, respectivamente, a la tensión asimétrica y a la flexión asimétrica de los grupos perclorato a valores de 1095 y 623 cm^{-1} .

Por recristalización del compuesto en acetonitrilo, se obtuvieron monocristales aptos para su estudio por *difracción de rayos X*. Los cristales contienen el catión complejo $[\text{Cd}(\text{L}^7)]^{2+}$ y dos grupos percloratos iónicos. En la **figura IV.48** se muestra la estructura del catión complejo. A pesar de que el número de coordinación del Cd^{2+} en este catión complejo, $\text{NC} = 7$, es el mismo que el que muestra el Pb^{2+} en el catión complejo $[\text{Pb}(\text{L}^7)(\text{ClO}_4)]^+$ discutido en el apartado anterior, tanto la naturaleza de los átomos dadores a los que se encuentra coordinado, como el poliedro de coordinación y la conformación del macrobiciclo son muy diferentes. En la **tabla IV.48** se recogen algunas distancias y ángulos de enlace seleccionados para la esfera de coordinación.

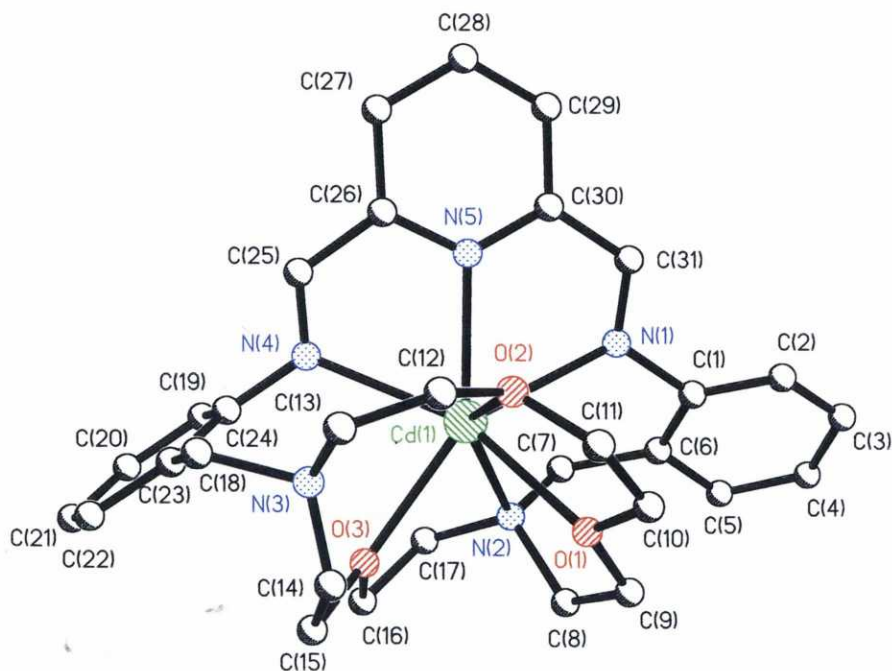


Figura IV.48. Estructura del catión-complejo $[\text{Cd}(\text{L}^7)]^{2+}$. (Para mayor claridad se omiten los átomos de hidrógeno).

Tabla IV.48. Distancias de enlace (en Å) y ángulos de enlace (en grados) para el catión complejo $[\text{Cd}(\text{L}^7)]^{2+}$.

Cd(1)-N(2)	2,349 (10)	Cd(1)-N(5)	2,370 (9)
Cd(1)-O(1)	2,376 (11)	Cd(1)-N(4)	2,418 (12)
Cd(1)-O(3)	2,459 (9)	Cd(1)-O(2)	2,491 (9)
Cd(1)-N(1)	2,561 (10)		
N(2)-Cd(1)-N(5)	129,6 (3)	N(2)-Cd(1)-O(1)	72,8 (4)
N(5)-Cd(1)-O(1)	126,8 (4)	N(2)-Cd(1)-N(4)	116,4 (4)
N(5)-Cd(1)-N(4)	68,7 (4)	O(1)-Cd(1)-N(4)	153,1 (4)
N(2)-Cd(1)-O(3)	68,3 (3)	N(5)-Cd(1)-O(3)	145,5 (4)
O(1)-Cd(1)-O(3)	84,4 (4)	N(4)-Cd(1)-O(3)	76,8 (3)
N(2)-Cd(1)-O(2)	138,1 (4)	N(5)-Cd(1)-O(2)	77,8 (4)
O(1)-Cd(1)-O(2)	65,4 (4)	N(4)-Cd(1)-O(2)	102,5 (4)
O(3)-Cd(1)-O(2)	108,6 (3)	N(2)-Cd(1)-N(1)	78,1 (3)
N(5)-Cd(1)-N(1)	64,2 (4)	O(1)-Cd(1)-N(1)	79,5 (4)
N(4)-Cd(1)-N(1)	126,2 (4)	O(3)-Cd(1)-N(1)	145,7 (3)
O(2)-Cd(1)-N(1)	91,9 (3)		

El poliedro de coordinación en torno al cadmio se puede describir como un octaedro piramidado en una de sus caras con un elevado grado de distorsión, **figura IV.49**. El ion Cd^{2+} se enlaza a ambos nitrógenos imínicos [Cd(1)-N(4): 2,418 Å y Cd(1)-N(1): 2,561 Å], al nitrógeno de la piridina [Cd(1)-N(5): 2,370 Å] a los tres oxígenos del coronado [Cd(1)-O(1): 2,376 Å, Cd(1)-O(2): 2,491 Å; Cd(1)-O(3): 2,459 Å], y a un nitrógeno pivote [Cd(1)-N(2): 2,349 Å]. El mayor acercamiento de todos los dadores al cadmio(II) con respecto al que observamos en la estructura del complejo $[\text{Pb}(\text{L}^7)(\text{ClO}_4)]^+$ está favorecido por la ausencia del ion perclorato en la esfera de coordinación del cadmio(II), así como, probablemente, por la ausencia del efecto del par $6s^2$ que parece actuar en el caso del derivado de plomo(II). Las distancias encontradas para los enlaces que el cadmio establece con los nitrógenos imino se diferencian en 0,147 Å y caen dentro del intervalo de distancias determinadas experimentalmente en otras estructuras cristalinas de

complejos con fragmentos similares.^[232- 236] Las interacciones más fuertes son las que se establecen entre el metal y el nitrógeno de la piridina, uno de los nitrógenos pivote, y el O(1) del coronando, respectivamente. A la vista del valor de la distancia [Cd(1)-N(3): 3,133 Å] se puede decir que el nitrógeno pivote N(3) no participa en la coordinación al cadmio(II).

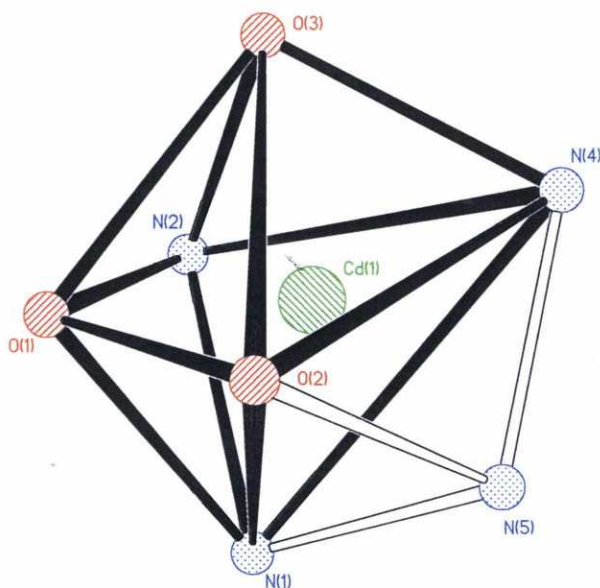


Figura IV.49. Poliedro de coordinación para el Cd(II) en $[Cd(L^7)]^{2+}$.

Los planos que contienen a los anillos bencílicos se encuentran formando un ángulo de 61° . A diferencia de todos los criptatos de plomo,

²³² M. G. B. Drew, J. de O. Cabral, M. F. Cabral, F. S. Esho, S.M Nelson, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, 1033 (1979).

²³³ Xin-You Xu, Jiang-Ling Chen, Qin-Hui Luo, Meng-Chang Shen, Xiao-Yun Huang, Quiang-Jin Wu, *Polyhedron*, **16**, 223 (1997).

²³⁴ M. G. B. Drew, S. G. McFall, S. M. Nelson, *J.C.S. Dalton*, 575 (1979).

²³⁵ S. M. Nelson, S. G. McFall, M. G. B. Drew, A. H. B. Othman, B. Mason, *J. Chem. Soc Chem. Comm.*, 197 (1977).

²³⁶ K. R. Adam, S. Donnelly, A. J. Leong, L. F. Lindoy, B. J. McCool, A. Bashall, M. R. Dent, B. P. Murphy, M. Mcpartlin, D. E. Fenton, P. A. Tasker, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1635 (1990).

ahora el anillo de la piridina y los dos grupos imínicos se disponen en un mismo plano a la vista del valor de los ángulos diedros [N(5)-C(26)-C(25)-N(4): $-3,4^\circ$ y N(5)-C(30)-C(31)-N(1): 0°]. Los ángulos de enlace para los átomos de carbono del grupo imino de hibridación sp^2 son muy próximos a los 120° esperados [C(26)-C(25)-N(4): $121,9^\circ$ y C(30)-C(31)-N(1): $119,4^\circ$] lo que, junto con el valor encontrado para los ángulos diedros provoca que la distancia entre ambos nitrógenos imino sea de $4,442 \text{ \AA}$, considerablemente más pequeña que las observadas en los complejos análogos derivados de L^7 con plomo(II) ($4,855 \text{ \AA}$) y bario(II) ($5,002 \text{ \AA}$). El plano que contiene al anillo de piridina y ambos iminos se encuentra formando un ángulo de $34,3^\circ$ con el plano que contiene al anillo bencílico enlazado al coronando a través del N(2) y de $96,9^\circ$ con respecto al plano del otro anillo.

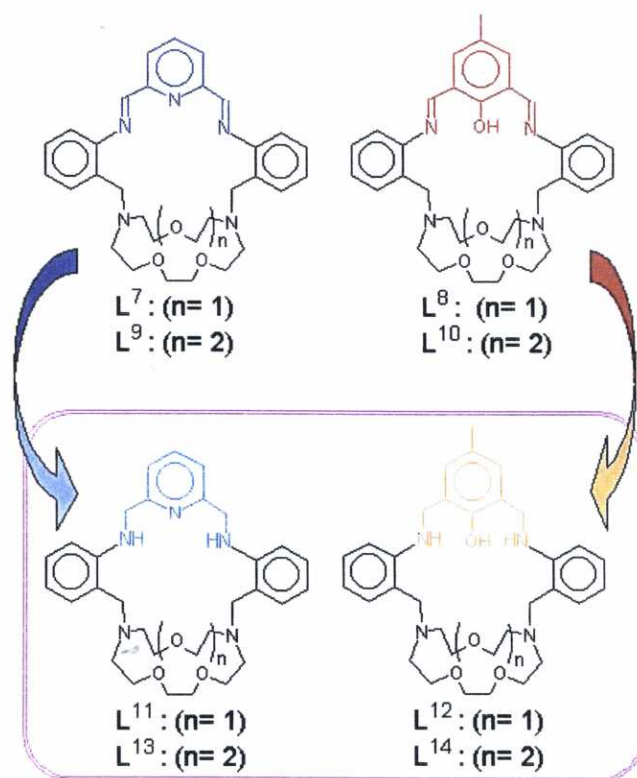
Si comparamos la conformación que presenta el macrobiciclo L^7 en este complejo con la que adopta cuando coordina al plomo(II) y bario(II) se pueden apreciar cambios muy significativos respecto al plegamiento que presenta el coronando y a las distancias entre los nitrógenos pivote. Mientras que en el complejo de bario(II) es posible encontrar a cuatro de los seis dadores del coronando formando un plano, tanto para el complejo de plomo(II) como en el de cadmio(II) este hecho no se produce. Si comparamos el valor de las distancias existentes entre los nitrógenos pivote, se puede observar que el valor de la misma en el complejo de cadmio(II) ($4,870 \text{ \AA}$) es claramente superior al observado en el complejo de plomo(II) ($4,688 \text{ \AA}$). Las distancias observadas en cualquiera de estos complejos son, sin embargo, considerablemente menores a la encontrada en el análogo de bario(II) ($5,389 \text{ \AA}$). En los tres complejos los ángulos N(pivote)-C(bencílico)-C(bencílico) son muy similares, oscilando entre los $114,1^\circ$ y los $117,0^\circ$.

El compuesto es soluble en acetonitrilo y el valor de la **conductividad molar** en este disolvente (concentración $\text{aprox.} 10^{-3} \text{ M}$; 20°C) es de $266 \text{ cm}^2\Omega^{-1}\text{mol}^{-1}$ y cae en el intervalo típico para los electrolitos 2:1 en

acetonitrilo.^[204] Su *espectro de rmn* de protón a temperatura ambiente, realizado en acetonitrilo deuterado, presenta señales anchas y mal resueltas. En él se observa una única señal ancha correspondiente a los protones imino a 8,77 ppm. El ensanchamiento de esta señal nos hizo pensar que podrían existir equilibrios en disolución que hagan que ambos protones imino dejen de ser equivalentes. Estos equilibrios serían lo suficientemente rápidos en disolución como para no poder distinguir ambos protones imino en el espectro realizado a temperatura ambiente. Cuando el experimento se registró a 308 K se apreció una disminución en la anchura de la señal. En el espectro realizado a 298 K, las señales correspondientes a los protones de la piridina se presentan a 8,52 ppm (t; 1H, $J_{16,15} = 7,80$ Hz); 8,23 ppm (d; 2H, $J_{15,16} = 7,32$ Hz) y las de los anillos aromáticos a campo más alto, 7,00 -7,70 ppm, como señales anchas que nos impide determinar las constantes de acoplamiento para estos protones. Se observan dos singletes anchos a 4,65 y 4,19 ppm correspondientes a los protones bencílicos. El diferente comportamiento de ambos grupos de protones bencílicos lo podemos atribuir a la presencia de equilibrios en disolución que hacen que los protones bencílicos próximos al nitrógeno pivote no coordinado y los al nitrógeno próximos al pivote coordinado dejen de ser equivalentes y aparezcan a un valor de δ diferente. La forma ancha de estas señales nos sugiere que se trata de un equilibrio lento en el que la interconversión de los protones bencílicos se ve restringida por la elevada rigidez de la estructura. Al aumentar la temperatura (348 K) estas señales anchas desaparecen pero sin llegar a colapsar por lo que el espectro resulta poco informativo a la hora de describir los equilibrios conformacionales existentes en disolución, si bien confirma que el proceso de interconversión es lento. Al igual que sucede para los complejos análogos con L^7 ya descritos con tiocianato y perclorato de plomo(II), en la región correspondiente a los fragmentos etilénicos del coronando aparece con complicados multipletes de difícil interpretación entre los 3,65 y 2,47 ppm.

IV.4. MACROBICICLOS LATERALES CON GRUPOS AMINA [L¹¹ a L¹⁴]

Estructuralmente los macrobiciclos L¹¹, L¹², L¹³ y L¹⁴ derivan de los macrobiciclos base de Schiff L⁷, L⁸, L⁹ y L¹⁰, respectivamente, tal como se muestra en el **esquema IV.8**. Estos nuevos receptores son, aparentemente, menos rígidos que los diimínicos de los que derivan ya que al reducir los grupos imino a amina secundaria se modifican las propiedades coordinativas de estos átomos de nitrógeno y la flexibilidad de la cadena quelatante espaciadora aumenta notablemente permitiendo que los nuevos macrobiciclos puedan acomodarse más fácilmente a las exigencias coordinativas de un catión particular.



Esquema IV.8.

Tal como se describe en detalle en la Parte Experimental, estos nuevos receptores L^{11} , L^{12} , L^{13} y L^{14} se pueden preparar muy fácilmente por desmetalación reductiva de los perclorato-complejos de plomo(II) con los macrobiciclos laterales base de Schiff L^7 , L^8 , L^9 y L^{10} , compuestos [7.3.1], [8.3.1], [9.3.1] y [10.3.1], respectivamente. Los *espectros de infrarrojo* confirman que la reducción ha sido efectiva, pues en ningún caso se observa la señal correspondiente a la tensión $\nu(C=N)$ del grupo imino, pero sí muestran las correspondientes a la tensión y flexión de la amina formada (tabla IV.49). Por su parte, los correspondientes *espectros de masas-FAB*, realizados empleando NOBA como matriz líquida, presentan los picos esperados debidos a las entidades $[L^{11}+H]^+$ a m/z 532; $[L^{12}+H]^+$ a m/z 562; $[L^{13}+H]^+$ a m/z 576 y $[L^{14}+H]^+$ a m/z 606 con una intensidad del 100%, excepto el último que aparece con un %BPI del 28%.

Tabla IV.49. Principales bandas en los espectros de ir (cm^{-1}) realizados en KBr de los receptores L^{11} , L^{12} , L^{13} y L^{14} .

Ligando	$\nu(\text{NH})$ (cm^{-1})	$\delta(\text{NH})$ (cm^{-1})
L^{11}	3263	1604
L^{12}	3244	1605
L^{13}	3246	1594
L^{14}	3330, 3280	1614

Los *espectros de rmn* de protón de los receptores que incorporan un anillo de piridina como espaciador L^{11} y L^{13} , se realizaron en acetonitrilo deuterado y los de protón se asignan en las tablas IV.57 y IV.58 (ver pág. 342 y 343). En el espectro de L^{11} la señal correspondiente a los grupos amina secundaria aparece como una señal ancha a 2,70 ppm y los protones metilénicos en *orto* al nitrógeno de la piridina, H13, aparecen como un

singlete agudo a 4,42 ppm. A 2,55 ppm aparece el triplete correspondiente a los protones H3 y H5 y entre los 3,30 y 3,50 ppm se observan un triplete y un multiplete que corresponden a los protones H1, H2 y H4. Los protones bencílicos, H6, aparecen como un singlete a 3,59 ppm. El espectro de L^{13} es muy similar al de L^{11} en la región aromática pero hay que destacar el diferente valor de desplazamiento observado para la señal correspondiente a los grupos amina secundaria que aparecen como una señal ancha a 7,61 ppm. Los protones metilénicos en *orto* al nitrógeno de la piridina H13 aparecen como un doblete a 4,44 ppm acoplados con los protones de los grupos amina secundaria con un valor para la constante de acoplamiento de 3,9 Hz. Como consecuencia de la presencia de equilibrios conformacionales en disolución, las señales correspondientes a los protones etilénicos del coronando se muestran como complicados multipletes. Así, los protones H3 aparecen como dos multipletes a 2,76 y 2,50 ppm. En la región de 3,30 a 3,50 ppm se observan otros dos multipletes que se corresponden con los protones H1 y H2. Los protones bencílicos, H6, aparecen como un singlete a 3,61 ppm.

En cuanto a los receptores L^{12} y L^{14} , que contienen fenol como espaciador, nuevamente presentan espectros de rmn de protón bien resueltos en la zona de campo bajo lo que permitió asignar algunas señales y calcular algunas de las constantes de acoplamiento. En el espectro de L^{12} , realizado en cloroformo deuterado, podemos observar una señal un poco ancha a 8,5 ppm que corresponde al protón del grupo fenol. Debido a que no disponemos de espectros bidimensionales para los ligandos, no hemos podido asignar correctamente las señales de los protones en la zona de los aromáticos pero se diferencia un triplete a 7,20 ppm superpuesto con la señal del disolvente y un triplete de dobletes centrado a 6,73 ppm y que corresponden con los protones H9-H10. A 7,10 ppm aparece el singlete agudo correspondiente al protón H15. Seguidamente aparecen dos dobletes que podemos asignar a los protones H8 - H11, centrados a 7,0 y 6,87 ppm con unas constantes de acoplamiento $J = 6,59$ Hz. y $J = 7,82$ Hz. Los hidrógenos metilénicos H13 unidos a la amina

aparecen como señales anchas a 4,1 y 4,6 ppm. Se puede distinguir también el singlete agudo que originan los tres hidrógenos del grupo metilo en la cabeza del macrociclo, y que se sitúa a 2,66 ppm. El resto de las señales se encuentran solapadas en los multipletes de la región 2,3 a 3,7 ppm incluidas las señales de las aminas. El espectro de **L¹⁴** también presenta una señal a 8,45 ppm ancha debida al protón del grupo alcohol. A 7,13 y 6,61 ppm aparecen dos tripletes que corresponden con los protones H9-H10, y a 7,0 y 6,78 ppm dos dobletes debidos a los protones H8-H11. El singlete de H15 se sitúa a 7,09 ppm y solapa con la señal anterior. Los protones de los grupos amina secundaria se presentan como una banda ancha a 6,71 ppm parcialmente solapada con uno de los dobletes descritos anteriormente.

Por lo que respecta a los espectros de rmn de ^{13}C , el del receptor **L¹¹** presenta 13 de las 16 señales esperadas a $\delta(\text{ppm})$: 138,00; 131,06; 129,37; 123,79; 122,28; 116,76; 110,60; 70,87; 69,99; 61,65; 56,16; 55,56 y 50,10; las señales ausentes pueden encontrarse solapadas con otras del compuesto o bien con la señal ancha del disolvente cerca de 118 ppm. En los de los otros tres receptores aparecen las señales esperadas a valores de $\delta(\text{ppm})$ **L¹²** 152,27; 148,39; 130,26; 129,90; 128,70; 128,53; 124,99; 123,69; 117,64; 111,70; 70,61; 70,50; 69,96; 60,68; 55,33; 54,47; 44,55 y 20,47; $\delta(\text{ppm})$ **L¹³** 138,12; 130,93; 129,30; 123,53; 120,49; 116,74; 110,67; 71,32; 70,52; 69,50; 69,37; 60,17; 54,63 y 50,49 y $\delta(\text{ppm})$ **L¹⁴** 149,36; 131,27; 129,98; 129,24; 128,98; 124,67; 117,40; 112,09; 71,01; 70,90; 69,82; 60,03; 55,26; 54,78; 45,51 y 20,57.

Se obtuvieron monocristales adecuados para su estudio por *difracción de rayos X* de los receptores **L¹²** y **L¹³**. Los primeros por lenta evaporación de una disolución etanólica del receptor durante el proceso de aislamiento del mismo y los segundos por recristalización de **L¹³** en acetonitrilo.

Los **cristales** de **L¹²** contienen dos moléculas de receptor en la unidad asimétrica (**figura IV.50**), en las que se observa un cierto desorden en algunos

átomos de carbono, siendo sus índices de ocupación [C(3A): 0,45223; C(3B): 0,54777] y [C(36A)-C(37A): 0,56246; C(36B)-C(36B): 0,43754]. Los nitrógenos pivote del fragmento coronando se encuentran en conformación *endo-endo* y parece que esta conformación viene impuesta por la presencia de enlaces de hidrógeno intramoleculares. En ambas moléculas, por un lado, el protón del grupo fenol interacciona con un grupo amina secundaria adyacente [N(3)---H(4)O(4): 2,12 Å, N(3)-O(4): 2,81 Å, N(3)-H(4)-O(4): 142,3°; N(7)---H(8)O(8): 2,12 Å, N(7)-O(8): 2,81 Å, N(7)-H(8)-O(8): 142,9°] que a su vez tiene a su protón implicado en un enlace de hidrógeno con el nitrógeno pivote próximo [N(1)---H(3)N(3): 2,39 Å, N(1)-N(3): 2,83 Å, N(1)-H(3)-N(3): 112,1°; N(5)---H(7)N(7): 2,38 Å, N(5)-N(7): 2,83 Å, N(5)-H(7)-N(7): 113,0°]. Por otro lado, el grupo amina secundaria que no interacciona con el protón fenólico establece un enlace de hidrógeno con el nitrógeno pivote vecino [N(2)---H(4A)N(4): 2,28 Å, N(2)-N(4): 2,82 Å, N(2)-H(4A)-N(4): 120,2°; N(6)---H(8A)N(8): 2,36 Å, N(6)-N(8): 2,86 Å, N(6)-H(8A)-N(8): 117,4°]. En la **tabla IV.50** se indican distancias y ángulos de enlace seleccionados para ambas moléculas.

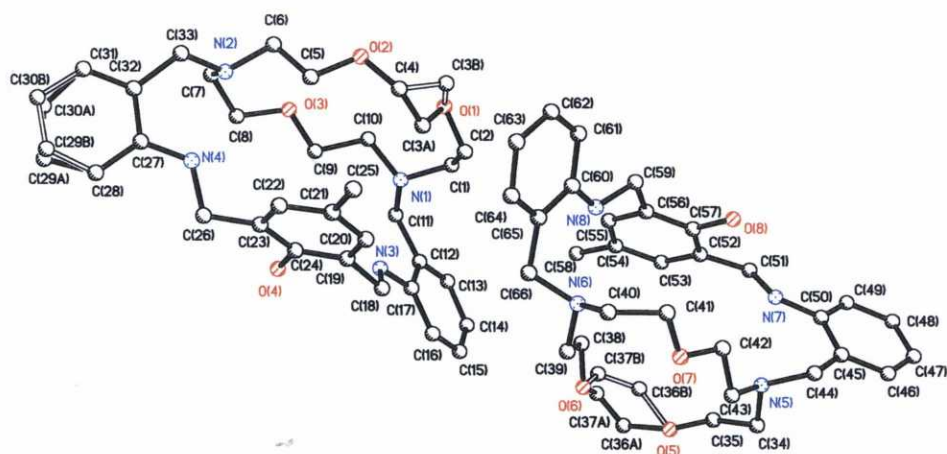


Figura IV.50. Estructura del receptor L¹². (Para mayor claridad se omiten los átomos de hidrógeno).

Tabla IV.50. Distancias de enlace (en Å) y ángulos de enlace (en grados) seleccionados para L¹².

N(1)-C(10)	1,642 (4)	O(3)-C(8)	1,418 (4)
N(1)-C(11)	1,467 (4)	O(4)-C(24)	1,380 (4)
N(1)-C(1)	1,479 (4)	N(4)-C(27)	1,376 (4)
O(1)-C(2)	1,379 (5)	N(4)-C(26)	1,438 (4)
O(1)-C(3B)	1,431 (7)	O(5)-C(35)	1,398 (4)
O(1)-C(3A)	1,533 (11)	O(5)-C(36A)	1,417 (7)
O(2)-C(5)	1,387 (4)	O(5)-C(36B)	1,487 (10)
O(2)-C(4)	1,429 (5)	N(5)-C(43)	1,462 (4)
N(2)-C(33)	1,467 (4)	N(5)-C(44)	1,473 (4)
N(2)-C(7)	1,472 (4)	N(5)-C(34)	1,476 (4)
N(2)-C(6)	1,474 (4)	N(6)-C(40)	1,461 (4)
N(3)-C(17)	1,400 (4)	N(6)-C(66)	1,466 (4)
N(3)-C(18)	1,456 (4)	N(6)-C(39)	1,477 (4)
O(3)-C(9)	1,418 (4)	N(6)-C(38)	1,336 (4)
O(6)-C(38)	1,336 (4)	N(7)-C(51)	1,454 (4)
O(6)-C(37A)	1,427 (9)	O(8)-C(57)	1,374 (4)
O(6)-C(37B)	1,460 (12)	N(8)-C(60)	1,383 (4)
O(7)-C(42)	1,385 (4)	N(8)-C(59)	1,449 (4)
O(7)-C(41)	1,423 (4)	N(7)-C(50)	1,396 (4)
C(10)-N(1)-C(11)	111,6 (3)	C(40)-N(6)-C(66)	113,7 (3)
C(10)-N(1)-C(1)	111,8 (3)	C(40)-N(6)-C(39)	113,6 (3)
C(11)-N(1)-C(1)	111,9 (3)	C(66)-N(6)-C(39)	111,9 (3)
C(2)-O(1)-C(3)	93,3 (5)	C(38)-O(6)-C(37A)	124,1 (8)
C(5)-O(2)-C(4)	112,2 (4)	C(38)-O(6)-C(37B)	102,3 (8)
C(33)-N(2)-C(7)	112,9 (3)	C(37A)-O(6)-C(37B)	21,8 (12)
C(33)-N(2)-C(6)	112,5 (3)	C(42)-O(7)-C(41)	113,9 (3)
C(7)-N(2)-C(6)	114,2 (3)	N(1)-C(11)-C(12)	114,3 (3)
C(9)-O(3)-C(8)	114,2 (3)	N(3)-C(18)-C(19)	111,2 (3)
C(35)-O(5)-C(36A)	123,9 (5)	N(4)-C(26)-C(23)	110,2 (3)
C(35)-O(5)-C(36B)	99,8 (7)	N(2)-C(33)-C(32)	114,1 (3)
C(36A)-O(5)-C(36B)	45,5 (6)	N(5)-C(44)-C(45)	113,3 (3)
C(43)-N(5)-C(44)	111,7 (3)	N(7)-C(51)-C(52)	111,5 (3)
C(43)-N(5)-C(34)	111,9 (3)	N(8)-C(59)-C(56)	109,0 (3)
C(44)-N(5)-C(34)	112,0 (3)	N(6)-C(66)-C(65)	113,6 (3)

La reducción de los grupos imino del macrobicyclo base de Schiff L⁸ aminas secundarias otorga una mayor flexibilidad a la estructura de L¹² que queda reflejada en el elevado plegamiento presente en el receptor orgánico. Los valores de las distancias entre los nitrógenos amina secundaria son de

6,116 y 6,109 Å, y los valores para la distancia entre los nitrógenos pivote son de 5,987 y 5,910 Å. Los valores de esta última, son inferiores al encontrado en la diamina L^1 (6,11 Å). Esto viene motivado por la presencia del tercer anillo en el receptor L^{12} que impone restricciones estructurales y obliga al fragmento coronando a contraerse.

La estructura de L^{13} se muestra en la figura IV.51 (ver tabla IV.51 para distancias y ángulos de enlace) en la que se aprecia, de nuevo, la conformación *endo-endo* para los nitrógenos pivote del fragmento coronado. Nuevamente dicha conformación viene impuesta por la presencia de enlaces de hidrógeno intramoleculares. Por un lado, el grupo amino que contiene al nitrógeno N(4) interacciona con N(1), N(1)---H(4)N(4): 2,38 Å, N(1)-N(4): 2,83 Å, N(1)-H(4)-N(4): 113,1° y por otro, el grupo amino que contiene al nitrógeno N(2) interacciona con el nitrógeno pivote N(5), N(5)---H(2)N(2): 2,38 Å, N(5)-N(2): 2,96 Å, N(5)-H(2)-N(2): 125,0°.

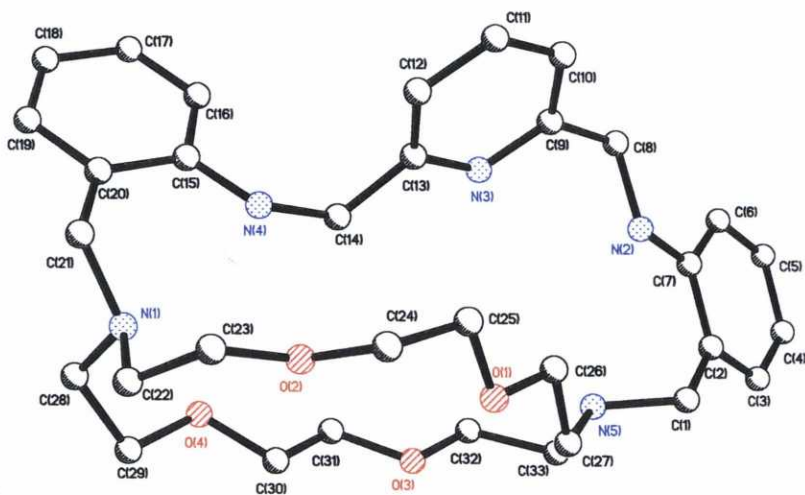


Figura IV.51. Estructura del receptor macrobicclico L^{13} . (Para mayor claridad se omiten los átomos de hidrógeno).

Tabla IV.51. Distancias de enlace (en Å) y ángulos de enlace (en grados) para L^{13} .

O(1)-C(26)	1,388 (4)	O(4)-C(30)	1,382 (4)
O(1)-C(25)	1,425 (4)	O(4)-C(29)	1,416 (3)
O(2)-C(23)	1,407 (4)	N(1)-C(22)	1,459 (4)
O(2)-C(24)	1,412 (4)	N(1)-C(21)	1,463 (4)
O(3)-C(31)	1,391 (4)	N(1)-C(28)	1,464 (3)
N(2)-C(8)	1,444 (3)	N(3)-C(9)	1,339 (3)
N(3)-C(13)	1,342 (3)	N(4)-C(15)	1,378 (3)
N(4)-C(14)	1,450 (3)	N(5)-C(33)	1,461 (4)
N(5)-C(1)	1,471 (4)	N(5)-C(27)	1,479 (4)
O(3)-C(32)	1,406 (4)	N(2)-C(7)	1,380 (3)
C(26)-O(1)-C(25)	111,8 (2)	C(22)-N(1)-C(28)	112,3 (2)
C(23)-O(2)-C(24)	112,2 (2)	C(21)-N(1)-C(28)	111,1 (2)
C(31)-O(3)-C(32)	113,5 (3)	C(7)-N(2)-C(8)	121,6 (2)
C(33)-N(5)-C(1)	111,4 (2)	C(33)-N(5)-C(27)	112,1 (2)
C(9)-N(3)-C(13)	118,3 (2)	C(1)-N(5)-C(27)	111,8 (2)
C(30)-O(4)-C(29)	114,1 (2)	C(15)-N(4)-C(14)	121,6 (2)
C(22)-N(1)-C(21)	110,6 (2)		

Los cinco átomos de nitrógeno presentes en la estructura de L^{13} se disponen en un mismo plano (desviación de la planaridad respecto al valor ideal es de 0,0949 Å). Asimismo, en la estructura podemos encontrar otro plano constituido por los cuatro átomos de oxígeno del fragmento coronando O(1), O(2), O(3) y O(4) (desviación de la planaridad respecto del valor ideal, 0,0351 Å). El ángulo formado por el plano que contiene al anillo de piridina y el plano que contiene al anillo bencílico unido al grupo amino que contiene al nitrógeno N(2) es de 59,7°, mientras que el que forma con el anillo bencílico unido al grupo amino que contiene a N(4) es de 93,6°. El ángulo formado por los planos que contienen a los anillos bencílicos es de 38,9°. Los ángulos N(1)-C(21)-C(20) y N(5)-C(1)-C(2) presentan valores muy similares de 114,6° y 114,8° respectivamente. El valor de la distancia entre los nitrógenos amina secundaria es de 7,674 Å y el valor para la distancia entre los nitrógenos pivote es de 6,306 Å. Ambos valores son muy superiores a los encontrados en

los complejos derivados del macrobicyclo base de Schiff precursor L^9 y en la estructura de $[L^9H_2]^{2+}$, si bien el último es muy inferior al observado en la diamina L^2 , 8,24 Å. De nuevo, esta contracción de la distancia inter-pivote es consecuencia de la presencia del tercer anillo que introduce restricciones conformacionales que impiden una expansión de la cavidad similar a la observada en la diamina.

En un intento de preparación del receptor L^{11} se obtuvieron **monocristales** que no se correspondían con el receptor libre, sino que respondían a la fórmula $[Na(L^{11})](ClO_4)$. No es de extrañar la presencia de este catión metálico coordinado a L^{11} ya que durante el proceso de desmetalación reductiva que se sigue para obtenerlo se emplea $NaBH_4$ como reductor por lo que el catión Na^+ va a estar presente en el medio de reacción en una concentración elevada. La estructura del catión complejo se muestra en la **figura IV.52**, en donde se aprecia como el sodio se encuentra en una disposición asimétrica dentro de la cavidad macrobicyclica, situado en un lado de la misma y coordinado a un nitrógeno amina secundaria, N(4), a un nitrógeno pivote, N(1), al nitrógeno de la piridina, N(3), y a los tres oxígenos del coronando, O(1), O(2) y O(3) (ver **tabla IV.52** para distancias y ángulos de enlace). El elevado valor de las distancias Na(1)-N(2): 3,626 Å y Na(1)-N(5): 3,246 Å nos permite obviar la interacción entre el sodio y estos dadores. Se puede apreciar la presencia de un enlace de hidrógeno intramolecular débil entre estos dos dadores N(5)---H(2)N(2): 2,42 Å, N(2)-N(5): 2,96 Å, N(5)-H(2)-N(2): 121,4°. El poliedro de coordinación en torno al sodio se puede describir como un octaedro muy distorsionado, **figura IV.53**, en el que O(1), O(2), N(1) y N(3) se encuentran formando el plano ecuatorial (desviación de la planaridad respecto del valor ideal 0,0714 Å), sobre el que el sodio se sitúa a 0,4034 Å. Los dadores N(4) y O(3) se encuentran ligeramente desviados del eje z en las posiciones axiales del octaedro. En la estructura del catión complejo se puede apreciar que cuatro de los cinco dadores del coronando se encuentran formando un plano, O(1), O(3),

N(1) y N(5) cuya desviación respecto del valor ideal es de 0,0626 Å y sobre el cual el sodio se sitúa a 0,7427 Å.

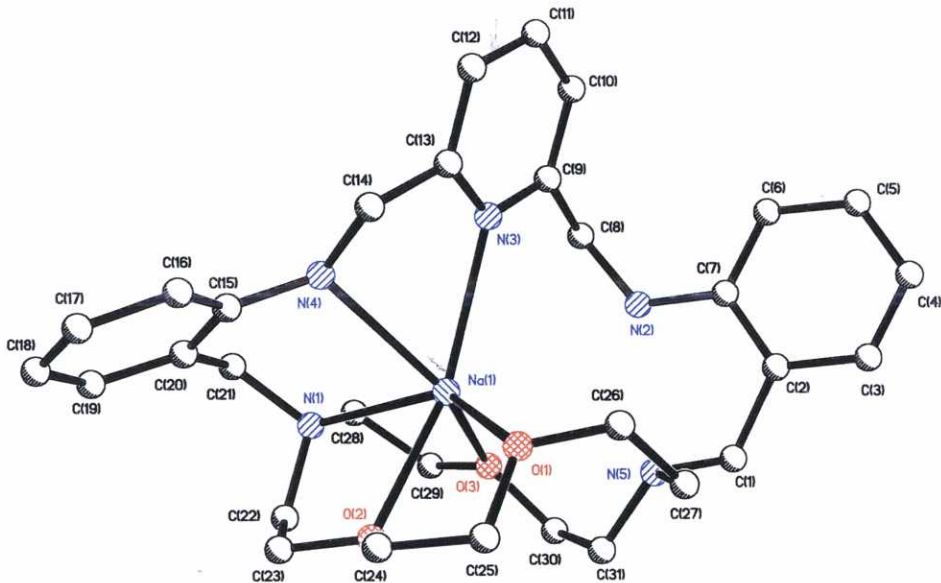


Figura IV.52. Estructura del catión complejo $[\text{Na}(\text{L}^{11})]^+$. (Para mayor claridad se omiten los átomos de hidrógeno).

Tabla IV.52. Distancias de enlace (en Å) y ángulos de enlace (en grados) seleccionados para $[\text{Na}(\text{L}^{11})]^+$.

Na(1)-O(1)	2,312 (5)	Na(1)-N(1)	2,511 (5)
Na(1)-O(2)	2,477 (4)	Na(1)-N(3)	2,666 (5)
Na(1)-O(3)	2,299 (4)	Na(1)-N(4)	2,555 (5)
O(1)-Na(1)-O(3)	114,55 (17)	O(3)-Na(1)-O(2)	88,42 (14)
O(1)-Na(1)-O(2)	67,83 (15)	O(3)-Na(1)-N(1)	71,45 (15)
O(1)-Na(1)-N(1)	137,47 (18)	O(2)-Na(1)-N(1)	70,41 (15)
O(3)-Na(1)-N(4)	141,06 (18)	O(1)-Na(1)-N(4)	103,47 (16)
O(2)-Na(1)-N(4)	98,67 (15)	N(1)-Na(1)-N(4)	75,06 (17)
O(3)-Na(1)-N(3)	113,30 (16)	O(1)-Na(1)-N(3)	103,94 (16)
O(2)-Na(1)-N(3)	157,99 (17)	N(1)-Na(1)-N(3)	111,87 (16)
N(4)-Na(1)-N(3)	62,44 (15)		

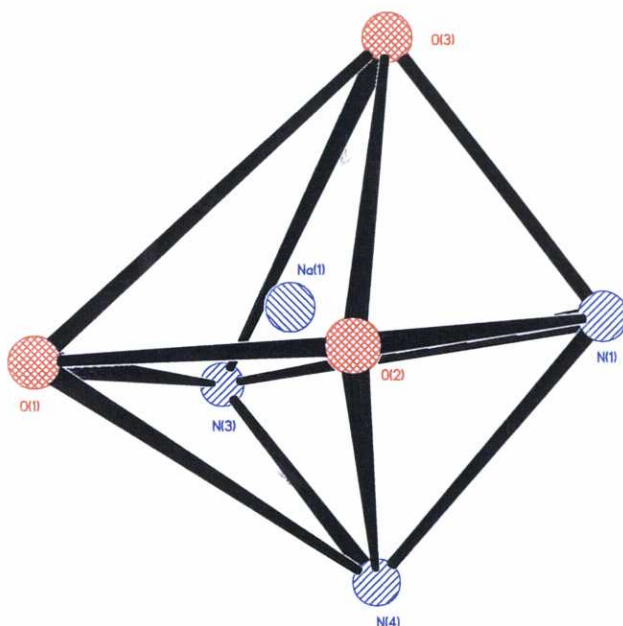


Figura IV.53. Poliedro de coordinación del Na(I) en $[\text{Na}(\text{L}^{11})]^+$.

El ángulo formado por el plano que contiene al anillo de piridina y el plano que contiene al anillo bencílico unido al grupo amino coordinado al sodio es de $44,6^\circ$, mientras que el que forma con el anillo bencílico unido al grupo amino no coordinado es de $76,5^\circ$. El ángulo formado por los planos que contienen a los anillos bencílicos es de $88,4^\circ$. Los ángulos $\text{N}(1)\text{-C}(21)\text{-C}(20)$ y $\text{N}(5)\text{-C}(1)\text{-C}(2)$ presentan valores de $115,6^\circ$ y $112,7^\circ$ sensiblemente diferentes debido a la coordinación asimétrica del metal en el interior de la cavidad. El valor de la distancia entre los nitrógenos amina secundaria es de $5,309 \text{ \AA}$ y el valor para la distancia entre los nitrógenos pivote es de $5,258 \text{ \AA}$. Ambos valores son ligeramente inferiores a los encontrados en los complejos derivados del receptor base de Schiff L^7 . Este hecho está, de nuevo, relacionado con la mayor flexibilidad del macrobicyclo reducido L^{11} , en el que la ausencia de tensiones estructurales impuestas por los dobles enlace $\text{C}=\text{N}$

presentes en L^7 permite que el ligando se contraiga en mayor medida y modifique el tamaño de la cavidad.

El espectro de rmn de este complejo de sodio (tabla IV.57) presenta la señal correspondiente a los grupos amina secundaria como una señal ancha a 3,57 ppm, sensiblemente desplazada a campo bajo con respecto al valor observado en el del ligando libre L^{11} (2,70 ppm). Como consecuencia del acoplamiento con los protones de los grupos amina secundaria, la señal correspondiente a los protones metilénicos en *orto* al nitrógeno de la piridina, H13, aparecen como un doblete a 4,41 ppm con una constante de acoplamiento de 5,86 Hz. Este acoplamiento, que no se observaba en el espectro del ligando libre L^{11} , se puede observar en este caso, posiblemente, porque la coordinación al sodio ralentiza el intercambio de los protones de los grupos amina con el medio. A 2,57 ppm se observa el triplete correspondiente a los protones H3 y H5 y entre los 3,30 y 3,50 ppm se observan dos complicados multipletes que se corresponden con los protones H1, H2 y H4. Los protones bencílicos, H6, aparecen como un singlete a 3,53 ppm parcialmente solapado con la señal de los grupos amina secundaria. Las señales correspondientes a los protones aromáticos aparecen ligeramente desplazadas respecto de las posiciones observadas en el ligando libre.

IV.4.1. Complejos de Plomo(II)

La reacción de los ligandos L^{11} a L^{14} con perclorato y/o tiocianato de plomo(II) en etanol absoluto y relación molar 1:1, en las condiciones descritas en la Parte Experimental, dio lugar a los sólidos $Pb(L^{11})(ClO_4)_2 \cdot MeOH$ (compuesto [11.3.1]); $Pb(L^{11})(SCN)_2$ (compuesto [11.3.2]); $Pb(L^{12})(ClO_4)_4 \cdot 1,5H_2O$ (compuesto [12.3.1]), $Pb(L^{13})(ClO_4)_2$ (compuesto [13.3.1]) y $Pb(L^{13})(SCN)_2 \cdot 0,5H_2O$ (compuesto [13.3.2]). En la tabla IV.53 se recogen los picos más significativos e intensos observados para cada complejo en los espectros de masas-FAB. Salvo en el derivado de L^{12} , en los demás se

pueden encontrar tres señales fundamentales: la debida al receptor $[L^n+H]^+$ y las correspondientes a éste asociado al metal, $[Pb(L^n)X]^+$ y $[Pb(L^n)]^+$.

Tabla IV.53. Principales señales observadas en los espectros de masas-FAB para los complejos derivados de L^{11} a L^{14} . (Matriz: NOBA).

Código	Compuesto	$[L^n+H]^+$	$[Pb(L^n)]^+$	$[Pb(L^n)X]^+$
[11.3.1]	$Pb(L^{11})(ClO_4)_2 \cdot MeOH$	532	739	838
[11.3.2]	$Pb(L^{11})(SCN)_2$	532	739	797
[12.3.1]	$Pb(L^{12})(ClO_4)_2 \cdot 1,5H_2O$	-	-	-
[13.3.1]	$Pb(L^{13})(ClO_4)_2$	576	782	882
[13.3.2]	$Pb(L^{13})(SCN)_2 \cdot 0,5H_2O$	576	782	841

a) Caracterización en Estado Sólido

Por lenta difusión de éter etílico en una disolución metanólica de [11.3.1] y en una disolución acetonitrilo/metanol de [11.3.2] se obtuvieron, respectivamente, monocristales de fórmulas $[Pb(L^{11})(MeOH)](ClO_4)_2$ y $[Pb(L^{11})(NCS)](SCN)$ aptos para su estudio por *difracción de rayos X*. En la **figura IV.54** se muestra la estructura del catión complejo $[Pb(L^{11})(MeOH)]^{2+}$ presente en los primeros y en la **tabla IV.54** se indican las distancias y ángulos de enlace del Pb(II) con los átomos situados en su esfera de coordinación del plomo. En este cristal se aprecia un cierto desorden que se manifiesta en las diferentes posiciones que se localizan para los átomos [C(28A)-C(29A): 0,56651; C(28B)-C(29B): 0,43349] y [N(4A)-C(14A): 0,47775; N(4B)-C(14B): 0,52225]. Aún así, se puede observar claramente que en el catión complejo, el plomo(II) se encuentra dentro de la cavidad macrobíciclica, ligeramente desplazado del centro de la

misma y coordinado al nitrógeno amina secundaria, N(4), al nitrógeno pivote, N(1), al nitrógeno de la piridina, N(3), a los tres oxígenos del coronando, O(1), O(2) y O(3), completando su esfera de coordinación con un oxígeno de una molécula de metanol. El valor de la distancia del plomo al otro nitrógeno amina secundaria, Pb(1)-N(2): 2,894 Å y al otro nitrógeno pivote Pb(1)-N(5): 3,061 Å, nos indica que se tratan de interacciones a larga. Se puede apreciar la presencia de un enlace de hidrógeno intramolecular débil entre los estos dos nitrógenos [N(5)---H(2)N(2): 2,64 Å, N(2)-N(5): 3,17 Å, N(5)-H(2)-N(2): 121,8°]. Existe otra interacción de enlace de hidrógeno en la que se encuentran implicados el nitrógeno amina secundaria N(4) y el oxígeno de la molécula de metanol coordinada al plomo(II) [O(1W)---H(4A)N(4A): 2,08 Å, O(1W)-N(4A): 2,76 Å, O(1W)-H(4A)-N(4A): 135,5°]. Estas distancias de enlace son del mismo orden que las encontradas en el complejo con el macrobicyclo base de Schiff precursor, [Pb(L⁷)(ClO₄)]⁺. Sin embargo, la reducción de los grupos imino presentes en éste a aminas secundarias otorgan una mayor flexibilidad a la estructura de [Pb(L¹¹)(MeOH)]²⁺ que queda reflejada en la gran diferencia existente entre los ángulos formados por los planos que contienen al anillo de piridina y a los anillos bencílicos en [Pb(L¹¹)(MeOH)]²⁺ respecto a los encontrados en la estructura del complejo precursor [Pb(L⁷)(ClO₄)]⁺. Así, el ángulo formado por el plano que contiene al anillo de piridina y el plano que contiene al anillo bencílico unido al grupo amino coordinado al plomo es de 73,8°, mientras que el que forma con el anillo bencílico unido al grupo amino no coordinado es de 94,5°, frente a los 52,9° y 49,7° presentes en el precursor. El ángulo formado por los planos que contienen a los anillos bencílicos es de 77,8°, ligeramente inferior al observado en [Pb(L⁷)(ClO₄)]⁺ de 87,2°. Los ángulos N(1)-C(21)-C(20) y N(5)-C(1)-C(2) presentan valores de 119,4° y 110,6°. El valor de la distancia entre los nitrógenos amina secundaria es de [N(4A)-N(2): 4,647 Å y N(4B)N(2): 4,904 Å] y el valor para la distancia entre los nitrógenos pivote es de 4,825 Å. Estos valores son del orden de los encontrados en el derivado de L⁷ (distancia entre ambos nitrógenos imínicos:

4,856 Å, distancia entre ambos nitrógenos pivote: 4,687 Å) si bien son considerablemente inferiores a los encontrados en el complejo de sodio $[\text{Na}(\text{L}^{11})]^+$ (5,309 y 5,258 Å, respectivamente), lo que manifiesta la flexibilidad del macrobicyclo L^{11} y su capacidad para adaptarse al tamaño del catión que aloja en su interior.

Tabla IV.54. Distancias de enlace (en Å) y ángulos de enlace (en grados) seleccionados para el catión complejo $[\text{Pb}(\text{L}^{11})(\text{MeOH})]^{2+}$.

Pb(1)-O(1W)	2,535 (12)	Pb(1)-N(3)	2,741 (10)
Pb(1)-O(3)	2,657 (10)	Pb(1)-N(1)	2,773 (11)
Pb(1)-N(4A)	2,66 (3)	Pb(1)-O(1)	2,836 (9)
Pb(1)-O(2)	2,672 (10)	Pb(1)-N(2)	2,894 (10)
Pb(1)-N(4B)	2,74 (3)	Pb(1)-N(5)	3,061 (11)
O(1W)-Pb(1)-O(3)	77,4 (5)	N(4A)-Pb(1)-O(1)	148,5 (8)
O(1W)-Pb(1)-N(4 ^a)	64,0 (9)	O(2)-Pb(1)-O(1)	58,9 (3)
O(3)-Pb(1)-N(4A)	110,5 (6)	N(4B)-Pb(1)-O(1)	133,9 (7)
O(1W)-Pb(1)-O(2)	155,0 (4)	N(3)-Pb(1)-O(1)	100,0 (3)
O(3)-Pb(1)-O(2)	116,6 (3)	N(1)-Pb(1)-O(1)	92,9 (4)
N(4A)-Pb(1)-O(2)	91,1 (8)	O(1W)-Pb(1)-N(2)	88,8 (4)
O(1W)-Pb(1)-N(4B)	80,3 (8)	O(3)-Pb(1)-N(2)	121,3 (3)
O(3)-Pb(1)-N(4B)	112,4 (5)	N(4A)-Pb(1)-N(2)	113,5 (5)
N(4A)-Pb(1)-N(4B)	16,9 (7)	O(2)-Pb(1)-N(2)	99,4 (3)
O(2)-Pb(1)-N(4B)	75,2 (7)	N(4B)-Pb(1)-N(2)	121,0 (6)
O(1W)-Pb(1)-N(3)	88,0 (5)	N(3)-Pb(1)-N(2)	59,2 (3)
O(3)-Pb(1)-N(3)	165,4 (3)	N(1)-Pb(1)-N(2)	158,8 (4)
N(4A)-Pb(1)-N(3)	60,4 (5)	O(1)-Pb(1)-N(2)	67,0 (3)
O(2)-Pb(1)-N(3)	76,4 (3)	O(1W)-Pb(1)-N(5)	89,7 (4)
N(4B)-Pb(1)-N(3)	62,7 (5)	O(3)-Pb(1)-N(5)	58,9 (4)
O(1W)-Pb(1)-N(1)	112,2 (5)	N(4A)-Pb(1)-N(5)	153,7 (8)
O(3)-Pb(1)-N(1)	64,1 (3)	O(2)-Pb(1)-N(5)	115,1 (3)
N(4A)-Pb(1)-N(1)	79,7 (6)	N(4B)-Pb(1)-N(5)	168,3 (6)
O(2)-Pb(1)-N(1)	62,6 (4)	N(3)-Pb(1)-N(5)	123,5 (3)
N(4B)-Pb(1)-N(1)	67,6 (7)	N(1)-Pb(1)-N(5)	111,4 (3)
N(3)-Pb(1)-N(1)	121,5 (3)	O(1)-Pb(1)-N(5)	57,1 (3)
O(1W)-Pb(1)-O(1)	144,6 (4)	N(2)-Pb(1)-N(5)	64,4 (3)
O(3)-Pb(1)-O(1)	93,0 (4)		

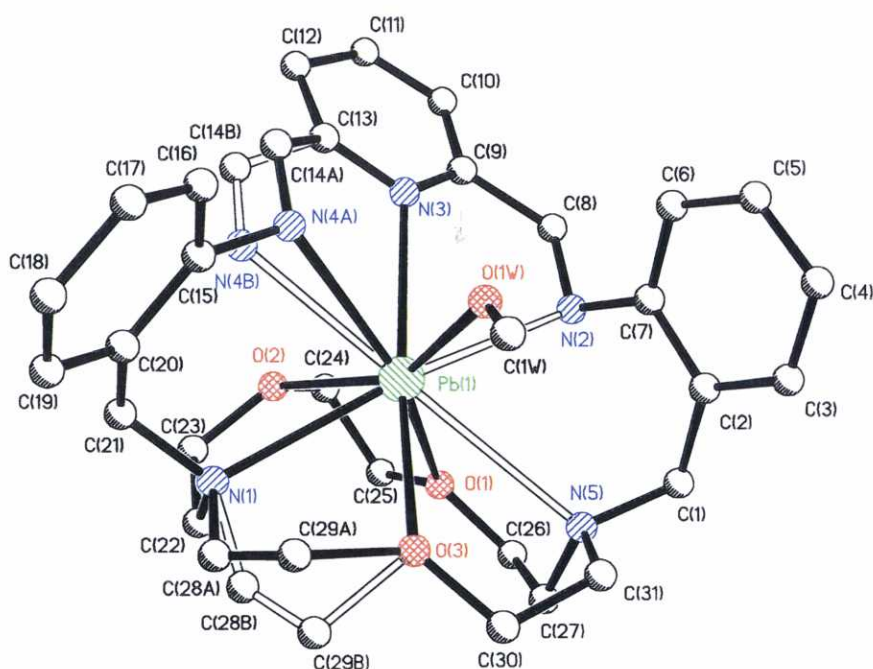


Figura IV.54. Estructura del catión complejo $[\text{Pb}(\text{L}^{11})(\text{MeOH})]^{2+}$. (Para mayor claridad se omiten los átomos de hidrógeno).

Por su parte, los **cristales de [11.3.2]** contienen el catión $[\text{Pb}(\text{L}^{11})(\text{NCS})]^+$, cuya estructura se muestra en la **figura IV.55**, y un grupo tiocianato iónico. En la **tabla IV.55** se indican distancias y ángulos de enlace seleccionados para el catión complejo. Al igual que en los cristales anteriores, en estos también se aprecia un cierto desorden que se manifiesta en las diferentes posiciones en que se localizan para los átomos [C(30A): 0,30296; C(30B): 0,69704]. La esfera de coordinación encontrada para el plomo(II) en $[\text{Pb}(\text{L}^{11})(\text{NCS})]^+$ está formada por el nitrógeno de la piridina, N(3), ambos nitrógenos amina secundaria N(2) y N(4), al nitrógeno del grupo isotiocianato N(2S), a dos de los oxígenos del coronando, O(1) y O(3). El valor de las distancias entre el plomo(II) y cada uno de los nitrógenos pivote, Pb(1)-N(1): 2,941 Å y Pb(1)-N(5): 2,988 Å, así como la distancia un oxígeno del coronando Pb(1)-O(2): 2,922 Å, nos indica que existen sendas

interacciones a larga distancia con los tres dadores. Las aminas secundarias, además, se encuentran implicadas en interacciones de enlace de hidrógeno intramolecular débil. Por un lado el nitrógeno pivote N(5) interacciona con la amina N(2) [N(5)---H(2)N(2): 2,64 Å, N(2)-N(5): 3,17 Å, N(5)-H(2)-N(2): 120,5°] y por otro el nitrógeno N(4) interacciona con dos dadores del coronando, N(1) y O(2), en lo que se denomina enlace de hidrógeno “bifurcado” o “tricéntrico”^[237] [N(1)---H(4)N(4): 2,59 Å, N(1)-N(4): 3,15 Å, N(5)-H(2)-N(2): 124,6° y [O(2)---H(4)N(4): 2,27 Å, O(2)-N(4): 3,09 Å, O(2)-H(4)-N(4): 161,7°]. En general, podemos afirmar que las distancias Pb-átomo dador, así como la distribución de los átomos dadores, son similares a las encontradas en el precursor diimínico [Pb(L⁷)(NCS)]⁺.

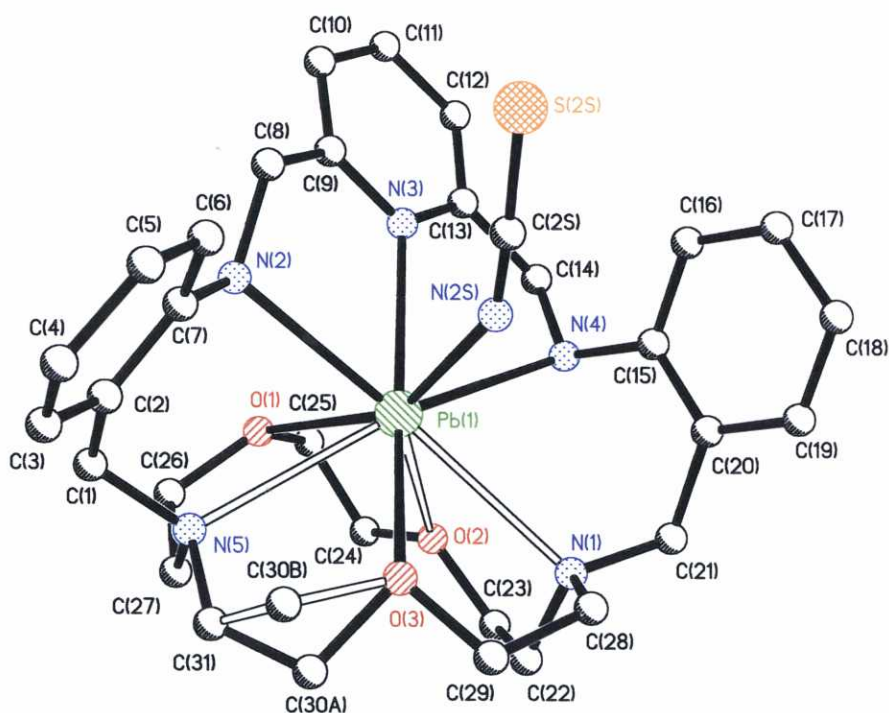


Figura IV.55. Estructura del catión complejo [Pb(L¹¹)(NCS)]⁺. (Para mayor claridad se omiten los átomos de hidrógeno).

²³⁷ G. A. Jeffrey, W. Saenger, “Hydrogen bonding in biological structures”, Springer-Verlag, Berlin [vii, 4, 6, 13, 17, 20, 21, 66, 247, 343, 347, 407, 408, 423, 414] (1991).

Tabla IV.55. Distancias de enlace (en Å) y ángulos de enlace (en grados) seleccionados para el complejo $[\text{Pb}(\text{L}^{11})(\text{NCS})]^{2+}$.

Pb(1)-N(2S)	2,453 (7)	Pb(1)-O(1)	2,806 (6)
Pb(1)-N(3)	2,672 (5)	Pb(1)-O(2)	2,922 (5)
Pb(1)-O(3)	2,684 (5)	Pb(1)-N(1)	2,941 (6)
Pb(1)-N(2)	2,739 (5)	Pb(1)-N(5)	2,988 (6)
Pb(1)-N(4)	2,796 (5)		
N(2S)-Pb(1)-N(3)	79,59 (19)	N(2)-Pb(1)-O(2)	135,51 (16)
N(2S)-Pb(1)-O(3)	80,6(2)	N(4)-Pb(1)-O(2)	65,51 (16)
N(3)-Pb(1)-O(3)	158,27 (17)	O(1)-Pb(1)-O(2)	57,28 (16)
N(2S)-Pb(1)-N(2)	79,2 (2)	N(2S)-Pb(1)-N(1)	91,1 (2)
N(3)-Pb(1)-N(2)	64,21 (15)	N(3)-Pb(1)-N(1)	127,32 (16)
O(3)-Pb(1)-N(2)	103,32 (16)	O(3)-Pb(1)-N(1)	61,73 (16)
N(2S)-Pb(1)-N(4)	85,90 (19)	N(2)-Pb(1)-N(1)	163,62 (17)
N(3)-Pb(1)-N(4)	61,07 (15)	N(4)-Pb(1)-N(1)	66,65 (16)
O(3)-Pb(1)-N(4)	126,06 (15)	O(1)-Pb(1)-N(1)	113,66 (18)
N(2)-Pb(1)-N(4)	124,98 (15)	O(2)-Pb(1)-N(1)	57,62 (16)
N(2S)-Pb(1)-O(1)	154,2 (2)	N(2S)-Pb(1)-N(5)	119,4 (2)
N(3)-Pb(1)-O(1)	79,39 (17)	N(3)-Pb(1)-N(5)	122,06 (16)
O(3)-Pb(1)-O(1)	113,87(18)	O(3)-Pb(1)-N(5)	61,86 (18)
N(2)-Pb(1)-O(1)	78,23 (17)	N(2)-Pb(1)-N(5)	66,95 (18)
N(4)-Pb(1)-O(1)	96,84 (18)	N(4)-Pb(1)-N(5)	154,6 (2)
N(2S)-Pb(1)-O(2)	143,4 (2)	O(1)-Pb(1)-N(5)	61,7 (2)
N(3)-Pb(1)-O(2)	103,54 (16)	O(2)-Pb(1)-N(5)	90,2 (2)
O(3)-Pb(1)-O(2)	97,66 (17)	N(1)-Pb(1)-N(5)	107,74 (18)

El ángulo formado por el plano que contiene al anillo de piridina y el plano que contiene al anillo bencílico unido al nitrógeno N(4) es de 91,4°, mientras que el que forma con el anillo bencílico unido al otro grupo amino es de 68,8°. El ángulo formado por los planos que contienen a los anillos bencílicos es de 67,6°. Estos valores difieren sustancialmente de los observados en $[\text{Pb}(\text{L}^{11})(\text{MeOH})]^{2+}$; sin duda parece que la presencia del grupo isotiocianato coordinado influye directamente en el plegamiento que adopta la cadena quelatante, y no sólo eso, sino que cuando se comparan las distancias

de enlace Pb(II)-átomo dador para los cationes $[\text{Pb}(\text{L}^{11})(\text{NCS})]^+$ y $[\text{Pb}(\text{L}^{11})(\text{MeOH})]^{2+}$ se puede apreciar una disminución del valor de las distancias de enlace entre el plomo y los grupos amina secundaria y el nitrógeno de la piridina y un aumento de las distancias plomo-oxígeno coronando, por lo que parece que la presencia del anión isotiocianato también aleja al plomo(II) de los dadores del coronando al tiempo que lo acerca a la cadena quelatante con el espaciador de piridina.

Por su parte, los ángulos N(1)-C(21)-C(20) y N(5)-C(1)-C(2) presentan valores muy similares ($112,4^\circ$ y $112,6^\circ$) de acuerdo con la posición centrada del ión en el interior de la cavidad. El valor de la distancia entre los nitrógenos amina secundaria es de N(4)-N(2): $4,910 \text{ \AA}$ y el valor para la distancia entre los nitrógenos pivote N(1)-N(5) es de $4,788 \text{ \AA}$, de nuevo del mismo orden que las encontradas en su precursor $[\text{Pb}(\text{L}^7)(\text{NCS})]^+$ ($4,861$ y $4,677 \text{ \AA}$).

En la **tabla IV.56** se indican las bandas más significativas que presentan los *espectros de infrarrojo* de los cinco complejos aislados, comparadas con las de los ligandos libres. En los espectros de los complejos [11.3.1] y [11.3.2] se aprecian dos bandas debidas a los grupos amina secundaria que son consecuencia de su diferente implicación en la coordinación al plomo(II), tal como se vio en la descripción de sus estructuras cristalinas. En el espectro del compuesto [12.3.1] también se ven dos bandas, ahora debidas a que uno de los grupos amina secundaria está implicado en un enlace de hidrógeno con el grupo fenol. En este espectro, además, la banda debida a la tensión $\nu(\text{OH})$ no se llega a observar claramente, apareciendo solapada con la de la amina.

Tabla IV.56. Principales señales observadas en los espectros de infrarrojo para los ligandos L¹¹ a L¹⁴ y sus complejos.

Compuesto	$\nu(\text{NH})_{\text{amina}}$	$\delta(\text{NH})_{\text{amina}}$	$\nu(\text{C}=\text{N})_{\text{py}}$	Contraión
L ¹¹	3263	1605	1592	—
Pb(L ¹¹)(ClO ₄) ₂ MeOH	3479; 3409 3265	1599	1589	$\nu(\text{Cl-O})$: 1092
Pb(L ¹¹)(SCN) ₂	3369; 3219	1596	1585	$\nu(\text{CN})$: 2049
L ¹²	3244	1605	—	—
Pb(L ¹²)(ClO ₄) ₂	3431; 3333	1605	—	$\nu(\text{Cl-O})$: 1119
L ¹³	3246	1605	1594	—
Pb(L ¹³)(ClO ₄) ₂	3310	1605	1589	$\nu(\text{Cl-O})$: 1095
Pb(L ¹³)(SCN) ₂ ·0,5H ₂ O	3254	1592	1579	$\nu(\text{CN})$: 2040
L ¹⁴	3339; 3290	1606	—	—

b) Caracterización en Disolución

Sólo se registraron los *espectros de rmn* de los cuatro complejos [11.3.1], [11.3.2], [13.3.1] y [13.3.2]. En las **tablas IV.57** y **IV.58** se indica la asignación de los mismos. En los espectros de ambos complejos de plomo(II) derivados de L¹¹ las señales de los protones aromáticos se desplazan a campo bajo, a excepción del protón H9 que lo hace a campo alto con respecto a los valores observados en el ligando libre. Si nos fijamos en la señal de la amina secundaria, podemos apreciar que en el ligando libre ésta aparece a 2,65 ppm como una señal ancha. Cuando se produce la coordinación con el plomo (II) la señal se desplaza hacia campo bajo (5,03 ppm en el perclorato y 5,12 ppm en el tiocianato) y muestra los satélites debidos al acoplamiento con el ²⁰⁷Pb que

presenta valores de $J(^1\text{H}-^{270}\text{Pb})$ de 9,28 Hz (en [11.3.1]) y 10,24 Hz (en [11.3.2]). (figura IV.56). Asimismo, la coordinación disminuye la flexibilidad en las cadenas; los protones H13 dejan de ser equivalentes y se acoplan entre sí, observándose la señal correspondiente a los mismos como un doblete en el perclorato a 4,76 ppm y como un doble doblete a 4,79 ppm para el isotiocianato-complejo. En este último, la presencia del grupo isotiocianato coordinado restringe en mayor medida la flexibilidad de las cadenas. En la región del coronando, debido a la coordinación al centro metálico, los protones etilénicos pierden su equivalencia y sus señales resultan muy complejas.

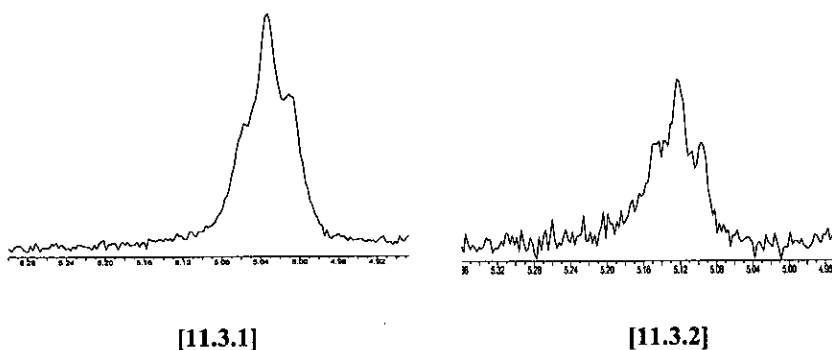


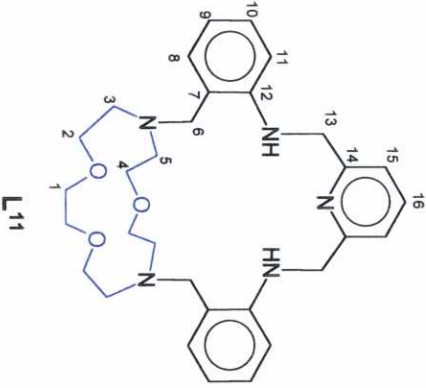
Figura. IV.56. Detalle de los espectros de rmn de protón de los complejos [11.3.1] y [11.3.2].

Un comportamiento análogo al que acabamos de describir se encuentra en los espectros de los complejos [13.3.1] y [13.3.2], asignados en la tabla IV.58. En los complejos de L^{13} los protones aromáticos se desplazan a campo bajo respecto de su posición en el ligando libre, a excepción de H9 y H11 que lo hacen a campo alto. En estos complejos, tras la coordinación al centro metálico hace que la señal correspondiente a la amina secundaria se desplace campo alto y solamente se pudo determinar el valor de la constante de acoplamiento del protón amina secundaria y el ^{207}Pb para el compuesto

[13.3.2] que resultó ser de 12,20 Hz, lo que nos indica una fuerte interacción entre el plomo(II) y estos dadores.

En cuanto a los espectros de ^{13}C , el del complejo [11.3.1] presenta las 16 señales esperadas a $\delta(\text{ppm})$: C(14):160,39; C(12):145,54; C(16):140,82; C(8):133,51; C(10):130,95; [C(9) y C(15):123,35]; 69,57; C(6):57,83; C(13):52,45; [C(1),C(2),C(3),C(4),C(5): 68,55; 56,34; 55,47; 55,43; 55,36] ppm. El del complejo [11.3.2] no se ha podido determinar debido a la escasa solubilidad que presenta.

En el espectro de [13.3.1] 14 son las señales esperadas, que se encuentran a valores de $\delta(\text{ppm})$: C(14):160,38; C(12):146,00; C(16):141,47; C(8):133,30; C(10):130,72; C(7):127,34; C(15):124,08; C(9):123,60; C(11): 117,00; [C(1) y C(2):70,19; 69,64]; C(6):57,12; C(3):56,52; C(13):52,00 ppm. En el de [13.3.2] se observan también las 14, estando éstas a $\delta(\text{ppm})$: C(14):160,41; C(12):146,67; C(16):140,31; C(8):132,27; C(10):131,04; C(7):129,98; C(15):124,01; C(9):122,37; C(11): 117,00; [C(1) y C(2):68,69; 68,19]; C(6):57,50; C(3):54,68; C(13):52,87 ppm.

Tabla IV.57. Asignación de las señales de ${}^1\text{H}$ en CD_3CN para el receptor macrobiccíclico L^{11} y sus complejos.


Compuesto	H_3	H_5	H_{16}	NH	H_{10}	H_8	H_9	H_{11}	H_6	H_9, H_5	H_2, H_4	H_1
$\text{L}^{11[\text{a}]}$	4,42 (s; 4H)	7,39 (d; 2H)	7,72 (t; 1H)	2,65 (a)*	7,00 (dd; 2H)	6,79 (d; 2H)	7,17 (td; 2H)	6,60 (td; 2H)	3,59 (s; 2H)	2,55 (t; 10H)*	← 3,50(t); 3,37(m); (12H) →	
$\text{Na}(\text{L}^{11})(\text{ClO}_4)^{[\text{b}]}$	4,41 (d; 4H)	7,42 (d; 2H)	7,74 (t; 1H)	3,56 (a)*	7,00 (dd; 2H)	6,75 (dd; 2H)	7,16 (td; 2H)	6,75 (dd; 2H)	3,53(a; 6H)*	2,57 (t; 8H)	← 3,41(m); 3,29(m); (12H) →	
$\text{Pb}(\text{L}^{11})(\text{ClO}_4)_2^{[\text{c}]}$	4,76 (s; 4H)	7,63 (d; 2H)	8,11 (t; 1H)	5,03 (s+d; 2H)	7,28 (m; 4H)	7,01 (t; 2H)	6,75 (dd; 2H)	6,75 (dd; 2H)	← 4,29(m); 3,58(m); 3,01(m); 2,54(m); (24H) →			
$\text{Pb}(\text{L}^{11})(\text{SCN})_2^{[\text{d}]}$	4,78 (dd; 4H)	7,64 (d; 2H)	8,06 (t; 1H)	5,12 (s+d; 2H)	7,23 (m; 4H)	6,93 (t; 2H)	6,72 (d; 2H)	6,72 (d; 2H)	← 4,27(m); 3,60(m); 3,09(m); 2,47(m); (24H) →			

Abreviaturas: s: simplete; d: doblete; t: triplete; td: triplete de dobletes; dd: doblete.

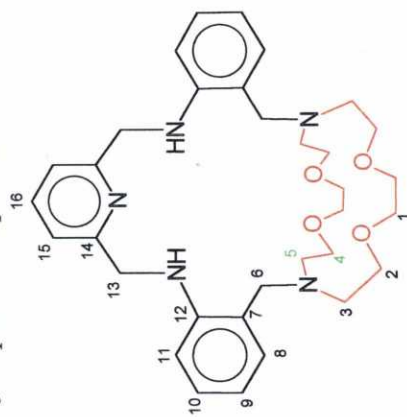
[a] Condiciones: T = 293 K, 200 MHz. $J_{16,15} = J_{15,16} = 7,81$ Hz, se incluyen señales de desplazamientos de protones aromáticos y del coronando sin asignar expresados como multipletes.

[b] Condiciones: T = 293 K, 200 MHz. $J_{16,15} = J_{15,16} = 7,81$ Hz; $J_{\text{NH},13} = 5,86$ Hz, se incluyen señales de desplazamientos de protones aromáticos y del coronando sin asignar expresados como multipletes.

[c] Condiciones: T = 293 K, 500 MHz, asignación realizada a partir de experimentos 2D H_2H COSY, HMQC y HMBC. $J_{16,15} = J_{15,16} = 7,81$ Hz; $J_{9,10} = J_{9,8} = 7,81$ Hz; $J_{11,10} = 7,33$ Hz; $J_{\text{NH},\text{PB}} = 9,28$ Hz.

[d] Condiciones: T = 293 K, 200 MHz. $J_{16,15} = J_{15,16} = 7,57$ Hz; $J_{11,10} = 8,33$ Hz; $J_{10,9} = J_{10,11} = 7,32$ Hz; $J_{\text{NH},\text{PB}} = 10,24$ Hz.

Tabla IV.58. Asignación de las señales de ${}^1\text{H}$ en CD_3CN para el receptor macrobicclico L^{13} y sus complejos.



L^{13}

H4= H2
H5= H3

Compuesto	H ₁₃	H ₁₅	H ₁₆	NH	H ₁₀	H ₈	H ₉	H ₁₁	H ₆	H ₃ =H ₅	H ₂ =H ₄	H ₁
$\text{L}^{13(a)}$	4,44 (d; 4H)	7,25 (d; 2H)	7,71 (t; 1H)	7,61 (s,a; 2H)	7,11 (t; 2H) 6,61 (t; 4H)*	7,11 (t; 2H)	7,00 (d; 2H)	*	3,61 (s; 4H)	2,76 (m); 2,50 (m) (8H)	←-3,49 (m); 3,40 (m); (16H) →	
$\text{Pb}(\text{L}^{13})(\text{ClO}_4)_2^{(b)}$	4,70 (s; 4H)	7,74 (d; 2H)	8,16 (t; 1H)	5,11 (a, 2H)	7,27 (m; 4H)	7,0 (t; 4H)	6,75 (d; 4H)		3,93 (s; 4H)	2,81 (m; 8H)	3,66 (m; 8H)	3,55 (m; 8H)
$\text{Pb}(\text{L}^{13})(\text{SCN})_2^{(c)}$	4,86 (s; 4H)	7,66 (d; 2H)	8,07 (t; 1H)	5,68 (t; 2H)	7,25 (m; 4H)	←-6,92 (m; 4H) →			3,82 (s; 4H)	2,80 (m; 8H)	3,61 (m; 8H)	3,35 (m; 8H)

Abreviaturas: s: singlete; d: doblete; t: triplete; td: triplete de dobletes; dd: doble doblete. (*) Señales solapadas.

^(a) Condiciones: T= 293 K, 200 MHz, $J_{16,15} = J_{15,16} = 7,81$ Hz; $J_{\text{NH},13} = 6,35$ Hz, se incluyen señales de desplazamientos de protones aromáticos y del coronando sin asignar expresados como multipletes.

^(b) Condiciones: T= 293 K, 500 MHz, asignación realizada a partir de experimentos 2D H,H COSY, HMQC y HMBC. $J_{16,15} = J_{15,16} = 7,81$ Hz; $J_{9,10} = J_{9,8} = 7,57$ Hz; $J_{11,10} = 7,82$ Hz

^(c) Condiciones: T= 293 K, 500 MHz, asignación realizada a partir de experimentos 2D H,H COSY, HMQC y HMBC. $J_{16,15} = J_{15,16} = 7,81$ Hz; $J_{\text{NH},\text{Pb}} = 12,20$ Hz.

IV.5. ESTUDIOS DE ESTABILIDAD TERMODINÁMICA

La espectroscopía UV-Vis es un método generalmente utilizado para la caracterización de entornos de coordinación en complejos metálicos y para la determinación de las constantes de estabilidad de los mismos, sin embargo, su uso para el estudio de complejos macrocíclicos no está tan extendido como los métodos potenciométricos.^[238] En nuestro caso, la presencia de anillos aromáticos en el esqueleto del ligando incrementa los coeficientes de absorción permitiendo que la absorbancia sea de una magnitud adecuada para la determinación de constantes de estabilidad, coeficientes de extracción...

Así, mediante este método espectrofotométrico se han determinado las constantes de estabilidad global y por etapas de los complejos derivados de los receptores macrocíclicos L¹, L², L³, L⁶, L¹¹ y L¹³ con perclorato de plomo(II) y cadmio(II). La baja solubilidad del tiocianato de plomo(II) nos ha impedido determinar el valor de las constantes de los complejos derivados de esta sal. La representación de los coeficientes de absorción molar frente a la relación metal:ligando nos da una idea del número de especies y de la estequiometría de los complejos formados en disolución en cada valoración; la posterior aplicación de un análisis de factores^[239] a los datos confirma el número de especies absorbentes presentes. Finalmente, se ajusta mediante un algoritmo de mínimos cuadrados no-lineal a un modelo de la distribución de las especies para obtener las constantes de estabilidad a través del programa informático SPECFIT.^[240]

²³⁸ Izzat, R. M.; Pawlak, K.; Bradshaw, J. S. *Chem. Rev.*, **95**, 2529 (1995).

²³⁹ Malinowski, E. R.; Howery, D. G. *Factor Analysis in Chemistry*; J. Wiley: New York, Chichester, Brisbane and Toronto (1980).

²⁴⁰ Gampp, H.; Maeder, M.; Meyer, C. J.; Zuberbühler, A. D. *Talanta*, **33**, 943 (1986).

Como hemos comentado anteriormente, los receptores macrobíclicos base de Schiff L^7 , L^8 , L^9 y L^{10} únicamente se pueden sintetizar a través de una síntesis *template*. En concreto nosotros hemos probado la efectividad del bario(II) como agente *template* en estos casos, si bien en todos ellos este ion actúa como *template* permanente permaneciendo coordinado al receptor diimínico formado. Por ello no ha sido posible medir las constantes de estabilidad de los correspondientes complejos de plomo(II) y cadmio(II) por métodos directos. Ante este hecho, y con objeto de determinar el valor de las constantes de estabilidad, hemos optado por realizar un estudio mediante métodos competitivos y de transmetalación.

IV.5.1. Complejos derivados de los Receptores Macrocíclicos Tipo Éter *Lariat*

En los espectros UV-Vis de las disoluciones en acetonitrilo de los receptores libres L^1 , L^2 y L^3 se observan, en los tres casos, dos bandas (a 244 y 292 nm para L^1 , 236 y 288 nm para L^2 y 242 y 290 nm para L^3) correspondientes a las bandas de transferencia de carga de los anillos aromáticos E_2 y B respectivamente.^[241] Tras la coordinación al centro metálico, las absorciones características de cada ligando presentan desplazamientos y/o modificaciones en su intensidad que nos permiten realizar un seguimiento de la formación de los complejos en disolución mediante esta técnica. Así, en las valoraciones de L^1 con plomo(II) y cadmio(II) se observa que las bandas características del ligando sufren un desplazamiento hipsocrómico aumentando de intensidad para el complejo de plomo(II) y disminuyendo en el de cadmio(II). En la valoración de L^2 con plomo(II) los espectros presentan un comportamiento idéntico al observado para L^1 , mientras que la valoración de L^2 con cadmio(II) las bandas no modifican su

²⁴¹ Silverstein, R. M.; Bassler, C. *Spectrometric Identification of Organic Compounds*; Wiley Int. (1967).

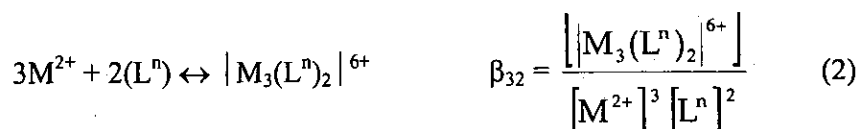
posición y únicamente disminuyen de intensidad. En las valoraciones de L^3 con ambos metales se observa un desplazamiento batocrómico y un aumento de la intensidad de las bandas.

Por su parte, el espectro electrónico del receptor L^6 presenta un máximo a 334 nm atribuible al grupo cromóforo imino y otras dos bandas más intensas a 262 y 229 nm. En las valoraciones realizadas con L^6 se añadieron dos equivalentes de Et_3N por mol de ligando para desprotonar los grupos fenol y se observó que la adición de éste no modifica el espectro excepto por el valor de la intensidad de la banda de mayor energía, la cual aumenta en presencia de la base. El seguimiento espectrofotométrico de la desprotonación de L^6 con Et_3N en acetonitrilo nos permitió observar dos puntos de inflexión cerca de las relaciones ($Et_3N:L^3$) 1:1 y 2:1, la cual nos indicaría la formación sucesiva de las especies $[L^6-H]^-$ y $[L^6-2H]^{2-}$. Sin embargo, el análisis de los datos para estimar el valor de las constantes de equilibrio no converge adecuadamente debido a que la variación de la intensidad de la banda durante la adición de la base es muy pequeña. Tras la complejación del $Pb(II)$ con $[L^6-2H]^{2-}$ las tres transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$ presentan un desplazamiento batocrómico y aparece una nueva banda centrada a 388 nm. Esta banda fue utilizada para seguir la formación del complejo en disolución y se atribuye a la banda de transferencia de carga originada por la coordinación del grupo imino al metal.^[242]

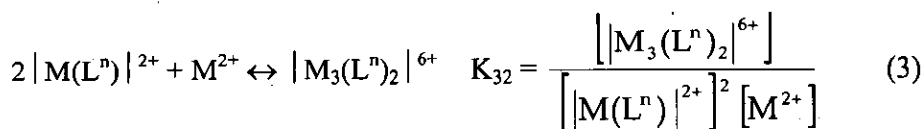
Cuando se representan los datos obtenidos para las valoraciones de los cuatro receptores se observa, en todos los casos, un único punto de inflexión correspondiente a la relación 1:1 (metal:ligando) indicando la presencia de una única especie en disolución. En la valoración de L^1 y de L^2 con perclorato de cadmio(II) se observa un segundo punto de inflexión cuando la relación molar metal:ligando es 3:2. Esto estaría de acuerdo, en estos dos casos, con la presencia de dos especies en disolución, hecho confirmado tras aplicar un análisis de factores a los datos obtenidos.

²⁴² Bashall, A.; McPartlin, M.; Murphy, B. P.; Powell, H. R.; Waikar, S. J. *Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1383 (1994)

Los datos obtenidos en todas las valoraciones espectrofotométricas se ajustan satisfactoriamente al equilibrio (1), y en el caso de las valoraciones de L^1 y L^2 con cadmio(II) también al equilibrio (2). Los valores de las constantes globales de estabilidad de las diferentes especies presentes en disolución se resumen en la **tabla IV.59**.



La constante de formación de etapa K_{32} :



está relacionada con las constantes globales a través de la expresión:

$$\log K[M_3(L^n)_2] = \log \beta[M(L^n)] - 2\beta[M_3(L^n)_2] \quad (4)$$

La desviación estándar para esta constante se determinó a partir de los valores de desviación estándar las constantes de estabilidad global y la siguiente expresión:

$$\sigma_{K[M_3(L^n)_2]} = \sqrt{(\sigma_{\beta[M(L^n)]})^2 + (2\sigma_{\beta[M_3(L^n)_2]})^2}$$

Tabla IV.59. Condiciones de trabajo y valor de las constantes de estabilidad determinadas para los complejos de plomo(II) y cadmio(II) con los receptores L¹, L², L³ y L⁶.

CÓDIGO COMPLEJO	CONCENTRACIÓN DE LA DISOLUCIÓN DE SAL METÁLICA (M)	CONCENTRACIÓN DE LA DISOLUCIÓN DE LIGANDO (M)	RANGO DE LONGITUDES DE ONDA UTILIZADAS EN EL CÁLCULO (nm)	RELACIÓN MOLAR METAL-LIGANDO	CONSTANTES DE ESTABILIDAD GLOBAL (β)	DE ETAPA (K)
[1.3.1] Pb(L ¹)(ClO ₄) ₂	1,510 ⁻³	1,410 ⁻⁵	260-310	0-2,4	logβ ₁₁ = 6,3 ± 0,1	-
[2.3.1] Pb(L ²)(ClO ₄) ₂	1,510 ⁻³	1,710 ⁻⁵	255-320	0-2,4	logβ ₁₁ = 7,7 ± 0,5	-
[3.3.1] Pb(L ³)(ClO ₄) ₂ EtOH	1,510 ⁻³	1,710 ⁻⁵	250-312	0-2,4	logβ ₁₁ = 5,6 ± 0,1	-
[6.3.1] Pb(L ⁶ -H)(ClO ₄) ₂ H ₂ O	1,010 ⁻³	1,210 ⁻⁵	375-466	0-6,0	logβ ₁₁ = 7,2 ± 0,2	-
[1.2.1] Cd(L ¹)(ClO ₄) ₂	1,510 ⁻³	1,510 ⁻⁵	270-315	0-2,4	logβ ₁₁ = 8,3 ± 0,4 logβ ₃₂ = 28,9 ± 0,3	logK ₃₂ = 12,5 ± 0,7
[2.2.1] Cd(L ²)(ClO ₄) ₂	1,510 ⁻³	1,510 ⁻⁵	270-315	0-2,4	logβ ₁₁ = 6,3 ± 0,3 logβ ₃₂ = 25,5 ± 0,3	logK ₃₂ = 12,9 ± 0,7
[3.2.1] Cd(L ³)(ClO ₄) ₂ EtOH	1,510 ⁻³	1,710 ⁻⁵	270-350	0-2,4	logβ ₁₁ = 5,4 ± 0,2	-

A la vista de los valores obtenidos vemos que la estabilidad de los complejos preparados con los éteres *lariat* estudiados está directamente relacionada con el perfecto ajuste entre el tamaño del catión y el de la cavidad macrocíclica, así como la orientación, naturaleza y número de dadores implicados en la coordinación al centro metálico. Los valores de las constantes recogidas en la **tabla IV.59** muestran que, es el caso del **plomo(II)**, el complejo de mayor estabilidad en el derivado del receptor L^2 . La justificación la podemos encontrar en que con este ligando es con el que se da el mejor ajuste entre el tamaño del catión y el de la cavidad macrocíclica y todos los dadores del receptor están orientados de una forma efectiva hacia el centro metálico participando en la coordinación, mientras que en el complejo derivado de L^1 el número de dadores implicados en la coordinación es menor y las dimensiones del receptor L^1 no permiten que la interacción entre plomo(II) y los átomos dadores sea tan efectiva como con el receptor L^2 .

Cuando comparamos el valor de las constantes anteriores con la del complejo derivado del receptor *meta*-sustituido L^3 , vemos que el valor de esta última es aún menor. A la vista de la estructura cristalina del complejo de plomo(II) derivado de L^3 (descrita en la sección IV.1.1), donde los grupos amina primaria de las cadenas colgantes no se encuentran orientados hacia el ion metálico y no participan en la coordinación al mismo, podemos explicar la brusca disminución de la estabilidad respecto al valor observado en el complejo derivado del receptor análogo *orto*-sustituido L^2 y del receptor *orto*-sustituido de menor tamaño L^1 .

Para entender el valor de la constante de estabilidad obtenido para el complejo derivado de L^6 , y compararlo con el valor obtenido para el complejo de la diamina precursora L^2 , recurrimos a las estructuras cristalinas de ambos complejos y suponemos un comportamiento similar en disolución. Se puede observar que la condensación del salicilaldehído provoca el alejamiento del plomo(II) del plano del coronado, lo cual disminuye la interacción con los dadores presentes en el mismo y que además, sólo una de las cadenas

colgantes participa en la coordinación. Así pues, el valor de la constante debería de ser inferior al observado para el complejo derivado de L^2 , ya que el número de dadores es inferior y la posición del metal en el interior de la cavidad muestra una interacción más débil con los mismos, sin embargo, la naturaleza de los nuevos dadores presentes en L^6 , nitrógeno imino y oxígeno fenolato, y su interacción con el plomo(II), contrarrestan, en cierta medida, la disminución de estabilidad que se derivaría de un menor número de dadores y el valor observado para la constante de estabilidad del complejo [6.3.1] de L^6 es del mismo orden que el observado en el complejo [2.3.1] de L^2 .

En el caso de los complejos de cadmio(II), hay que destacar que para los ligandos L^1 y L^2 se han observado dos puntos de inflexión correspondientes a las relaciones metal:ligando 1:1 y 3:2, mientras que con L^3 se observó un único punto de inflexión en la relación metal:ligando 1:1. En los complejos (1:1), el que presenta una mayor constante de estabilidad es el derivado del receptor L^1 debido a que el mejor ajuste entre el tamaño del cadmio(II) y del receptor se produce con este macrociclo de menor tamaño. Al igual que sucedía en el caso del plomo, la mala orientación de los dadores en las cadenas colgantes en L^3 , impide su participación en la coordinación con la consecuente disminución de la estabilidad del complejo [3.3.1] de L^3 respecto a los complejos (1:1) derivados de L^1 y L^2 . Si atendemos ahora al valor de la constante de etapa K_{32} (3:2 metal:ligando) para los complejos de cadmio(II) con L^1 y L^2 , observamos que son bastante elevadas, e incluso superiores a las constantes globales de los complejos (1:1), por lo que en principio sería posible preparar los complejos de fórmulas $Cd_3(L^1)_2(ClO_4)_6$ y $Cd_3(L^2)_2(ClO_4)_6$, sin embargo, cuando se intentan aislar, los compuestos obtenidos son siempre con los complejos (1:1), posiblemente porque estos últimos son los más insolubles y por tanto precipitan antes.

IV.5.2. Complejos derivados de los Receptores Macrobicíclicos Laterales Tipo Base de Schiff

Como ya dijimos, los receptores L^7 , L^8 , L^9 y L^{10} no se han podido aislar libres, lo que nos impidió medir la constante de estabilidad de sus correspondientes complejos de plomo(II) y cadmio(II) por métodos directos y optamos por realizar un estudio mediante métodos competitivos y de transmetalación que nos ha permitido determinar el valor de las constantes de estabilidad de los complejos de bario(II), cadmio(II) y plomo(II) derivados del macrobicyclo L^7 y de los complejos de bario(II) y plomo(II) derivados del receptor L^9 (tablas IV.60 y IV.61). En el caso de los complejos derivados de L^8 y L^{10} sólo se han podido determinar las constantes de las reacciones de transmetalación.

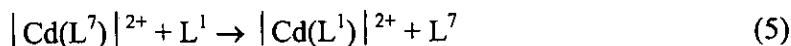
Tabla IV.60. Constantes de transmetalación determinadas para los criptatos de plomo(II) y cadmio(II) con los receptores L^7 y L^9 , y condiciones de trabajo para las reacciones competitivas.

REACCIÓN	INTERVALO DE LONGITUDES DE ONDA UTILIZADAS EN EL CALCULO (nm)	RELACION MOLAR CRIPT.:LIG CRIPT.:METAL	CONSTANTE DE TRANSMETALACION
$Ba(L^7)(ClO_4)_2 + Pb(ClO_4)_2 \rightarrow Pb(L^7)(ClO_4)_2 + Ba(ClO_4)_2$	230-550	0 - 9,0	$\log\beta_{21} = 5,1 \pm 0,6$
$Cd(L^7)(ClO_4)_2 + L^1 \rightarrow Cd(L^1)(ClO_4)_2 + L^7$	265-550	0 - 4,1	
$Cd(L^7)(ClO_4)_2 + Pb(ClO_4)_2 \rightarrow Pb(L^7)(ClO_4)_2 + Cd(ClO_4)_2$	240-550	0 - 6,1	$\log\beta_{11} = 4,7 \pm 0,2$
$Pb(L^9)(ClO_4)_2 + Ba(ClO_4)_2 \rightarrow Ba(L^9)(ClO_4)_2 + Pb(ClO_4)_2$	220-450	0 - 3,0	$\log\beta_{31} = 6,1 \pm 0,6$
$Pb(L^9)(ClO_4)_2 + L^2 \rightarrow Pb(L^2)(ClO_4)_2 + L^9$	220-450	0 - 2,4	

Tabla IV.61. Constantes de estabilidad calculadas para los criptatos de bario(II), cadmio(II) y plomo(II) con los receptores L⁷ y L⁹.

REACCIÓN	COMPLEJO	CONSTANTE DE ESTABILIDAD GLOBAL
$L^7 + Ba(ClO_4)_2 \rightarrow Ba(L^7)(ClO_4)_2$	$[Ba(L^7)](ClO_4)_2$	$\log\beta[Ba(L^7)] \quad 7,8 \pm 0,6$
$L^7 + Cd(ClO_4)_2 \rightarrow Cd(L^7)(ClO_4)_2$	$[Cd(L^7)](ClO_4)_2$	$\log\beta[Cd(L^7)] \quad 8,2 \pm 0,1$
$L^7 + Pb(ClO_4)_2 \rightarrow Pb(L^7)(ClO_4)_2$	$[Pb(L^7)](ClO_4)_2$	$\log\beta[Pb(L^7)] \quad 12,9 \pm 0,2$
$L^9 + Ba(ClO_4)_2 \rightarrow Ba(L^9)(ClO_4)_2$	$[Ba(L^9)](ClO_4)_2$	$\log\beta[Ba(L^9)] \quad 13,6 \pm 0,6$
$L^9 + Pb(ClO_4)_2 \rightarrow Pb(L^9)(ClO_4)_2$	$[Pb(L^9)](ClO_4)_2$	$\log\beta[Pb(L^9)] \quad 7,5 \pm 0,2$

Al haber determinado anteriormente el valor de la constante de estabilidad del complejo $Cd(L^1)(ClO_4)_2$, la valoración competitiva del criptato $Cd(L^7)(ClO_4)_2$ con la diamina L¹ nos permitió determinar el valor de la constante de estabilidad global del criptato a través del equilibrio (5):



En la **figura IV.57** se muestra a diferentes longitudes de onda el resultado del ajuste del algoritmo de mínimos cuadrados no-lineal utilizado y los datos experimentales para obtener las constantes de estabilidad de acuerdo con el modelo de distribución de las especies para este equilibrio.

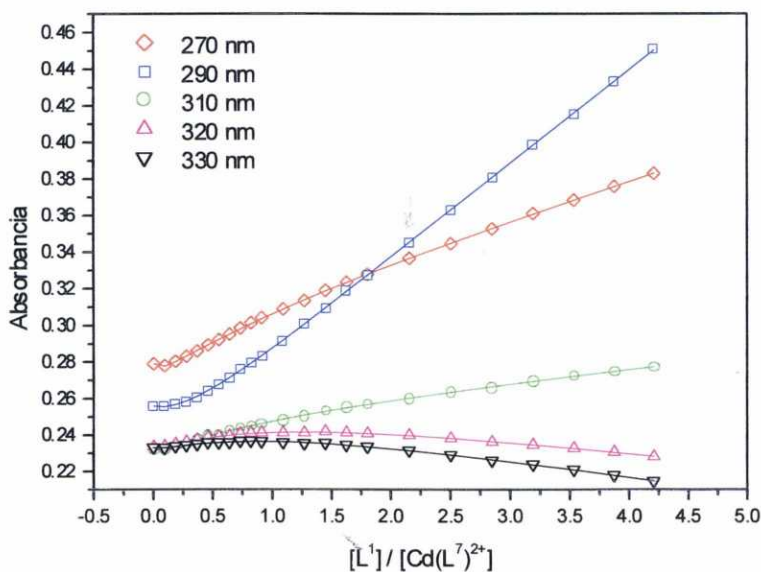


Figura IV.57. Resultado del ajuste mediante un algoritmo de mínimos cuadrados no-lineal para el equilibrio (5).

Posteriormente, la valoración del criptato $\text{Cd}(\text{L}^7)(\text{ClO}_4)_2$ con perclorato de plomo(II) nos permitió determinar la constante de estabilidad del criptato $\text{Pb}(\text{L}^7)(\text{ClO}_4)_2$ mediante los equilibrios (6), (7) y (8) y la expresión (9):



$$\log \beta[\text{Pb}(\text{L}^7)] = \log \beta_{1t} + \log \beta[\text{Cd}(\text{L}^7)] \quad (9)$$

la desviación estándar de la constante de estabilidad global de $\text{Pb}(\text{L}^7)(\text{ClO}_4)_2$ se determinó a partir de los valores de desviación estándar de las constantes de estabilidad global de $\text{Cd}(\text{L}^7)(\text{ClO}_4)_2$ y transmetalación mediante expresión (10):

$$\sigma_{\beta[\text{Pb}(\text{L}^7)]} = \sqrt{(\sigma_{\beta_{1t}})^2 + (2\sigma_{\beta[\text{Cd}(\text{L}^7)]})^2} \quad (10)$$

En la **figura IV.58** se muestra a diferentes longitudes de onda el resultado del ajuste mediante un algoritmo de mínimos cuadrados no-lineal utilizado y los datos experimentales para obtener las constantes de estabilidad de acuerdo con el modelo de distribución de las especies para la reacción de transmetalación descrita en el equilibrio (6).

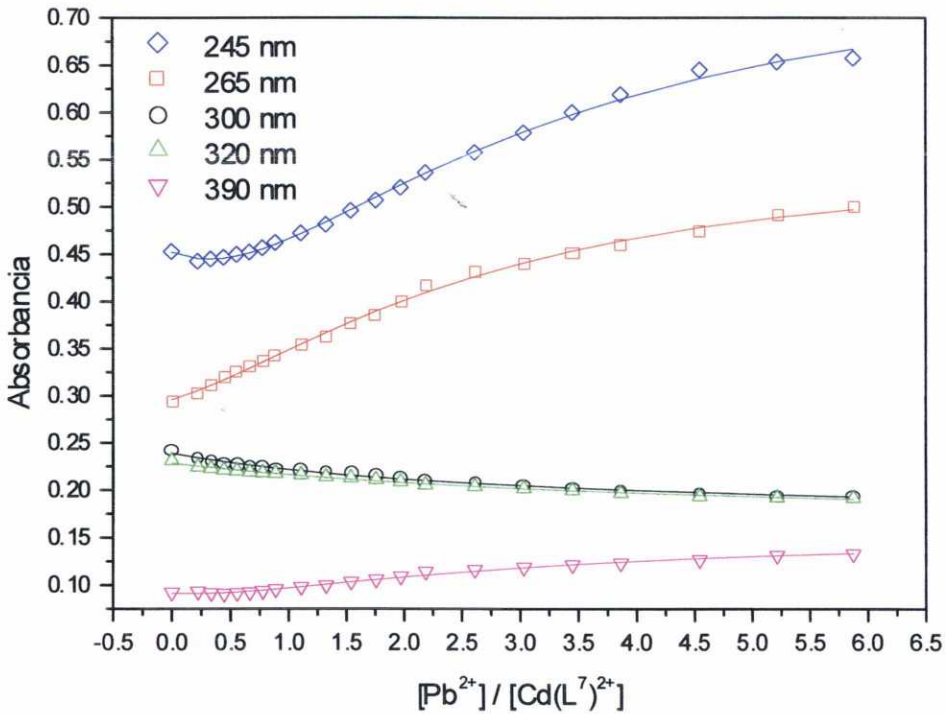
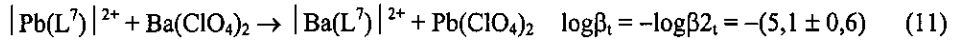


Figura IV.58. Resultado del ajuste mediante un algoritmo de mínimos cuadrados no-lineal para el equilibrio (6).

Por otra parte, para obtener el valor de la constante global de formación del criptato de **bario(II)** con L^7 , se partió de los datos obtenidos en la valoración correspondiente al equilibrio (11) y se sustituyó en la expresión (12) la constante determinada anteriormente para el criptato de plomo en el equilibrio (8):

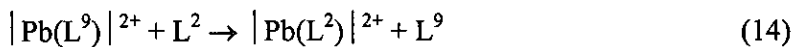


$$\log \beta[\text{Ba}(\text{L}^7)] = \log \beta_1 + \log \beta[\text{Pb}(\text{L}^7)] \quad (12)$$

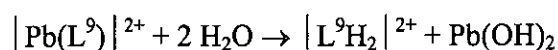
la desviación estándar de la constante de estabilidad global de $\text{Ba}(\text{L}^7)(\text{ClO}_4)_2$ se determinó a partir de los valores de desviación estándar de las constantes de estabilidad global de $\text{Pb}(\text{L}^7)(\text{ClO}_4)_2$ y transmetalación tal como se hizo anteriormente haciendo uso de la expresión (10).

Los valores de las constantes de estabilidad de los criptatos de bario(II) y cadmio(II) son de $\log \beta[\text{Ba}(\text{L}^7)] = 7,8 \pm 0,6$ y $\log \beta[\text{Cd}(\text{L}^7)] = 8,2 \pm 0,1$, respectivamente, del mismo orden que las de sus precursores $\text{Ba}(\text{L}^1)(\text{ClO}_4)_2$, $\log \beta[\text{Ba}(\text{L}^1)] = 7,9 \pm 0,6$, $\text{Cd}(\text{L}^1)(\text{ClO}_4)_2$, $\log \beta[\text{Cd}(\text{L}^1)] = 8,3 \pm 0,4$. En el caso del plomo(II), la constante de formación del criptato, $\log \beta[\text{Pb}(\text{L}^7)] = 12,9 \pm 0,2$, es mayor que la de los criptatos de bario y cadmio e incluso, mucho mayor que la de su precursor $\text{Pb}(\text{L}^1)(\text{ClO}_4)_2$, $\log \beta[\text{Pb}(\text{L}^1)] = 6,3 \pm 0,1$. A la vista de estos valores se puede afirmar que el receptor L^7 forma complejos más estables con el catión plomo(II) que con cadmio(II) y bario(II) y es de esperar que desplace a éstos del receptor en una reacción de transmetalación.

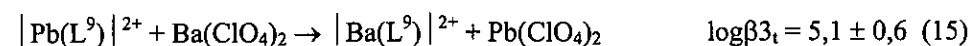
Para la obtención de la constante de estabilidad del complejo de **plomo(II)** con el receptor L^9 hemos recurrido al equilibrio (14), ya que se dispone del valor de la constante de estabilidad con el precursor $\text{Pb}(\text{L}^2)(\text{ClO}_4)_2$:



el valor obtenido para la constante, $\log\beta[\text{Pb}(\text{L}^9)] = 7,5 \pm 0,2$, es del mismo orden que la del precursor $\text{Pb}(\text{L}^2)(\text{ClO}_4)_2$ ($\log\beta[\text{Pb}(\text{L}^2)] = 7,7 \pm 0,5$) y bastante inferior al obtenido para el criptato derivado de L^7 , $\text{Pb}(\text{L}^7)(\text{ClO}_4)_2$ $\log\beta[\text{Pb}(\text{L}^7)] = 12,9 \pm 0,2$. Sin duda, aunque los dadores presentes en el receptor son afines a las preferencias coordinativas del plomo(II), el mayor tamaño de la cavidad dificulta la interacción entre los dadores de la estructura del receptor y el plomo(II). Hay que recordar que en una de las pruebas de recristalización del complejo $\text{Pb}(\text{L}^9)(\text{ClO}_4)_2$ [9.3.1], tras sucesivas diluciones, se obtuvo el macrobicio libre diprotonado, lo cual nos indica que el plomo(II) no se encuentra fuertemente retenido en el interior del macrobicio L^9 y el metal abandona el macrobicio siguiendo la reacción:



Una vez conocido el valor para la constante de estabilidad del complejo de plomo(II), para la obtención de la constante de estabilidad del criptato de **bario(II)** con L^9 recurrimos al equilibrio (15) y a la expresión (16) haciendo uso del valor de la constante determinada para el criptato de plomo(II) con L^9 recogida en el equilibrio (17):



$$\log \beta[\text{Ba}(\text{L}^9)] = \log \beta_{3t} + \log \beta[\text{Pb}(\text{L}^9)] \quad (16)$$

la desviación estándar de la constante de estabilidad global de $\text{Ba}(\text{L}^9)(\text{ClO}_4)_2$ se determinó a partir de los valores de desviación estándar de las constantes de

estabilidad global de $\text{Pb}(\text{L}^9)(\text{ClO}_4)_2$ y transmetalación y tal como se hizo anteriormente haciendo uso de la expresión (10).

El valor de la constante de estabilidad obtenida para el criptato de bario(II), $\log\beta[\text{Ba}(\text{L}^9)] = 13,6 \pm 0,6$ similar a la del precursor $\text{Ba}(\text{L}^2)(\text{ClO}_4)_2$, $\log\beta[\text{Ba}(\text{L}^2)] = 13,6 \pm 0,9$ y mucho mayor que el obtenido para el criptato de plomo(II), por lo que se puede afirmar que, al contrario que para L^7 , ahora para L^9 , es el bario(II) el que forma el complejo más estable. En este caso el mayor tamaño del bario(II) parece influir decisivamente en la estabilidad del complejo, aún en presencia de dadores más afines al plomo(II) en la cadena insaturada.

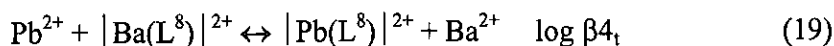
Para entender la efectividad *template* del catión bario(II) en la síntesis de los macrobiciclos L^7 y L^9 nos hemos referido siempre a la preorganización de las diaminas precursoras L^1 y L^2 y su capacidad para orientarse en la conformación ideal *sin* en disolución en presencia de un determinado catión metálico (agente *template*), sin considerar las implicaciones termodinámicas del proceso. A la vista de los valores de estabilidad obtenidos, podemos decir que el valor de la constante de estabilidad del criptato de bario, $\log\beta[\text{Ba}(\text{L}^7)] = 7,8 \pm 0,6$, es del mismo orden que el valor obtenido para el complejo precursor $\text{Ba}(\text{L}^1)(\text{ClO}_4)_2$, $\log\beta[\text{Ba}(\text{L}^1)] = 7,9 \pm 0,6$, por lo que la reacción de síntesis *template* del macrobiciclo L^7 en presencia de perclorato de bario(II) no estaría impedida desde el punto de vista termodinámico. En el caso de la síntesis *template* del macrobiciclo en presencia de perclorato de plomo(II), en la que el elevado valor de la constante del criptato, $\log\beta[\text{Pb}(\text{L}^7)] = 12,9 \pm 0,2$, frente al del precursor $\text{Pb}(\text{L}^1)(\text{ClO}_4)_2$, $\log\beta[\text{Pb}(\text{L}^1)] = 6,3 \pm 0,1$, nos indica que la reacción es favorable termodinámicamente. En este caso el factor entálpico tendría un mayor peso que el entrópico en la síntesis en presencia de perclorato de bario, ya que para ambos metales el factor entrópico sería similar al favorecer los dos cationes una conformación *sin* en el receptor L^1 idónea para la ciclación y condensación intramolecular. En el caso del cadmio(II), el valor encontrado

para el criptato de cadmio, $\log[\text{Cd}(\text{L}^7)] = 8,2 \pm 0,1$, es del mismo orden que el obtenido en el precursor $\text{Cd}(\text{L}^1)(\text{ClO}_4)_2$, $\log[\text{Cd}(\text{L}^1)] = 8,3 \pm 0,4$. Al igual que en el caso del bario, la reacción no estaría desfavorecida termodinámicamente, si bien la conformación *anti* inducida por el cadmio(II) como en el receptor L^1 es la principal responsable en impedir la formación del macrobicyclo al favorecer la polimerización lineal.

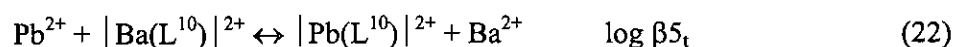
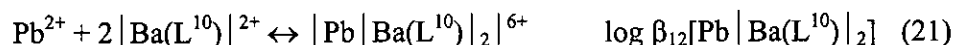
En el caso de las síntesis *template* del macrobicyclo L^9 en presencia de perclorato de bario(II) y perclorato de plomo(II), los valores de las constantes de los criptatos y las de los precursores, $[\log\beta[\text{Ba}(\text{L}^9)]] = 13,6 \pm 0,6$; $\log[\text{Ba}(\text{L}^2)] = 13,6 \pm 0,9$ y $\log[\text{Pb}(\text{L}^9)] = 7,5 \pm 0,2$ y $\log[\text{Pb}(\text{L}^2)] = 7,7 \pm 0,5$, son del mismo orden por lo que las reacciones no estarían desfavorecidas termodinámicamente. La síntesis en presencia de perclorato de bario(II) conduce a la obtención del complejo [7.1.1] en alto rendimiento, mientras que en presencia del perclorato de plomo(II) se obtienen mezclas de los complejos [7.3.1] y [2.3.1]. Tal vez en disolución el equilibrio *sin/anti* se encuentra desplazado en mayor medida hacia el conformero *sin* en presencia del perclorato de bario(II).

No hemos podido determinar de forma competitiva las constantes de estabilidad de los complejos derivados de los macrobicyclos L^8 y L^{10} . Sin embargo, las valoraciones espectrofotométricas de los complejos $\text{Ba}(\text{L}^8)(\text{ClO}_4)_2$ y $\text{Ba}(\text{L}^{10})(\text{ClO}_4)_2$ con $\text{Pb}(\text{II})$ pueden aportar información sobre el número de especies presentes en disolución durante los procesos de transmetalación, así como de la estequiometría de la reacción. Para la transmetalación a partir del criptato $\text{Ba}(\text{L}^8)(\text{ClO}_4)_2$ los datos obtenidos muestran la presencia de dos puntos de inflexión cuando la relación $\text{Pb}:[\text{Ba}(\text{L}^8)]^{2+}$ alcanza valores de 1 y 1,5, lo que en un principio nos indica la existencia de, al menos, dos especies. Estos resultados se confirmaron tras realizar un análisis de factores, y los datos espectrofotométricos se ajustaron satisfactoriamente con los equilibrios (19) y (20), permitiéndonos

estimar los valores de las constantes globales de $\log \beta_{32}[\text{Pb}(\text{L}^8)] = 23,9 \pm 0,2$ y $\log \beta_{4t} = 6,6 \pm 0,1$:



En el caso de la transmetalación realizada a partir del criptato $\text{Ba}(\text{L}^{10})(\text{ClO}_4)_2$, los datos obtenidos muestran la presencia de puntos de inflexión cuando la relación $\text{Pb}:[\text{Ba}(\text{L}^{10})]^{2+}$ a valores de 0,5, 1 y 1,5, lo que nos indica en este caso, la existencia de, al menos, tres especies en las que el Pb(II) está implicado en disolución. Estos resultados se confirmaron nuevamente tras realizar un análisis de factores y los datos espectrofotométricos se ajustaron satisfactoriamente con los equilibrios (21), (22) y (23), permitiéndonos estimar los valores de las constantes globales de $\log \beta_{12}[\text{Pb}(\text{L}^{10})] = 11,9 \pm 0,2$, $\log \beta_{5t} = 6,1 \pm 0,3$ y $\log \beta_{32}[\text{Pb}(\text{L}^{10})] = 24,2 \pm 0,2$. En el diagrama de distribución de las especies durante en proceso de transmetalación, **figura IV.59**, se pueden observar las especies presentes.



La existencia en disolución de las especies observadas durante la valoración espectrofotométrica del proceso de transmetalación se confirmó por espectrometría de masas utilizando electrospray (ES-MS). De hecho el uso de esta técnica para caracterizar cuantitativamente la distribución de las especies

en disolución es un método ampliamente utilizado.^[243] Así, se prepararon disoluciones de $\text{Ba}(\text{L}^{10})(\text{ClO}_4)_2$ y $\text{Pb}(\text{II})$ con una concentración total de $\text{Ba}(\text{II})$ de 10^{-3} M y las siguientes relaciones molares $\text{Pb}:\text{Ba}$: 1:2, 4:5, 1:1, 6:5, 3:2 y 2:1 observándose que:

- A bajas concentraciones de $\text{Pb}(\text{II})$ (1:2 Pb/Ba) los espectros muestran señales correspondientes al ligando protonado $[\text{L}^{10} + \text{H}]^+$ ($m/z = 601,3$) y al catión $|\text{Ba}(\text{L}^{10})|^{2+}$.
- Al aumentar el valor de la relación Pb/Ba , aparecen nuevos picos correspondiente a las entidades $|\text{Pb}(\text{L}^{10})(\text{ClO}_4)|^+$ ($m/z = 907,3$) y $|\text{Pb}(\text{L}^{10})|^+$ ($m/z = 808,0$), así como un pico menos intenso a $m/z = 709,1$ correspondiente al catión $|\text{Pb}_3(\text{L}^{10})_2(\text{ClO}_4)_3|^{3+}$.

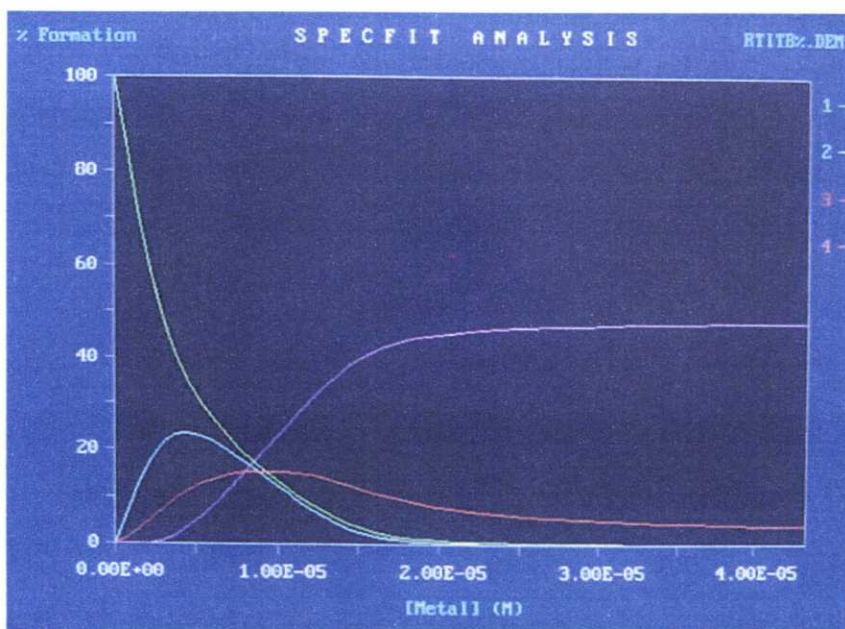


Figura IV.59. Diagrama de distribución de las especies en el sistema $\text{Ba}^{2+} / \text{Pb}^{2+} / \text{L}^{10} / \text{ClO}_4^-$. Donde (1) = $|\text{Ba}(\text{L}^{10})|^{2+}$; (2) = $|\text{Pb}|\text{Ba}(\text{L}^{10})|_2|^{6+}$; (3) = $|\text{Pb}(\text{L}^{10})|^{2+}$; (4) = $|\text{Pb}_3(\text{L}^{10})_2|^{6+}$.

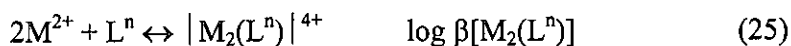
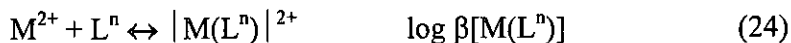
²⁴³ N. Martin, J.-C. G.Bünzli, V. Mckee, C. Piguet, G. Hopfgartner, *Inorg. Chem.*, **37**, 577. (1998).

IV.5.3. Complejos derivados de los Receptores Macrocíclicos Laterales con Grupos Amina

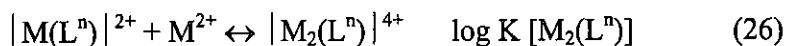
En los espectros UV-Vis de las disoluciones en acetonitrilo de los ligandos libres L^{11} y L^{13} , se observan dos bandas (a 251 y 290 nm para L^{11} y 248 y 288 nm para L^{13}) correspondientes a las bandas de transferencia de carga de los anillos bencílicos y de piridina. Los espectros de los ligandos libres L^{12} y L^{14} presentan dos bandas (a 251 y 295 nm para L^{12} y 251 y 280 nm para L^{14}) correspondientes a las bandas de transferencia de carga de los anillos bencílicos y de fenol. Como ya se ha comentado, tras la coordinación al centro metálico, las absorciones características de cada ligando presentan desplazamientos y/o modificaciones en su intensidad, que nos permiten realizar un seguimiento de la formación de los complejos en disolución mediante esta técnica. Así, en la valoración de L^{11} con plomo(II) se observa como las bandas de 251 y 290 nm disminuyen de intensidad desdoblándose la primera de ellas en dos bandas a 263 y 239 nm. En la valoración de L^{12} con plomo(II) la banda centrada a 251 nm disminuye de intensidad y se desplaza a 233 nm, mientras que la centrada a 285 nm aumenta de intensidad y se desplaza a 273 nm. En la valoración de L^{13} con plomo(II) los espectros presentan un comportamiento idéntico al observado para L^{11} , si bien el desdoblamiento de la primera banda es a valores de 263 y 239 nm. En la valoración de L^{14} con plomo(II) la banda centrada a 251 nm disminuye de intensidad y se desplaza a 237 nm, mientras que la centrada a 280 nm aumenta y se desplaza a 273 nm.

Cuando se representan los datos obtenidos en las tres valoraciones, observamos dos puntos de inflexión correspondiente a las relaciones 1:1 y 2:1 (metal:ligando) lo que está de acuerdo con la presencia de dos especies en disolución, hecho confirmado tras aplicar un análisis de factores a los datos obtenidos. Los datos obtenidos de las valoraciones espectrofotométricas se ajustan satisfactoriamente a los equilibrios (24) y (25) lo que ha permitido

obtener los valores de las constantes globales de estabilidad de las diferentes especies presentes en disolución, **tabla IV.62**.



Para la determinación de la constante de etapa K_{21} se recurrió al equilibrio (26):



que está relacionado con las constantes globales a través de la expresión:

$$\log K[M_2(L^n)_1] = \log \beta[M_2(L^n)_1] - \beta[M(L^n)] \quad (27)$$

la desviación estándar para la constante de estabilidad por etapas se determinó a partir de los valores de desviación estándar las constantes de estabilidad global y la siguiente expresión:

$$\sigma_{K[M_2(L^n)]} = \sqrt{(\sigma_{\beta[M_2(L^n)]})^2 + (2\sigma_{\beta[M(L^n)]})^2}$$

Tabla IV.62. Condiciones de trabajo y valor de las constantes de estabilidad determinadas para los complejos de plomo(II) con los receptores L^{11} , L^{12} y L^{13} .

CÓDIGO	COMPLEJO	INTERVALO DE LONGITUDES DE ONDA UTILIZADAS EN EL CÁLCULO (nm)	RELACIÓN MOLAR METAL:LIGANDO	CONSTANTES DE ESTABILIDAD	
				GLOBAL (β)	DE ETAPA (K)
[11.3.1]	$Pb(L^{11})(ClO_4)_2$	239-550	0 - 4,2	$\log\beta_{11}=7,1 \pm 0,4$	
[12.3.1]	$Pb(L^{12})(ClO_4)_2$	220-285	0 - 6,6	$\log\beta_{21}=14,1 \pm 0,6$	$\log K_{21}=7,0 \pm 0,7$
[13.3.1]	$Pb(L^{13})(ClO_4)_2$	239-263	0 - 4,2	$\log\beta_{11}=5,7 \pm 0,1$	
[14.3.1]	$Pb(L^{14})(ClO_4)_2$	220-260	0 - 5,8	$\log\beta_{21}=20,0 \pm 0,2$	$\log K_{21}=8,6 \pm 0,2$
				$\log\beta_{11}=8,5 \pm 0,5$	
				$\log\beta_{21}=14,8 \pm 0,7$	$\log K_{21}=6,3 \pm 0,8$
				$\log\beta_{11}=8,4 \pm 0,8$	
				$\log\beta_{21}=13,8 \pm 0,8$	$\log K_{21}=4,6 \pm 1,1$

Si comparamos los valores de las constantes de estabilidad globales (1:1) de los complejos de plomo derivados de L^{11} y L^{13} , se puede observar que el valor de la constante del complejo con L^{13} es del orden de diez veces superior al obtenido para el complejo derivado de L^{11} . La mayor estabilidad del primer complejo estaría relacionada con una mejor interacción del centro metálico con los dadores. El mayor tamaño de la cavidad en L^{13} permite una mayor flexibilidad del ligando y que éste se adapte a los requerimientos coordinativos del centro metálico maximizando así su interacción con él.

Si ahora comparamos los valores de las constantes de estabilidad de los complejos derivados de los receptores saturados L^{11} y L^{13} $\log \beta[\text{Pb}(L^{11})] = 7,1 \pm 0,4$ y $\log \beta[\text{Pb}(L^{13})] = 8,5 \pm 0,5$, compuesto $\text{Pb}(L^{13})(\text{ClO}_4)_2$, con los de los complejos derivados de las diaminas precursoras L^1 y L^2 ($\log \beta[\text{Pb}(L^1)] = 6,3 \pm 0,1$ y $\log \beta[\text{Pb}(L^2)] = 7,7 \pm 0,5$), podemos ver que los valores de las constantes de los complejos de L^{11} y L^{13} son del orden de diez veces mayores y ésto es, sin duda, debido a la presencia del segundo anillo macrocíclico en su estructura.

De los estudios de estabilidad realizados para los complejos derivados de los receptores base de Schiff (L^7 y L^9) y de los que contienen grupos amina secundaria (L^{11} y L^{13}) se sigue que la disposición, número y naturaleza de los dadores, así como la presencia de enlace de hidrógeno intramolecular, controla la estabilidad de los complejos formados con plomo(II). A la vista de los valores de las constantes de estabilidad obtenidas para estos complejos $\log \beta[\text{Pb}(L^7)] = 12,9 \pm 0,2$; $\log \beta[\text{Pb}(L^{13})] = 8,5 \pm 0,5$; $\log \beta[\text{Pb}(L^9)] = 7,5 \pm 0,2$ y $\log \beta[\text{Pb}(L^{11})] = 7,1 \pm 0,4$, el orden de estabilidad de los compuestos es $\text{Pb}(L^7)(\text{ClO}_4)_2 > \text{Pb}(L^{13})(\text{ClO}_4)_2 > \text{Pb}(L^9)(\text{ClO}_4)_2 > \text{Pb}(L^{11})(\text{ClO}_4)_2$.

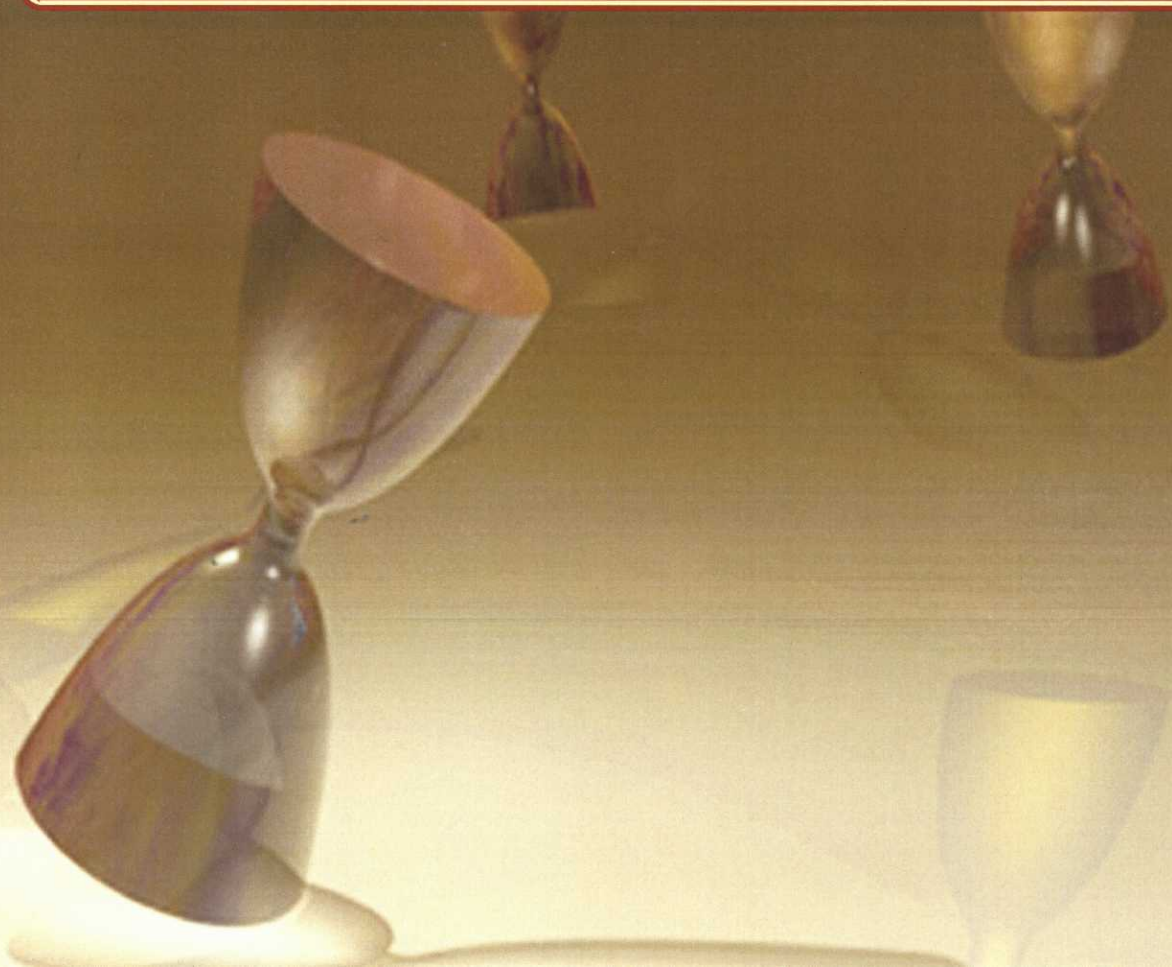
Si observamos el valor obtenido para la constante de estabilidad global del complejo de plomo(II) 1:1 derivado de L^{12} , $\log \beta[\text{Pb}(L^{12})] = 5,7 \pm 0,1$, podemos ver que éste es muy inferior a los obtenidos para los complejos derivados de L^{11} y L^{13} , e incluso inferior a los valores obtenidos para los

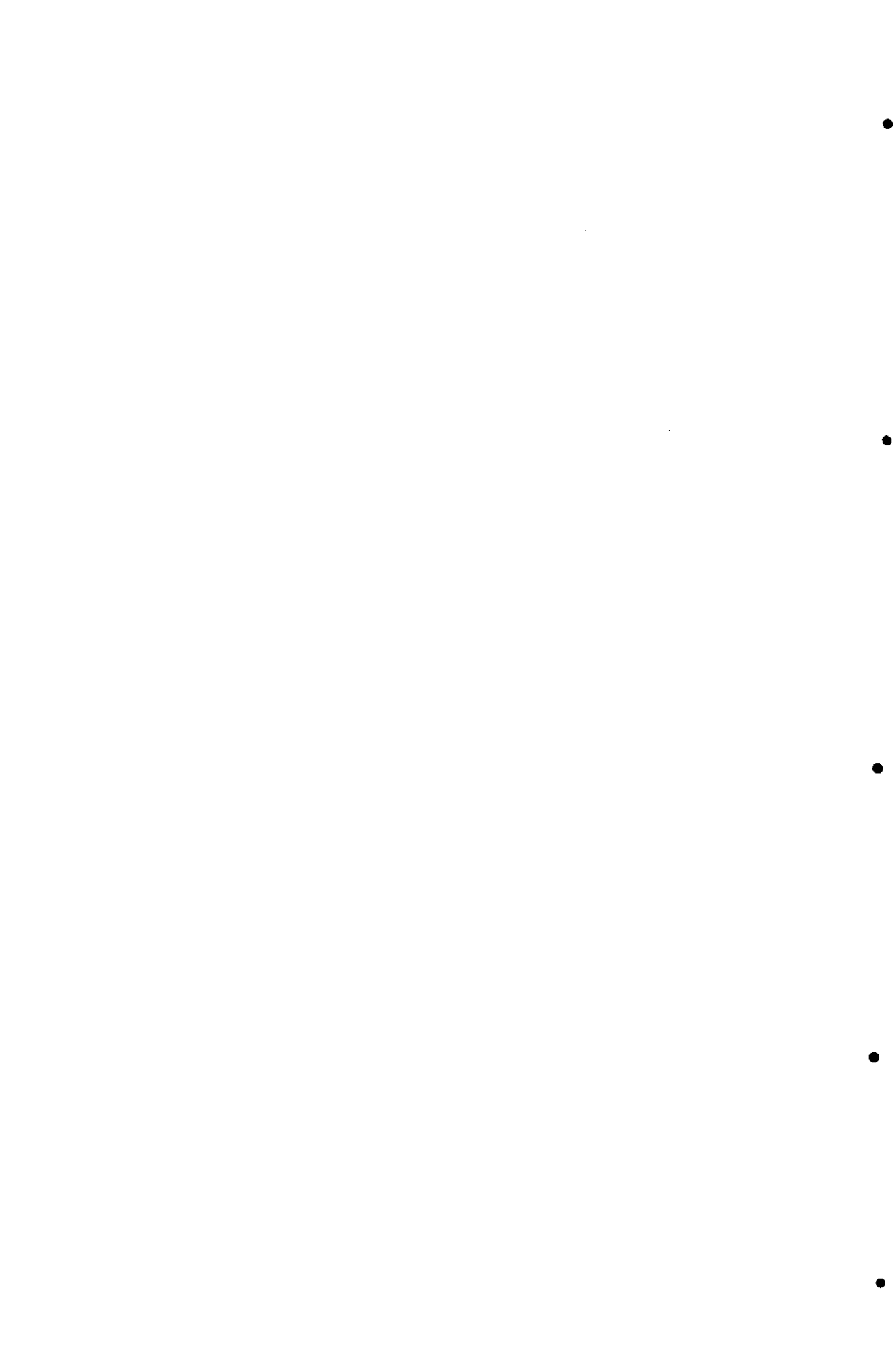
complejos derivados de los éteres *lariat* L¹ a L⁴. El tamaño el hueco es demasiado pequeño, especialmente porque parte del espacio está ocupado por el grupo OH fenólico que se encuentra implicado en el enlace de hidrógeno intramolecular.

Por su parte, el valor de $\log \beta[\text{Pb}(\text{L}^{14})] = 8,4 \pm 0,8$, que es del mismo orden que el observado en el complejo derivado del receptor L¹³ ($\log \beta[\text{Pb}(\text{L}^{13})] = 8,5 \pm 0,5$) nos hace pensar que en los receptores derivados del tetraoxadiazacoronando la presencia de una subunidad de piridina o fenol en el tercer anillo macrocíclico no afecta a la estabilidad de los complejos de plomo(II) formados. Si atendemos ahora al efecto que produce sobre la estabilidad la presencia de un coronando de menor tamaño (L¹²) ($\log \beta[\text{Pb}(\text{L}^{12})] = 5,7 \pm 0,1$) manteniendo el fragmento fenólico, se puede comprobar que un aumento en el tamaño de la cavidad produce un aumento de la estabilidad de los complejos formados. Esto se debe a la presencia de un mayor número de dadores potenciales pueden coordinar al plomo(II) y al mejor ajuste del tamaño del hueco al catión metálico.



V. CONCLUSIONES





En la presente Tesis Doctoral se han preparado catorce nuevos receptores macrocíclicos derivados de los coronandos 1,10-diaza-15-corona-5 o 4,13-diaza-18-corona-6 y se han estudiado sus propiedades coordinantes y capacidad de complejar a los iones metálicos plomo(II) y cadmio(II).

Estructuralmente, estos receptores se agrupan en dos clases: i) éteres *lariat* bibraquiales (L^1 , L^2 , L^3 , L^4 , L^5 y L^6), y ii) macrobiciclos laterales (L^7 , L^8 , L^9 , L^{10} , L^{11} , L^{12} , L^{13} y L^{14}). Los éteres *lariat* L^1 (potencialmente dador N_4O_3) y L^2 , L^3 y L^4 (potencialmente dadores N_4O_4) incorporan grupos anilina en sus brazos mientras que L^5 (potencialmente dador N_6O_4) y L^6 (potencialmente dador N_4O_6) incorporan grupos imino y derivan de L^2 por condensación de formilpiridina y salicilaldehído, respectivamente. Los macrobiciclos L^7 , L^8 , L^9 y L^{10} , potencialmente dadores N_5O_3 , N_4O_4 , N_5O_4 y N_4O_5 , respectivamente, y que derivan estructuralmente de L^1 (los dos primeros) y L^2 (los dos últimos), contienen grupos imínicos en su estructura y constituyen el primer ejemplo de macrobiciclos laterales base de Schiff que se describe en la bibliografía. Estos cuatro macrobiciclos diimínicos no se pueden preparar por síntesis directa a partir de la condensación de la correspondiente diamina (L^1 o L^2) y dialdehído (2,6-diformilpiridina o 2,6-diformil-4-metilfenol) siendo posible hacerlo en presencia de un agente *template* en el medio de reacción. En la presente Tesis Doctoral se demuestra que el ion bario(II) (tanto en presencia de perclorato como de tiocianato en el medio de reacción) es un agente *template* altamente efectivo en los cuatro casos, si bien permanece coordinado al respectivo macrobiciclo formado indicando que se comporta como un *template* permanente. Del estudio que hemos llevado a cabo con los intermedios de estas reacciones *template*, podemos afirmar que cuando está presente el catión bario(II) la diamina L^1 adopta, tanto en estado sólido como en disolución, la conformación *sin* necesaria

para que la condensación de sus grupos amino con los grupos carbonilo del correspondiente dialdehído conduzca a los macrobiciclos base de Schiff esperados. Sin embargo, en presencia del bario(II) la diamina L^2 presenta un equilibrio *sin/anti* en disolución siendo la conformación *sin* la mayoritaria, lo que permite al bario(II) actuar también como un agente *template* efectivo en la preparación de los macrobiciclos laterales L^9 y L^{10} a pesar de que en estado sólido hemos encontrado que presenta una conformación *anti*. Asimismo, en el caso de L^2 , la presencia de diferentes contraiones, perclorato o tiocianato, afecta al equilibrio dinámico existente entre las conformaciones *sin/anti* en disolución, por lo que la presencia del contraión que favorezca un predominio de la conformación *sin* mejora el rendimiento de la reacción siempre que su presencia no introduzca un impedimento estérico que impida el acercamiento efectivo de los precursores. Hemos observado que el anión tiocianato duplica la proporción de forma *sin* presente en disolución respecto a la que está presente cuando se utiliza la sal de perclorato.

Por su parte, los macrobiciclos L^{11} , L^{12} , L^{13} y L^{14} derivan estructuralmente de los cuatro anteriores (L^7 , L^8 , L^9 y L^{10}) e incorporan grupos amina secundaria en sus esqueletos en sustitución de los grupos imínicos presentes en estos últimos. Se pueden preparar muy fácilmente por desmetalación reductiva a partir de los respectivos perclorato-complejos de plomo(II) de los receptores diimínicos.

Los catorce receptores aquí presentados se han seleccionado en virtud del diferente número y disposición de los átomos dadores (siempre oxígeno y nitrógeno), manteniendo en todo momento un fragmento coronando (de quince o dieciocho miembros) en sus estructuras. Asimismo, la presencia de dos cadenas flexibles en sus esqueletos (caso de los éteres *lariat*) o de una única sujeta al coronando a través de ambos nitrógenos pivote (caso de los macrobiciclos) nos permitió estudiar las preferencias coordinativas que muestran con respecto a la complejación de los iones cadmio(II) y plomo(II), así como llevar a cabo un estudio

comparado de las estructuras y estabildades de los correspondientes complejos metálicos en base a efectos tanto electrónicos como estéricos.

Los cuatro éteres *lariat* bibraquiales que contienen brazos anilina (L^1 , L^2 , L^3 y L^4) son capaces de complejar tanto al Pb(II) como al Cd(II) dando compuestos de fórmula general $[M(L^n)] \cdot X_2$ donde $X = ClO_4^-$ o SCN^- . Los complejos de plomo(II) derivados de L^1 adoptan una conformación *sin* con el metal situado por encima del plano del coronando, tanto en estado sólido como en disolución. Sin embargo en sus análogos de L^2 existen diferencias en la estructura dependiendo de que la muestra se encuentre cristalizada o en disolución; así en estado sólido presentan una conformación *anti* merced al mayor tamaño del hueco de la corona que permite incorporar en su interior al catión metálico, mientras que en disolución existe un equilibrio entre ambas conformaciones *sin/anti*. A la vista de los valores de las constantes de estabilidad obtenidos para estos complejos, se puede afirmar que ésta está directamente relacionada con el perfecto ajuste entre el tamaño del catión y el de la cavidad macrocíclica, así como la orientación y número de dadores implicados en la coordinación al centro metálico, observándose que el receptor L^1 forma el complejo más estable con el Cd(II), mientras que L^2 forma el complejo más estable con el Pb(II).

Ensayos de complejación con ambos cationes metálicos indican que, por el contrario, los éteres *lariat* con grupos imino (L^5 y L^6), derivados de L^2 , únicamente son capaces de complejar al Pb(II) dando complejos de fórmulas $Pb(L^5)(ClO_4)_2 \cdot 4H_2O$ y $[Pb(L^6-H)] \cdot X \cdot nH_2O$ donde $X = ClO_4^-$ o SCN^- . Tanto en estado sólido como en disolución, en ambos derivados de L^6 está presente el catión complejo $[Pb(L^6-H)]^+$ en idéntica conformación siendo ésta, además, la misma independientemente de la naturaleza del contraión presente. En este catión complejo el ion metálico se desplaza del interior del hueco del coronando y el receptor adopta una conformación *sin* aún cuando una de las cadenas no participa en la esfera de coordinación del metal.

Dada la imposibilidad de aislar los macrobiciclos laterales diimínicos L^7 , L^8 , L^9 y L^{10} libres, para preparar sus correspondientes complejos de plomo(II) y cadmio(II) se ensayaron dos rutas sintéticas diferentes: i) *transmetalación* a partir del correspondiente complejo de bario(II), y ii) *síntesis en un solo paso*, que implica la formación del macrobiciclo a partir de los precursores orgánicos que lo forman, en presencia de la correspondiente sal metálica (de plomo o cadmio) y es, en realidad, una *síntesis template*, concluyendo que:

- a) En la preparación de los derivados de plomo(II), la *transmetalación* es una ruta efectiva en todos los casos e independientemente del contraión presente en el medio de reacción, esto es, perclorato o tiocianato, mientras que la ruta *template*, por el contrario, sólo lo es en algunos casos. Así, esta segunda ruta resulta efectiva en la preparación de los derivados de L^7 y L^{10} (tanto perclorato como tiocianato), pero falla en la de los análogos de L^8 . Para la preparación de los derivados de L^9 la efectividad de la misma depende de la naturaleza del contraión presente, resultando válida si éste es tiocianato, pero de poca efectividad cuando es perclorato, lo que pone de manifiesto la importancia que tiene la naturaleza del anión de la sal metálica en la *síntesis template* de macrociclos y que sistemáticamente muchos autores suelen obviar cuando abordan el estudio de este tipo de ruta sintética.
- b) La ruta *template* es totalmente ineficaz cuando se pretenden preparar los análogos de cadmio(II) y la *transmetalación* sólo permitió preparar el complejo de L^7 (derivado del 15-corona-5). Parece ser que el tamaño de hueco, demasiado grande en el caso de los macrobiciclos L^9 y L^{10} (derivados del 18-corona-6), y/o la naturaleza y disposición de los dadores, en el caso de L^8 , son los factores que determinan que no se puedan preparar los correspondientes complejos de cadmio con estos tres receptores.

El estudio comparado de las estructuras de estos complejos y de sus precursores de bario(II) indica que, en todos ellos, el catión metálico se encuentra en el interior de la cavidad macrobicclica del receptor, si bien mientras que en los complejos de L^7 y L^9 (con espaciadores de piridina) tiende a situarse en torno al centro de la misma, en los de L^8 y L^{10} (con espaciadores fenol) lo hace claramente en un lado quedando uno de los grupos imínicos fuera de la esfera de coordinación del metal; la transferencia del protón fenólico a este grupo imínico permite maximizar la interacción entre el oxígeno fenólico y el centro metálico en los complejos de estos últimos receptores. A pesar de su aparente rigidez, debido a la presencia en su estructura de una tercera cadena sujeta a ambos nitrógenos pivote y conteniendo un fragmento insaturado, la diferente naturaleza del catión complejado es capaz de determinar la conformación del macrobicclico particular indicando que éstos todavía poseen, aunque de forma limitada, una cierta flexibilidad (si bien claramente menor que la que muestran los éteres *lariat*) que les permiten, en cierto grado, adaptarse a los requerimientos estéricos y/o electrónicos del centro metálico complejado, llegando a contraer o expandir su cavidad e incluso llegando a perder planaridad (y consecuentemente conjugación) en el fragmento insaturado "imino-espaciador aromático-imino". En los espectros de resonancia magnética nuclear de protón de los complejos $Pb(L^7)(ClO_4)_2 \cdot EtOH$, $Pb(L^9)(SCN)_2 \cdot 4H_2O$ y $Pb(L^{10})(ClO_4)_2 \cdot H_2O$ es posible observar la presencia de satélites debidos al acoplamiento del protón con el ^{207}Pb en la señal de los protones azometina; los valores de las constantes de acoplamiento (5,86; 2,92 y 42,96 Hz) están de acuerdo con las distancias Pb-N observadas en sus estructuras de rayos X.

Hasta la fecha, de los cuatro macrobicclicos laterales conteniendo grupos amina secundaria preparados (L^{11} , L^{12} , L^{13} y L^{14}) sólo hemos podido preparar los complejos de plomo(II) de L^{11} , L^{12} y L^{13} . El análisis de la estructura de ambos derivados de L^{11} , de fórmulas $[Pb(L^{11})(MeOH)](ClO_4)_2$ y $[Pb(L^{11})(NCS)](SCN) \cdot 0,5H_2O$, comparadas con los de L^7 del que deriva, revela que la presencia de grupos amino en lugar de imino en el receptor macrobicclico no

parece tener grandes consecuencias en el valor de las distancias de enlace entre el catión metálico y los dadores del receptor, ni en la distancia entre ambos nitrógenos pivote y tampoco en la distancia entre ambos nitrógenos amina (imina en L^7), aún cuando la conformación del receptor es considerablemente diferente.

En general, y a la vista de los valores de las constantes de estabilidad, podemos afirmar que los complejos derivados de los macrobiciclos son más estables que los de los correspondientes éteres *lariat* de los que derivan, evidenciando claramente el efecto macrocíclico. En particular, los estudios de estabilidad realizados para los complejos derivados de los receptores base de Schiff (L^7 y L^9) y de los que contienen grupos amina secundaria (L^{11} y L^{13}) nos han permitido comprobar como la disposición, número y naturaleza de los dadores, así como la presencia de enlaces de hidrógeno intramolecular, controlan la estabilidad de sus correspondientes complejos de plomo(II). En el caso de los receptores que contienen un grupo espaciador de piridina, el orden de estabilidad de los complejos es $Pb(L^7)(ClO_4)_2 > Pb(L^{13})(ClO_4)_2 > Pb(L^9)(ClO_4)_2 > Pb(L^{11})(ClO_4)_2$.

Los estudios que se han llevado a cabo en esta Tesis Doctoral han tratado de profundizar en el diseño de receptores que puedan ser usados en la extracción de plomo y cadmio. A la vista de los resultados presentados, creemos que los receptores macrobicíclicos podrían ser selectivos para la extracción de plomo(II) frente a cadmio (II), si bien deberían de realizarse estudios de selectividad que confirmasen fehacientemente este hecho.

UV-Vis

Masas

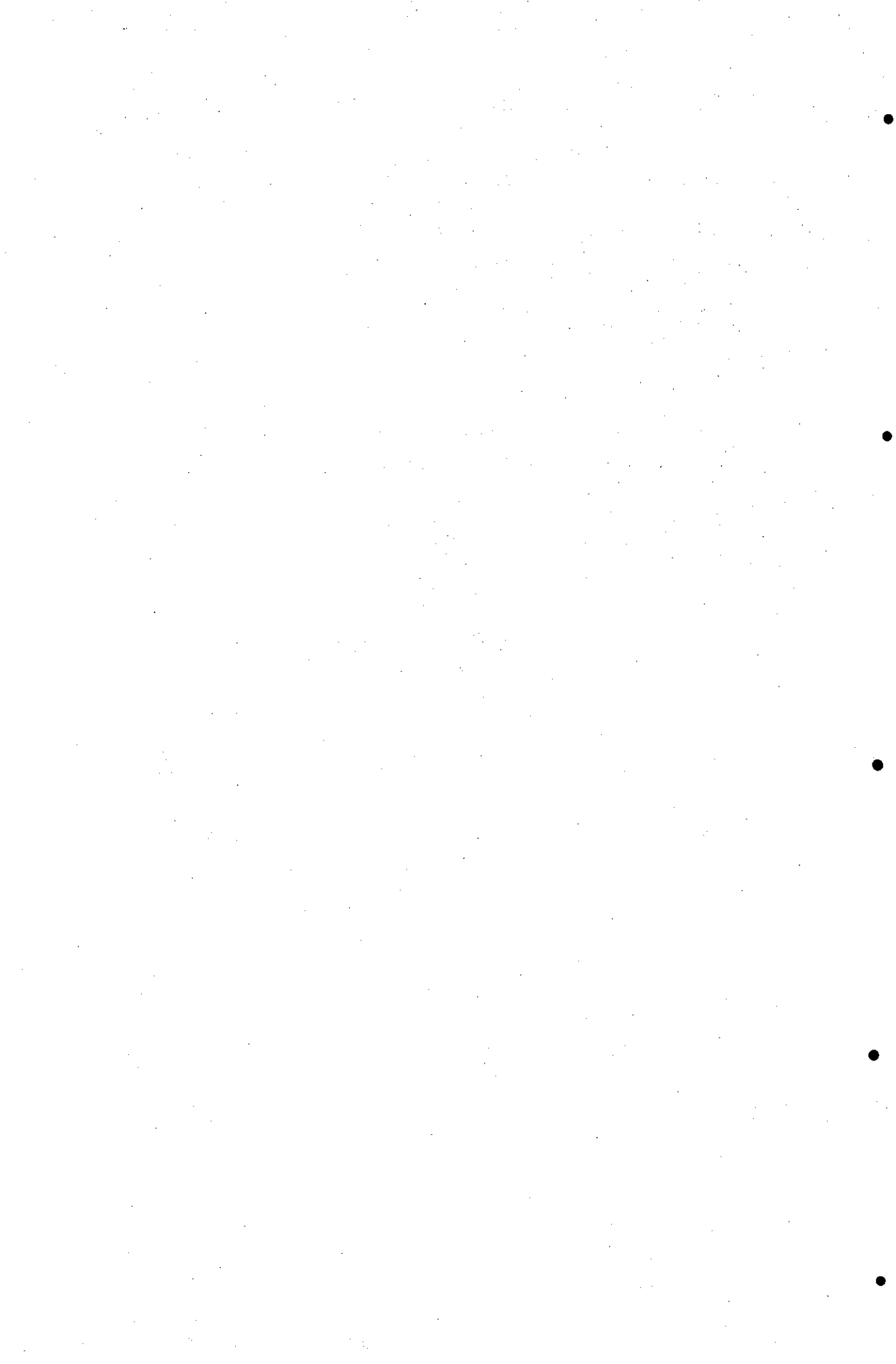
VI. APÉNDICE

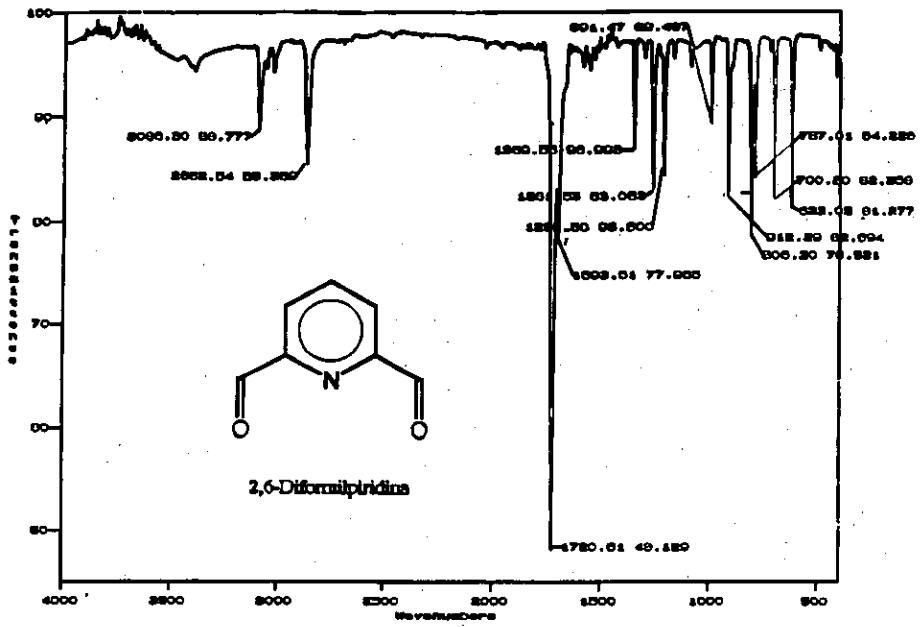
rmm

ly

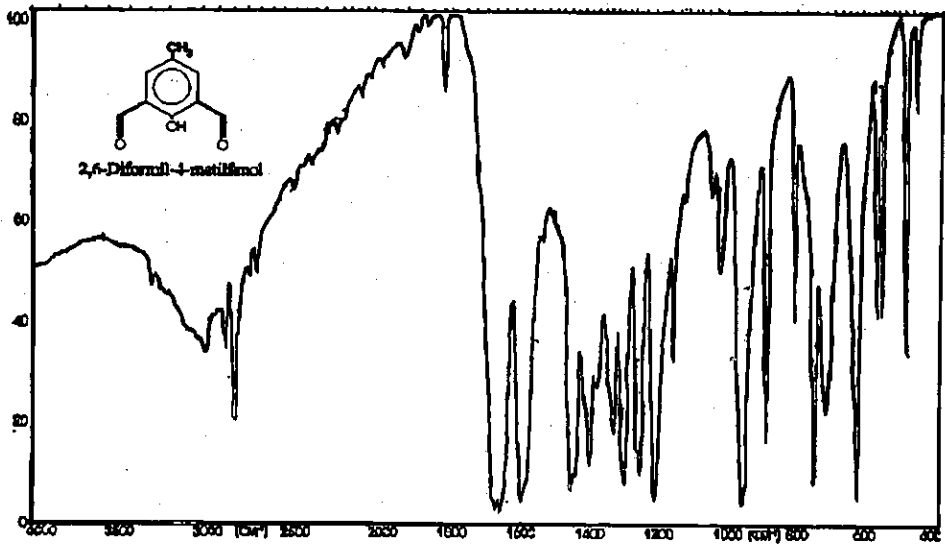


ESPECTROS DE INFRARROJO

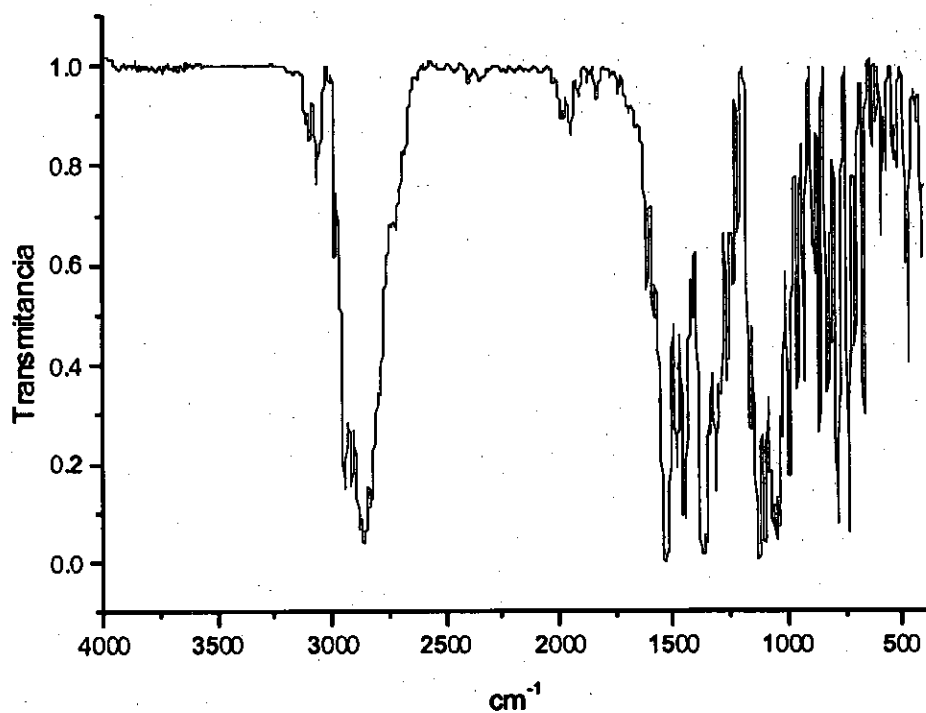




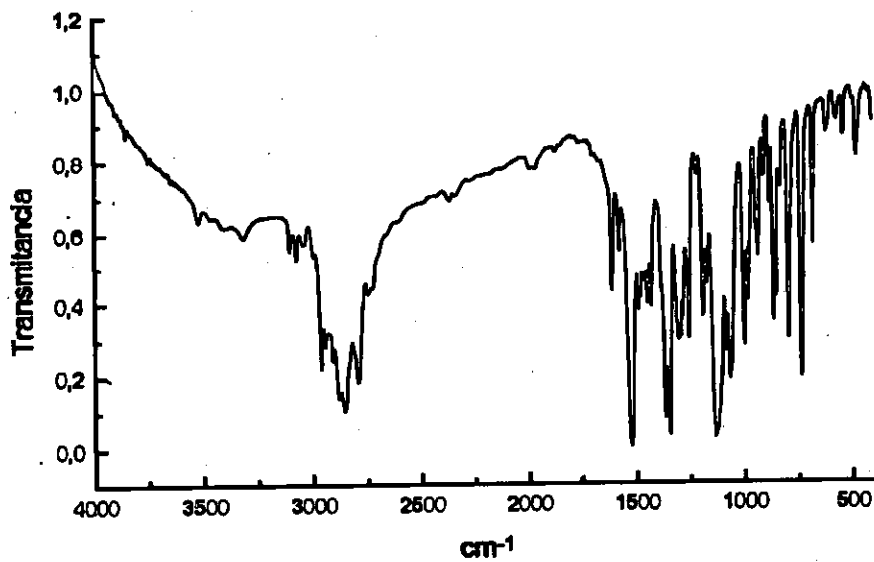
2,6-diformilpiridina



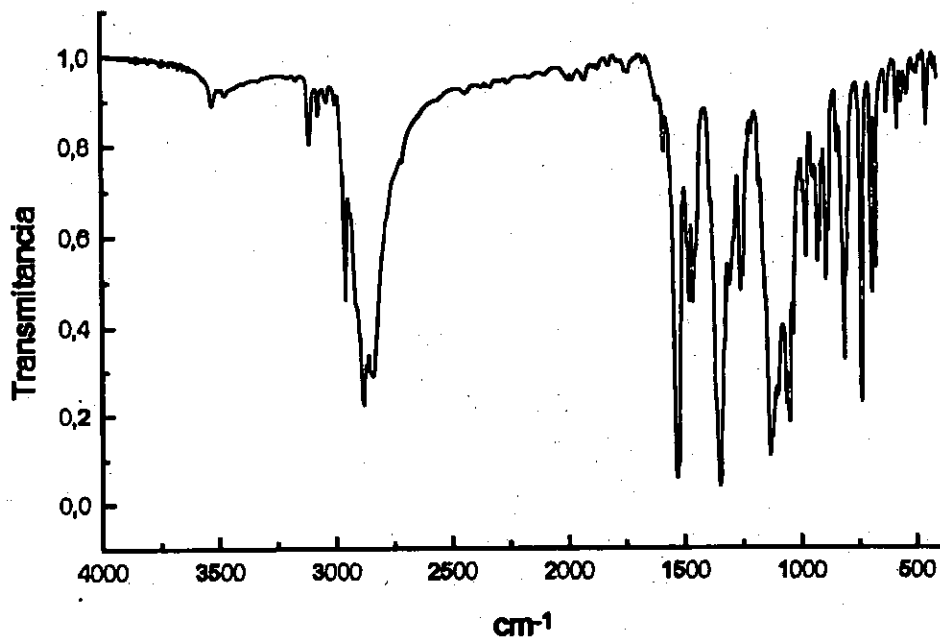
2,6-diformil-4-metilfenol



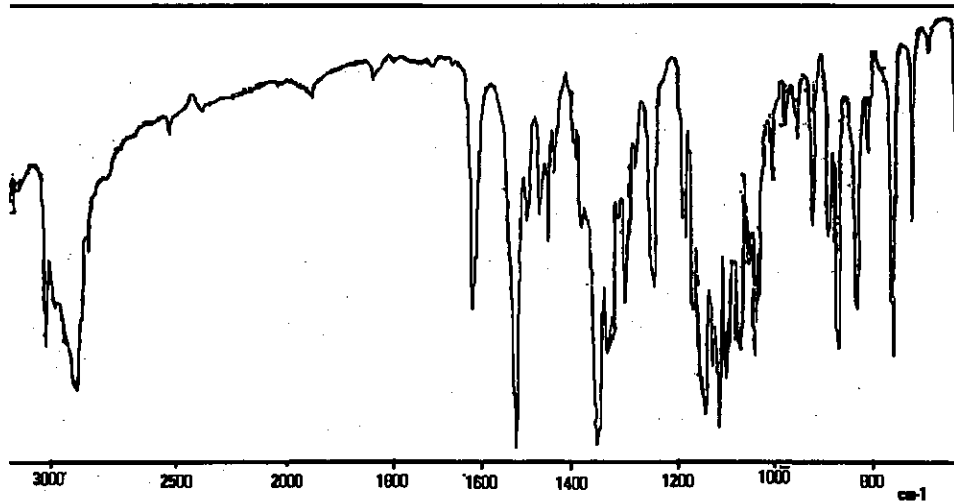
pL¹



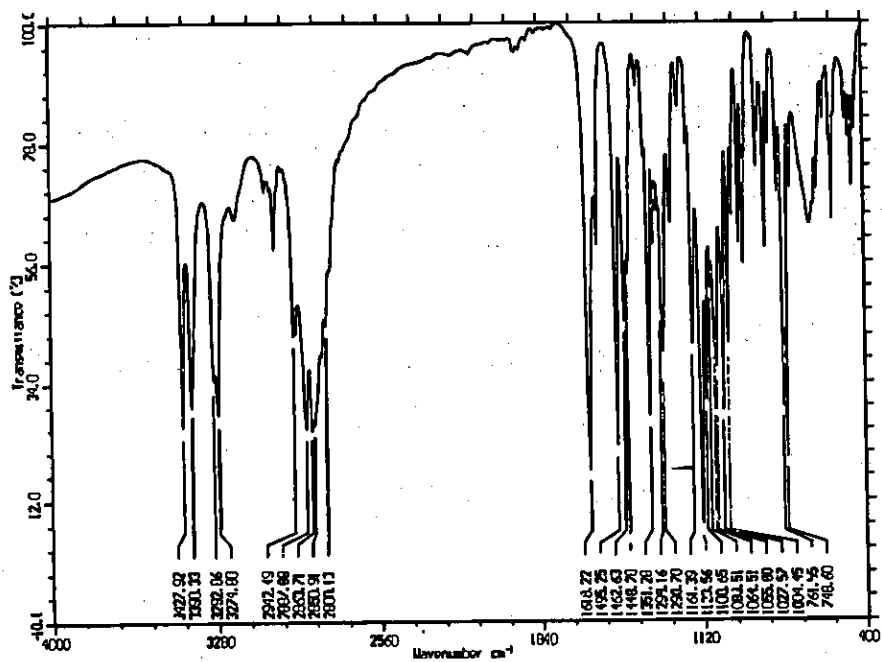
pL²



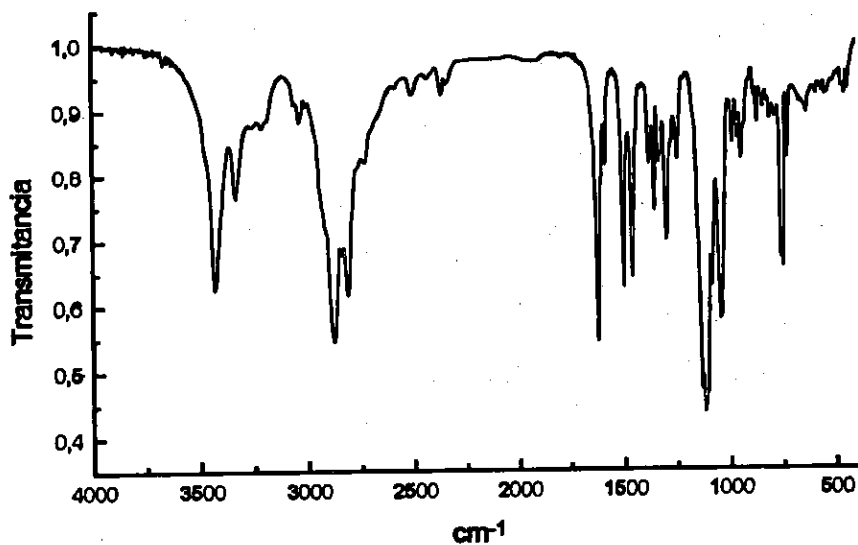
pL³



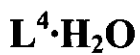
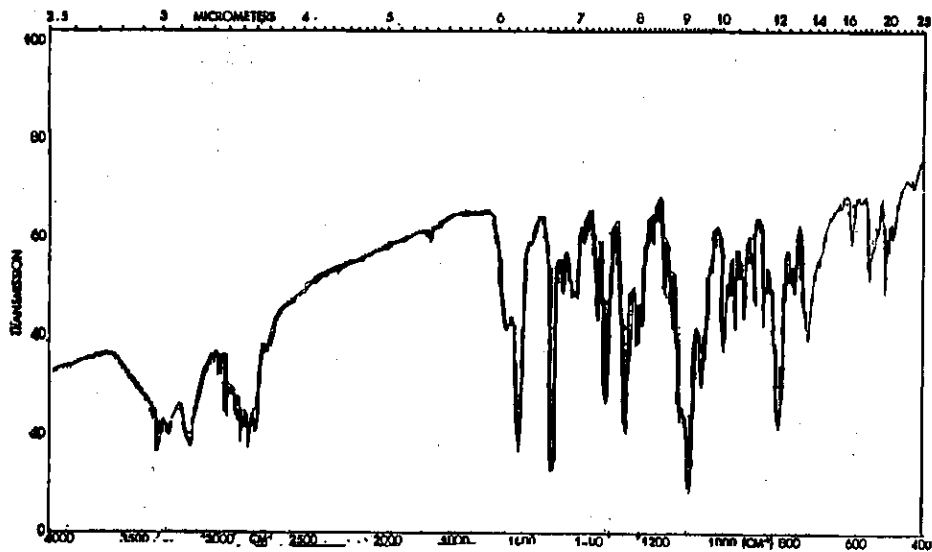
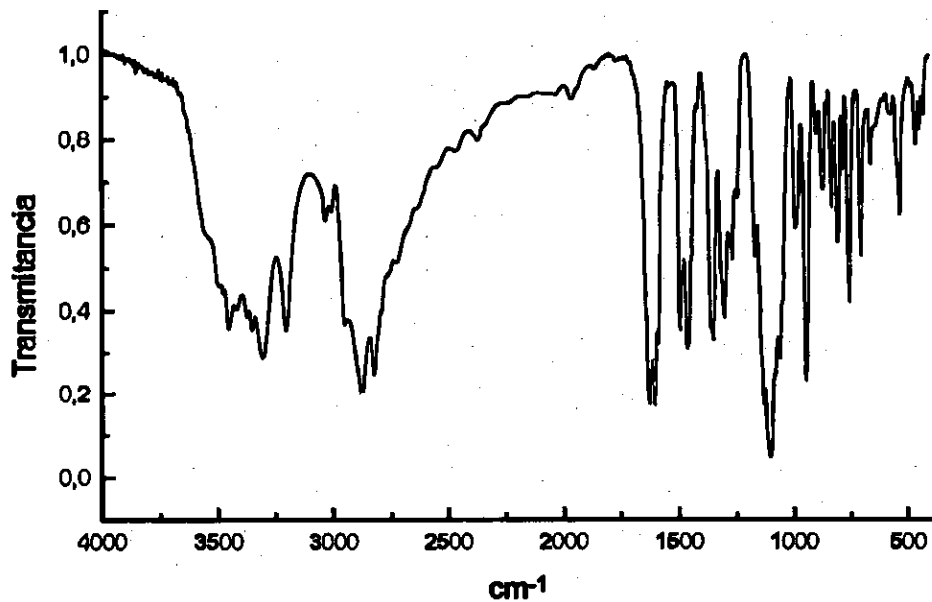
pL⁴

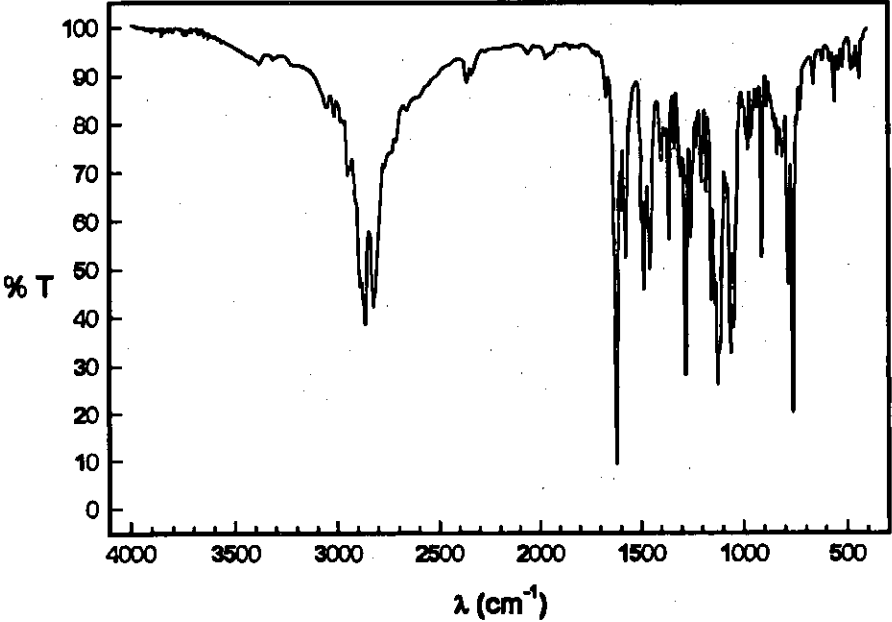


L^1

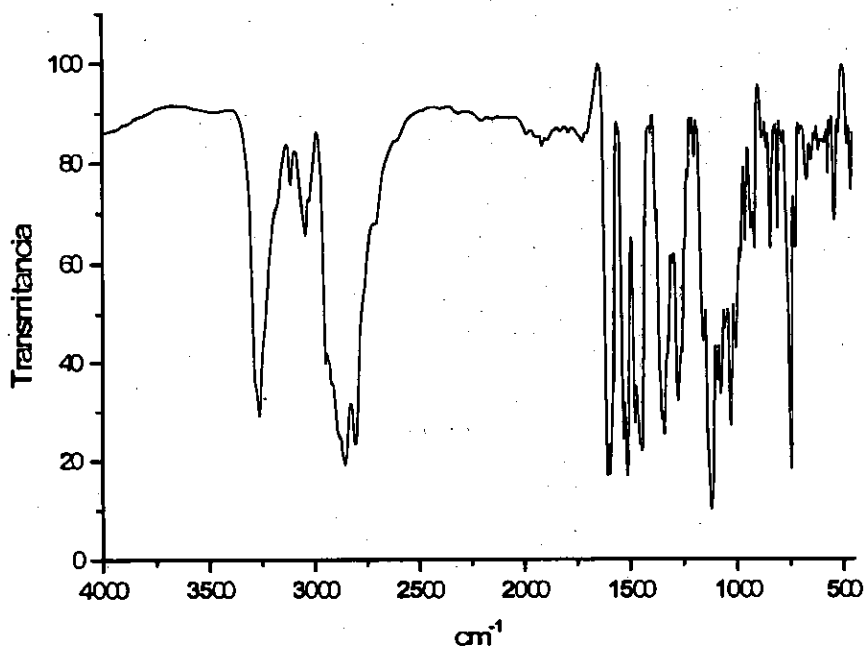


$L^2 \cdot 3H_2O$

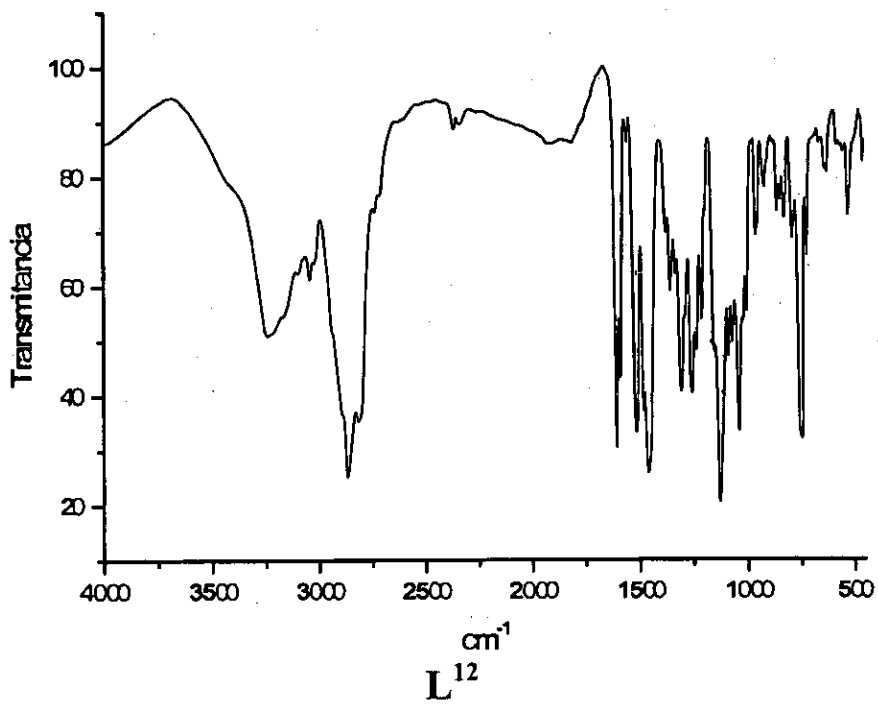




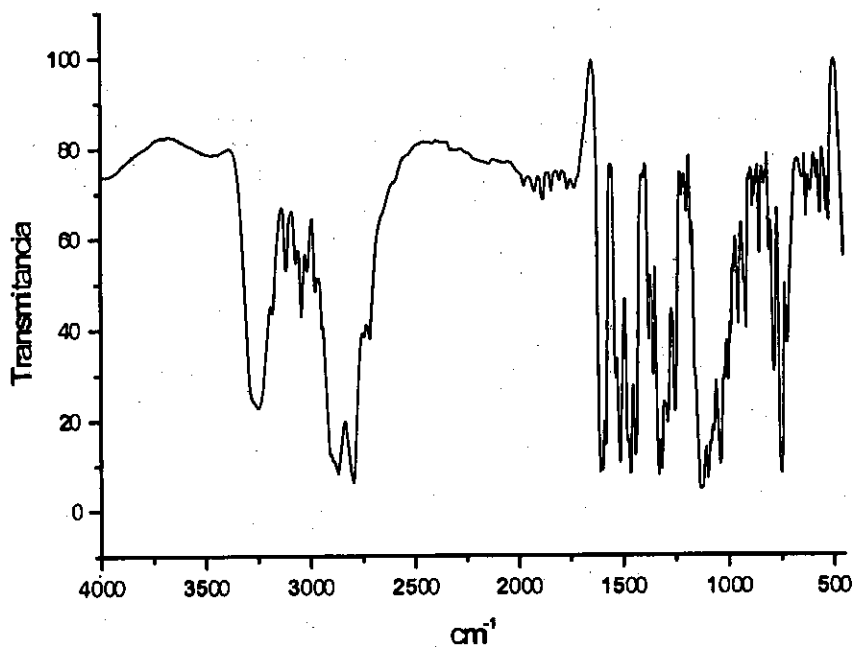
L⁶



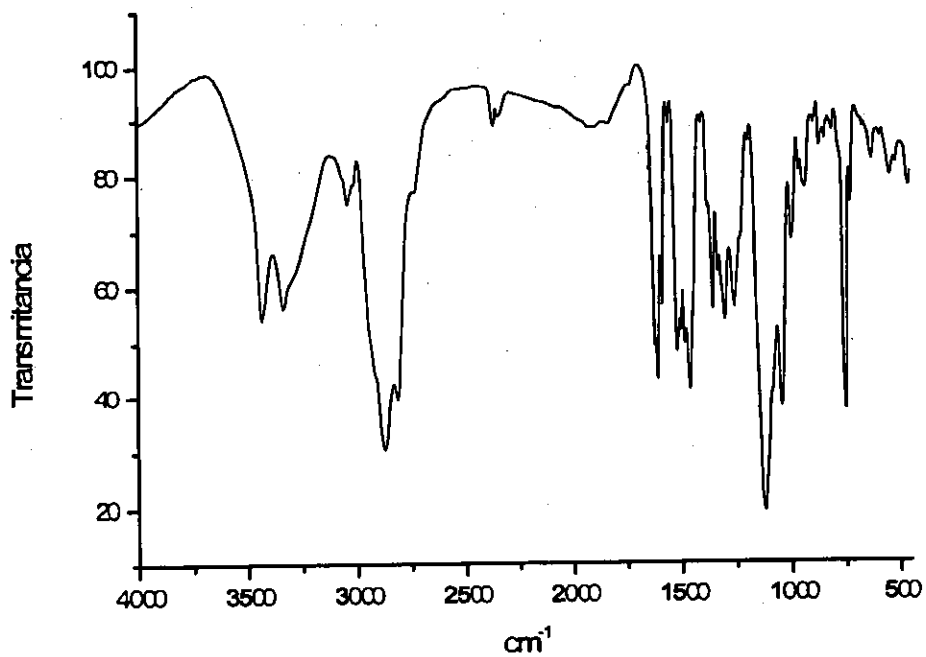
L¹¹



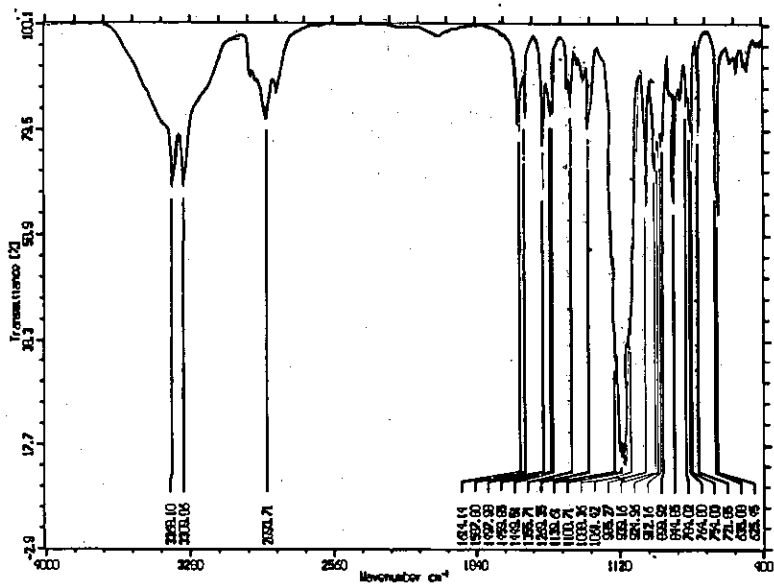
L¹²



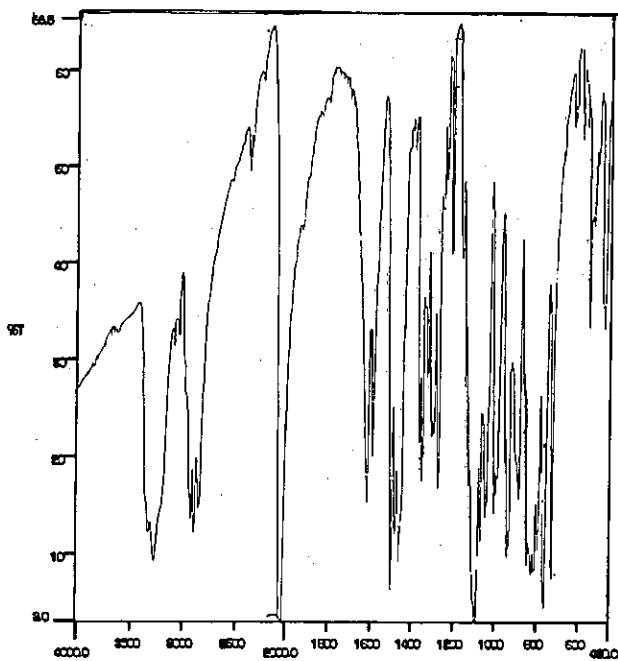
L¹³



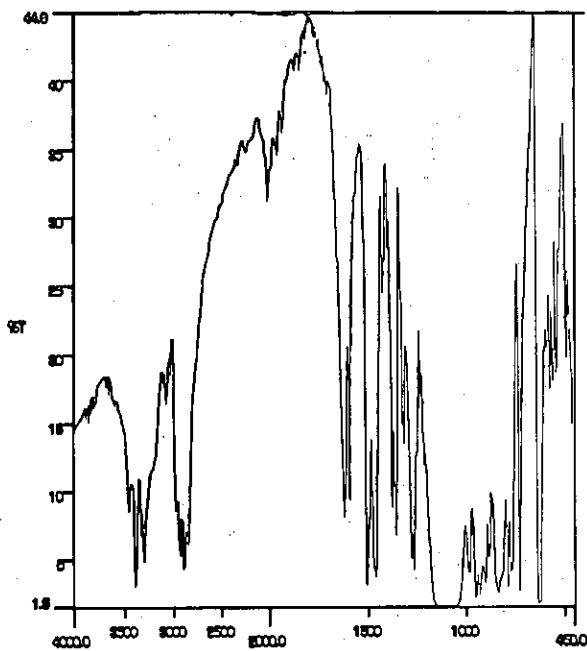
L¹⁴



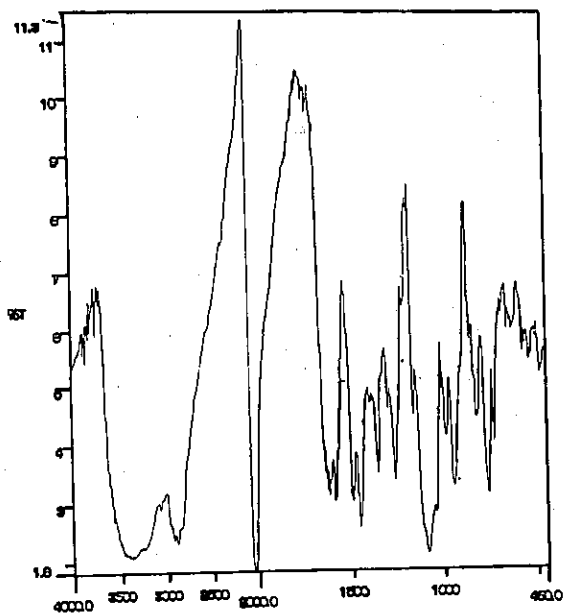
$\text{Ba(L}^1\text{)(ClO}_4\text{)}_2$ [1.1.1]



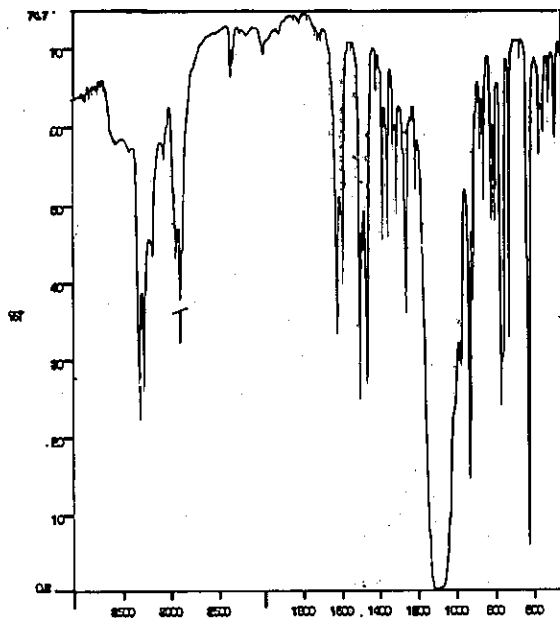
$\text{Ba(L}^1\text{)(SCN)}_2$ [1.1.2]



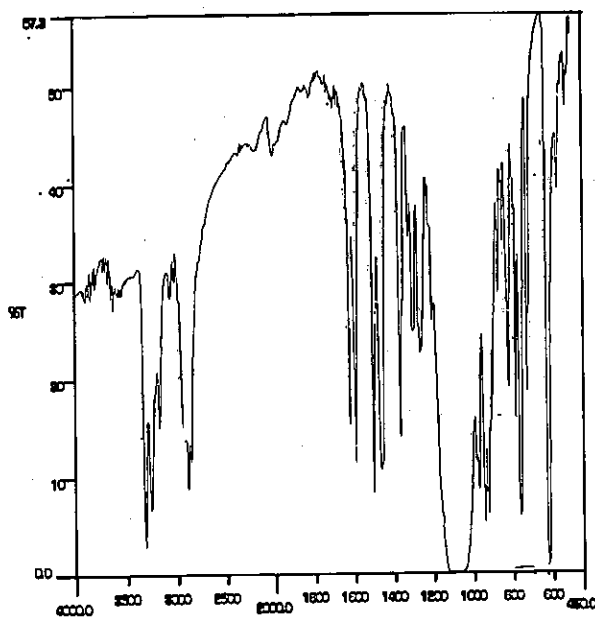
Ba(L²)(ClO₄)₂·2H₂O [2.1.1]



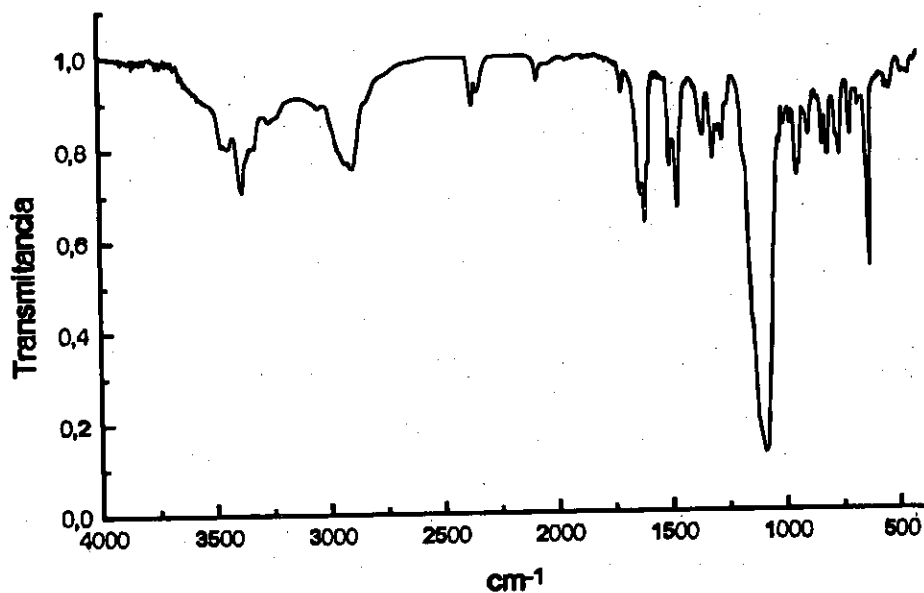
Ba(L²)(SCN)₂ [2.1.2]



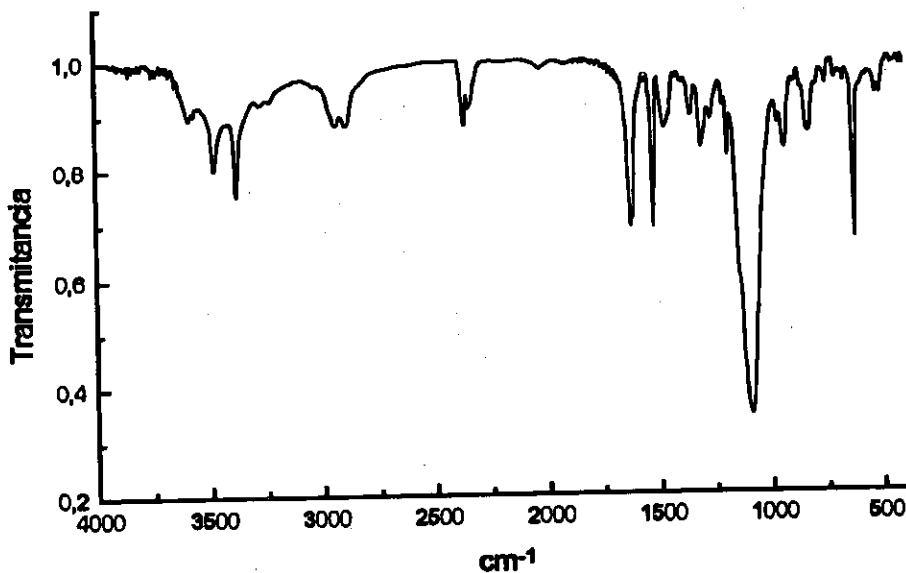
$\text{Cd}(\text{L}^1)(\text{ClO}_4)_2$ [1.2.1]



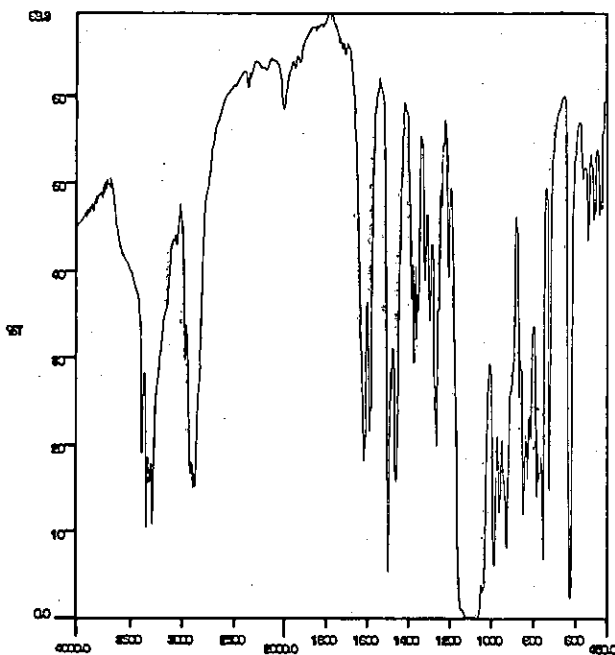
$\text{Cd}(\text{L}^2)(\text{ClO}_4)_2$ [2.2.1]



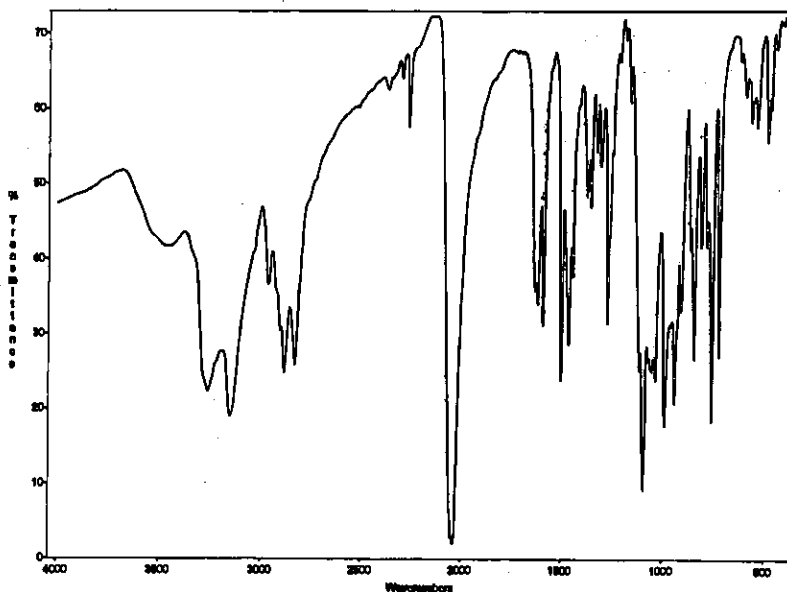
$\text{Cd}(\text{L}^3)(\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [3.2.1]



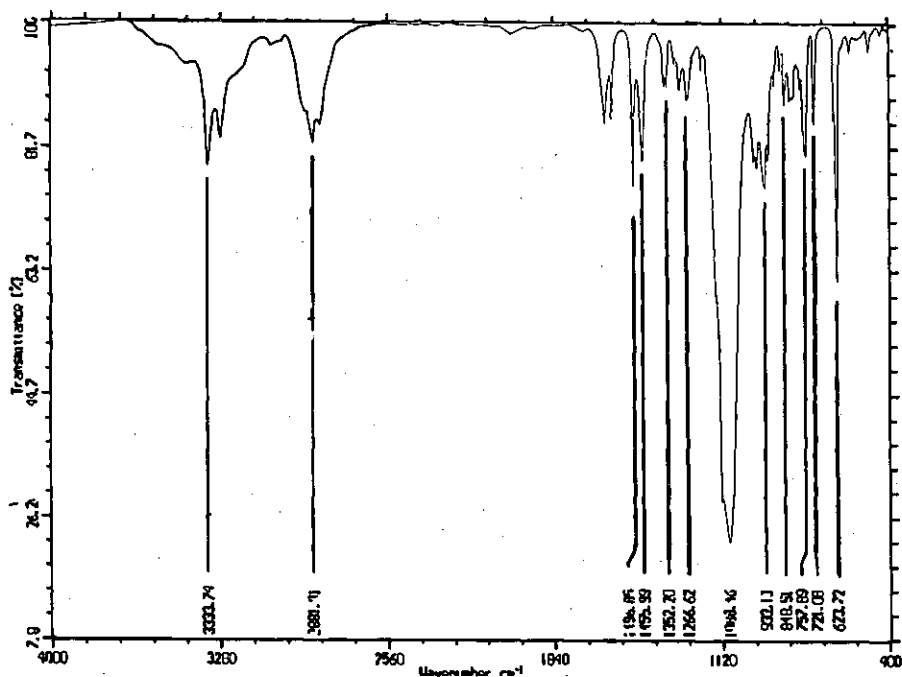
$\text{Cd}(\text{L}^4)(\text{ClO}_4)_2$ [4.2.1]



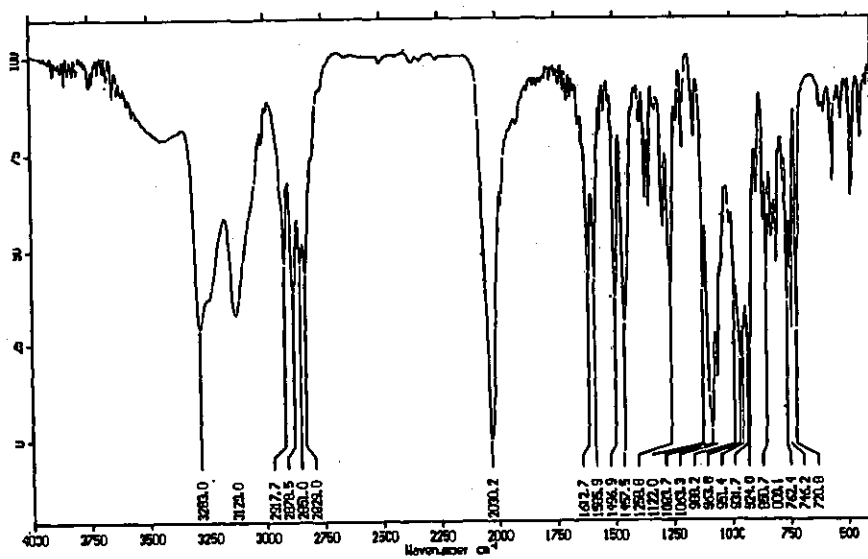
$\text{Pb(L}^1\text{)(ClO}_4\text{)}_2$ [1.3.1]



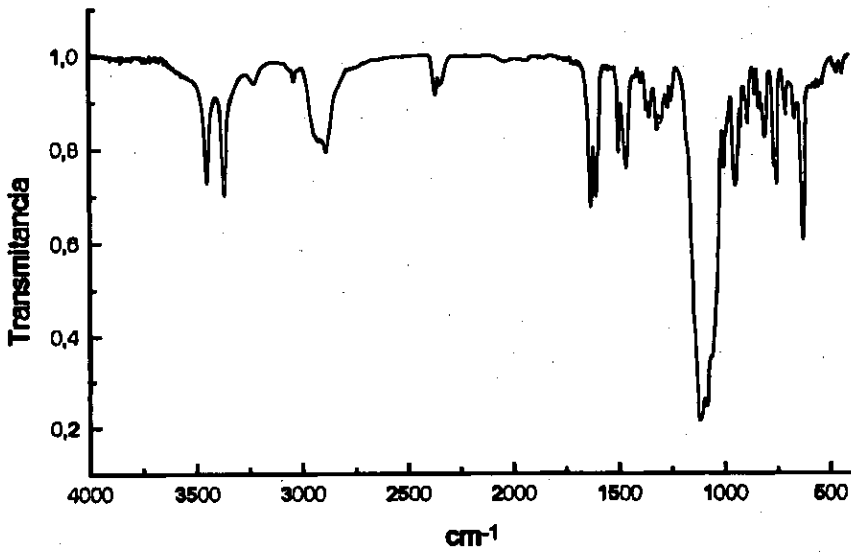
$\text{Pb(L}^1\text{)(SCN)}_2 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ [1.3.2]



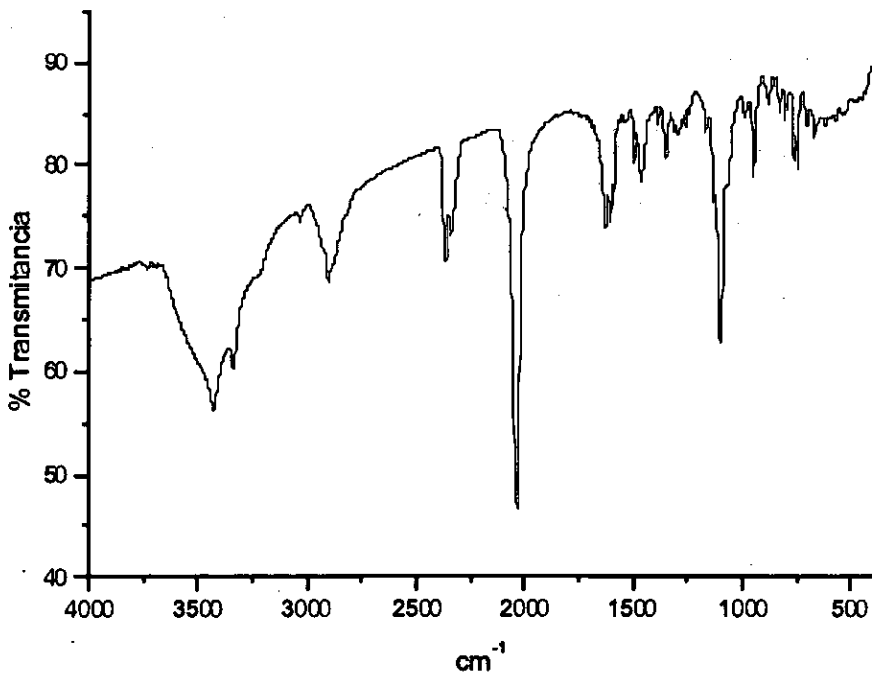
$\text{Pb(L}^2\text{)(ClO}_4\text{)}_2$ [2.3.1]



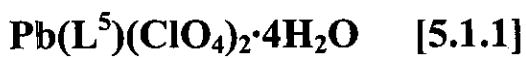
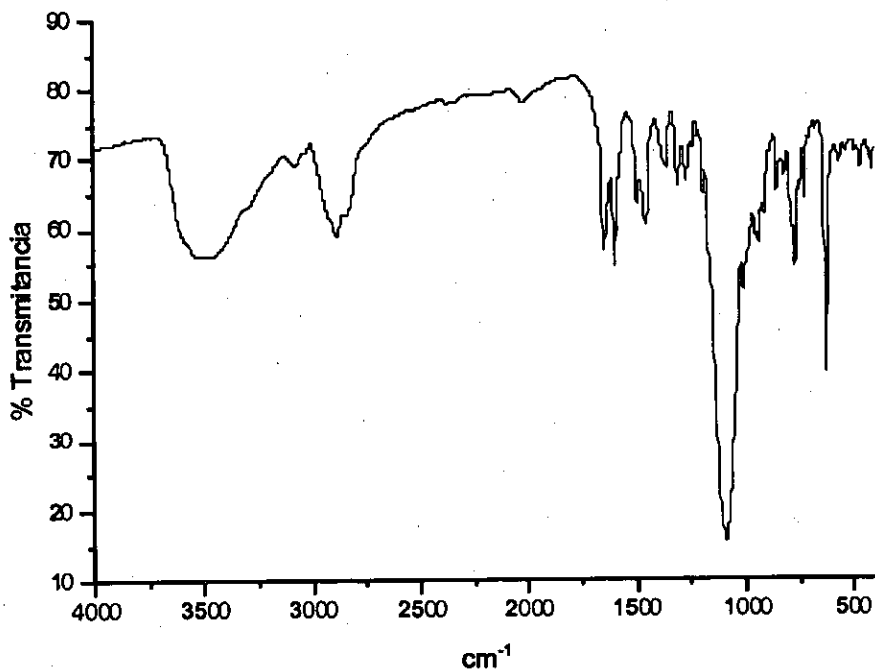
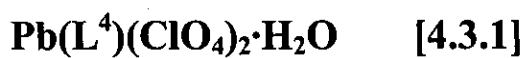
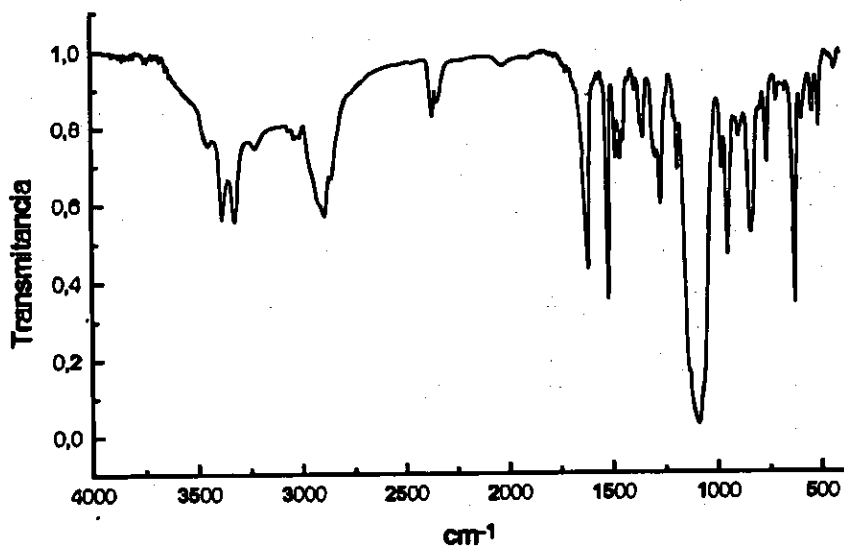
$\text{Pb(L}^2\text{)(SCN)}_2$ [2.3.2]

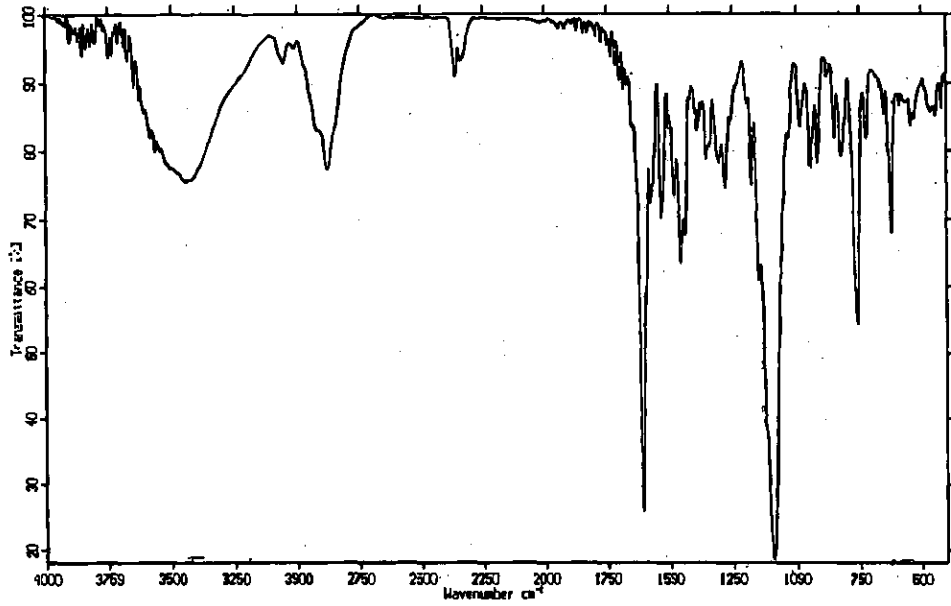


$\text{Pb}(\text{L}^3)(\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{EtOH}$ [3.3.1]

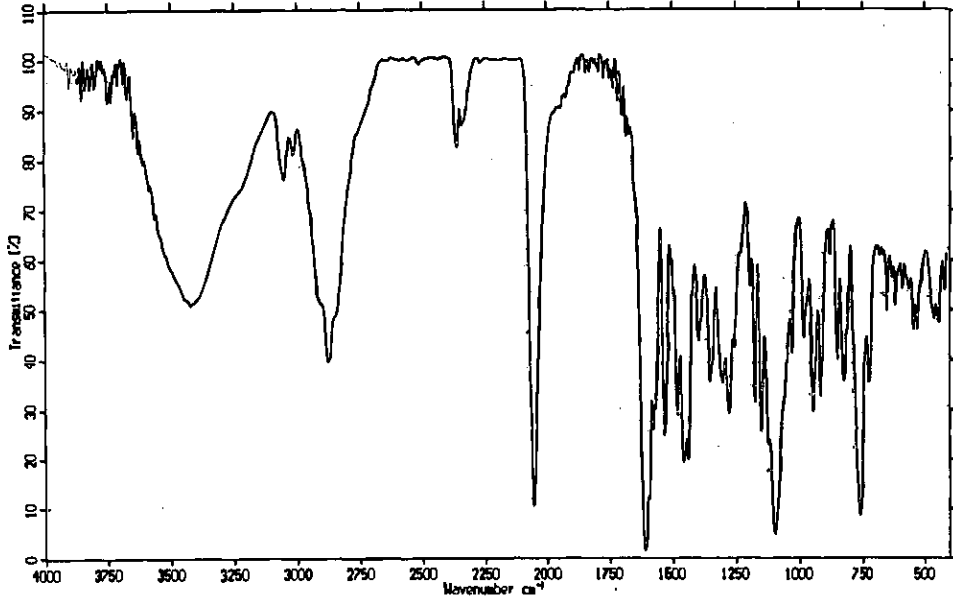


$\text{Pb}(\text{L}^3)(\text{SCN})_2$ [3.3.2]

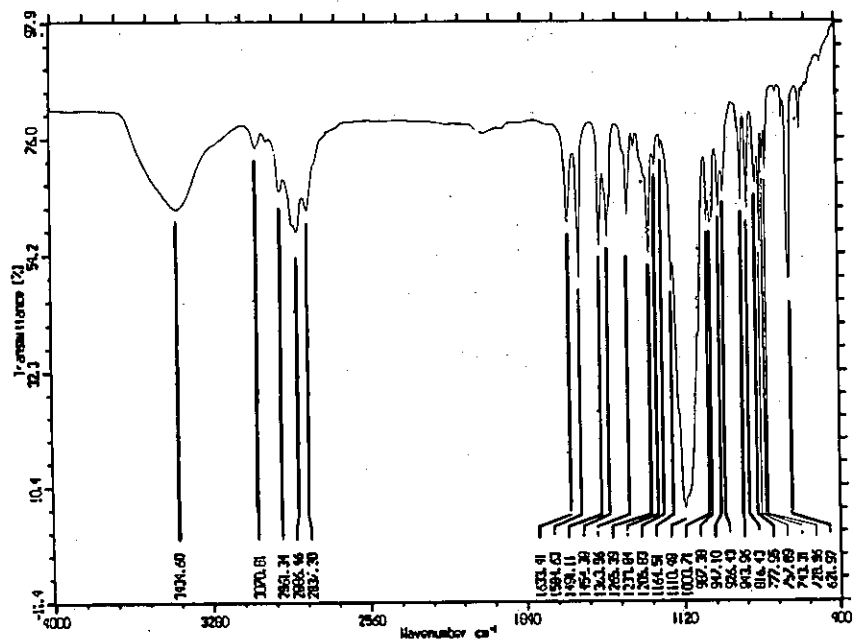




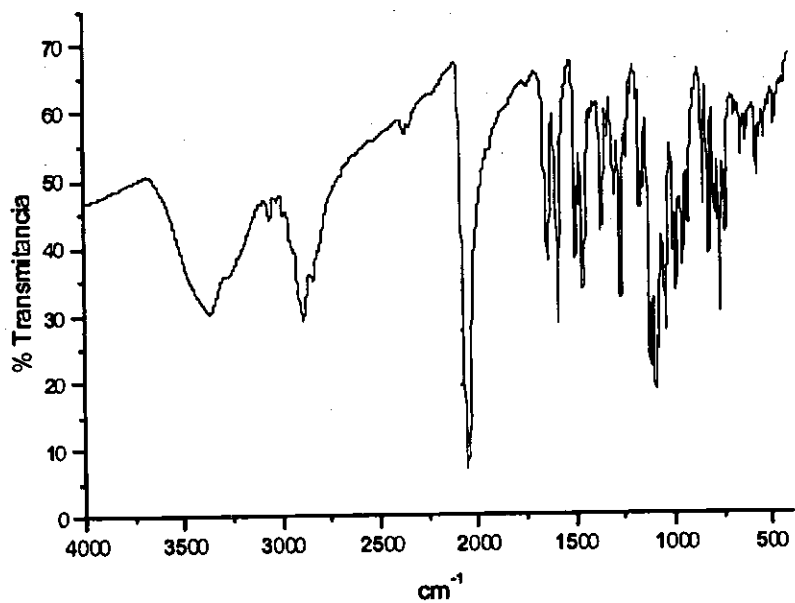
Pb(L⁶-H)(ClO₄)·H₂O [6.3.1]



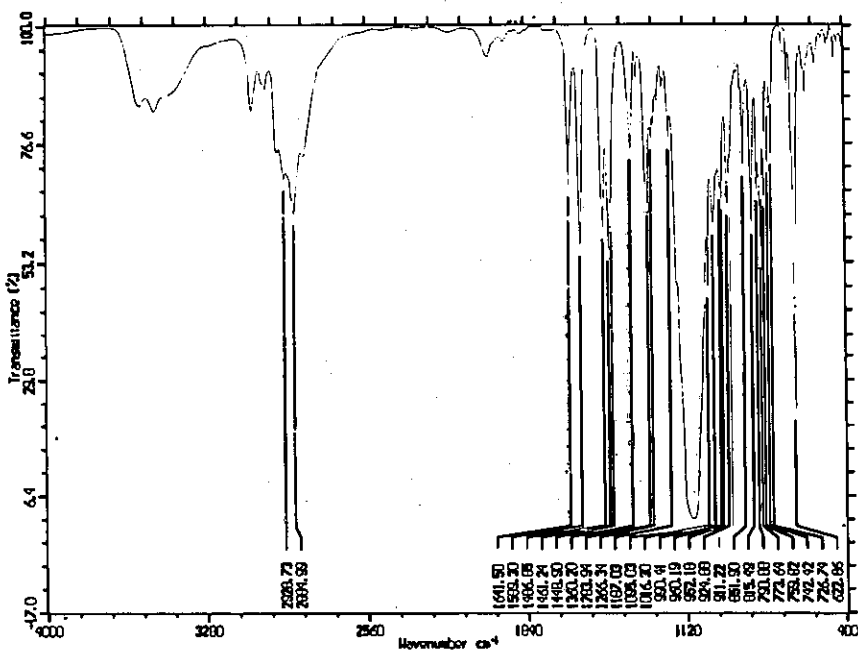
Pb(L⁶-H)(SCN)·H₂O [6.3.2]



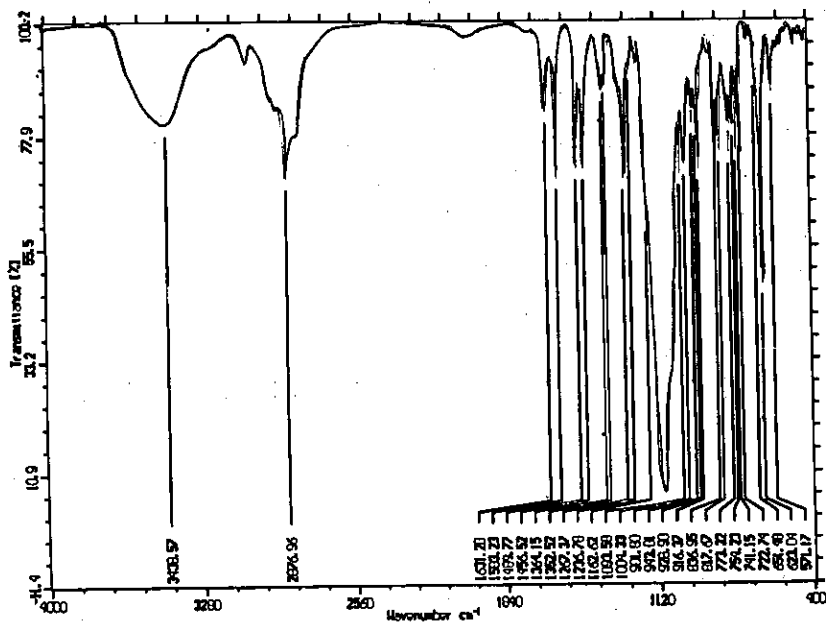
Ba(L⁷)(ClO₄)₂ [7.1.1]



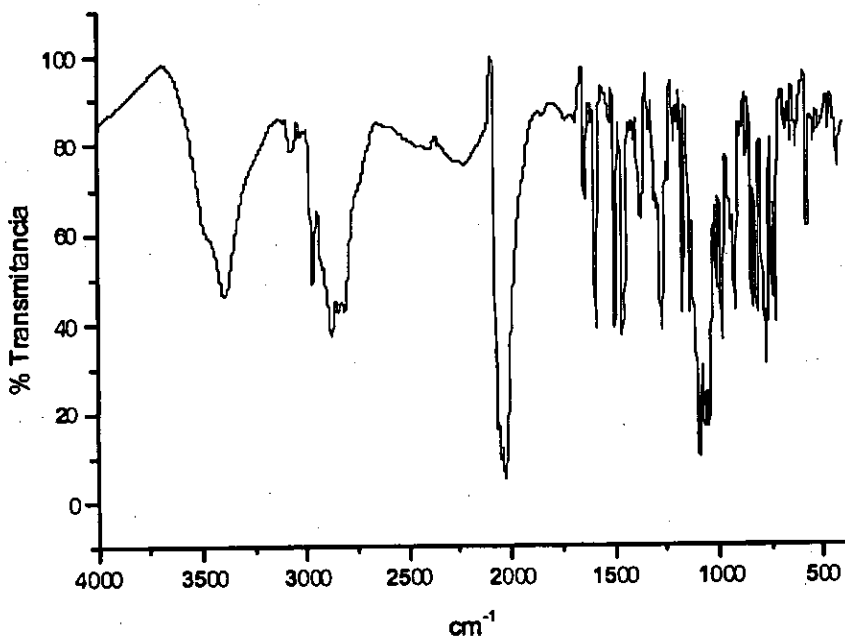
Ba(L⁷)(SCN)₂ [7.1.2]



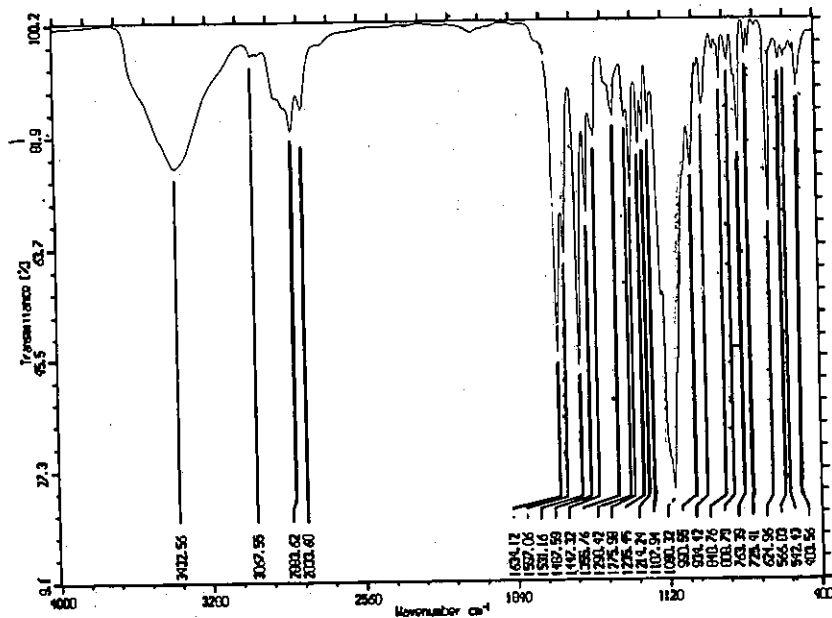
[7.2.1]



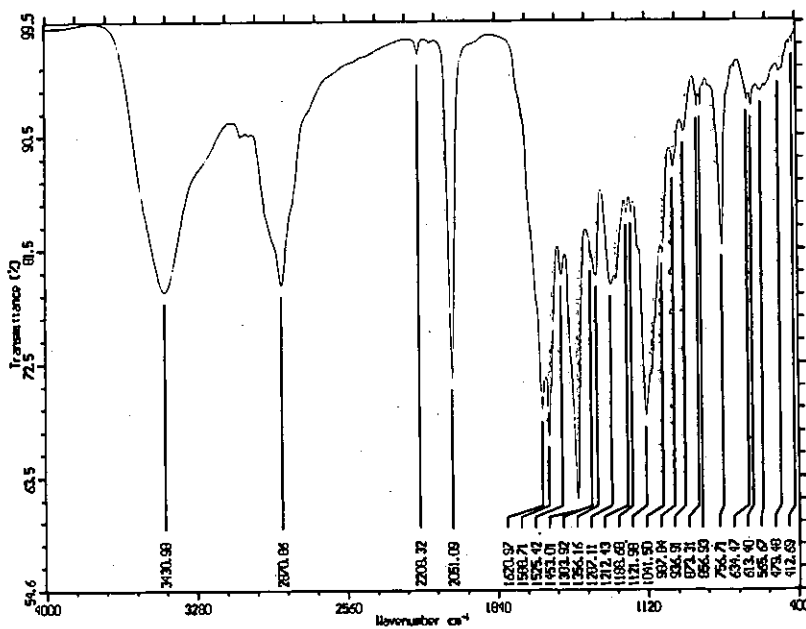
$Pb(L^7)(ClO_4)_2 \cdot EtOH$ [7.3.1]



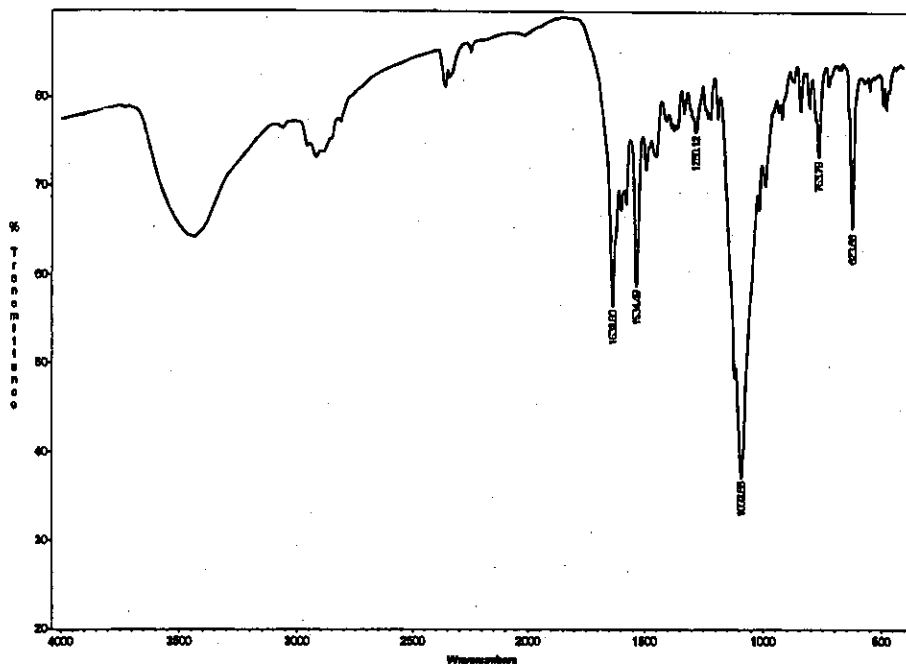
$Pb(L^7)(SCN)_2 \cdot EtOH$ [7.3.2]



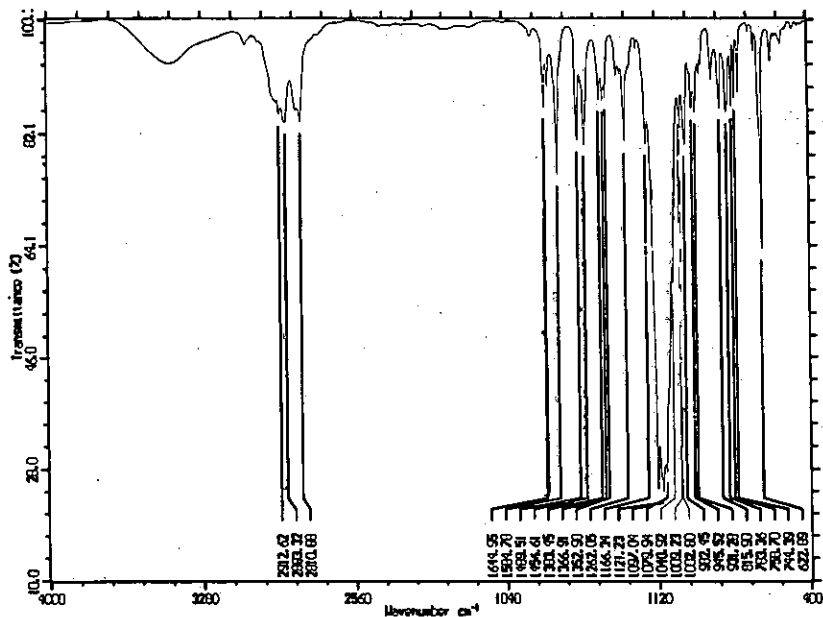
$\text{Ba(L}^8\text{)(ClO}_4\text{)}_2$ [8.1.1]



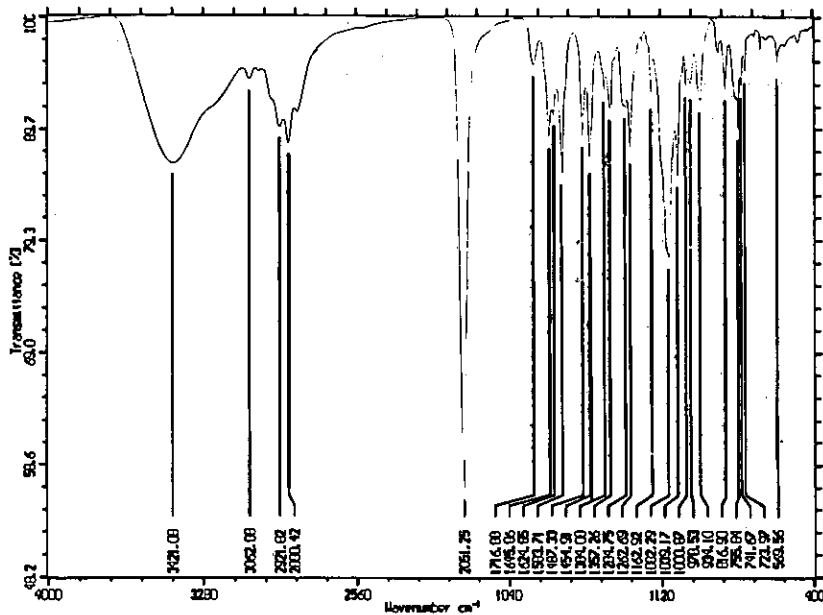
$\text{Ba(L}^8\text{)(SCN)}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [8.1.2]



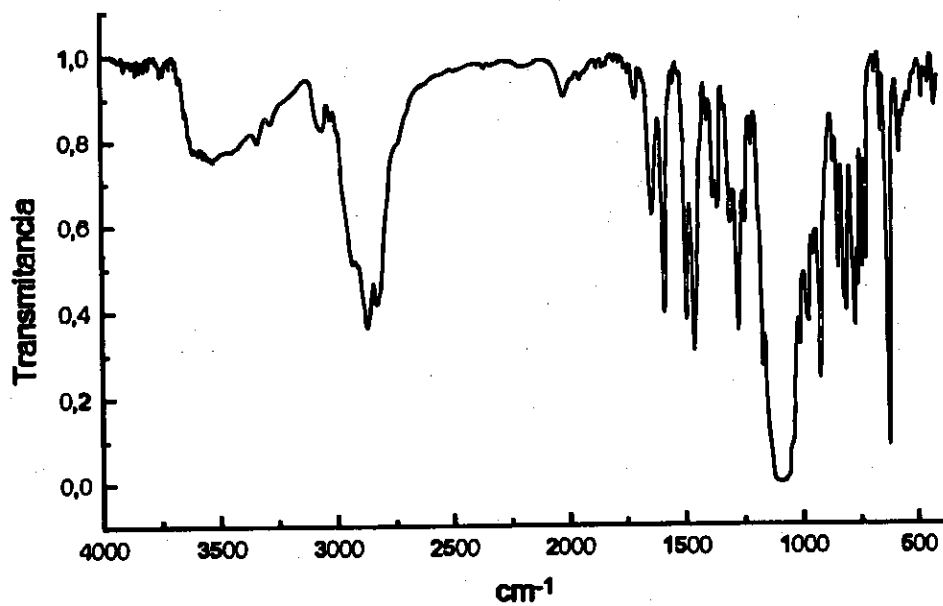
$\text{Pb(L}^8\text{)(ClO}_4\text{)}_2 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ [8.3.1]



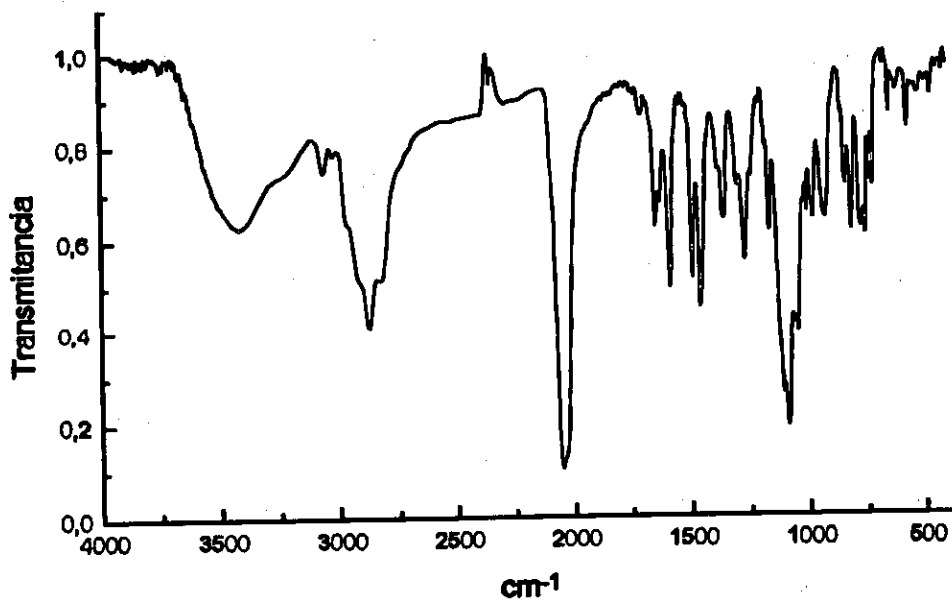
$\text{Ba(L}^9\text{)(ClO}_4\text{)}_2$ [9.1.1]



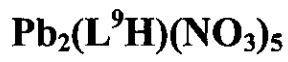
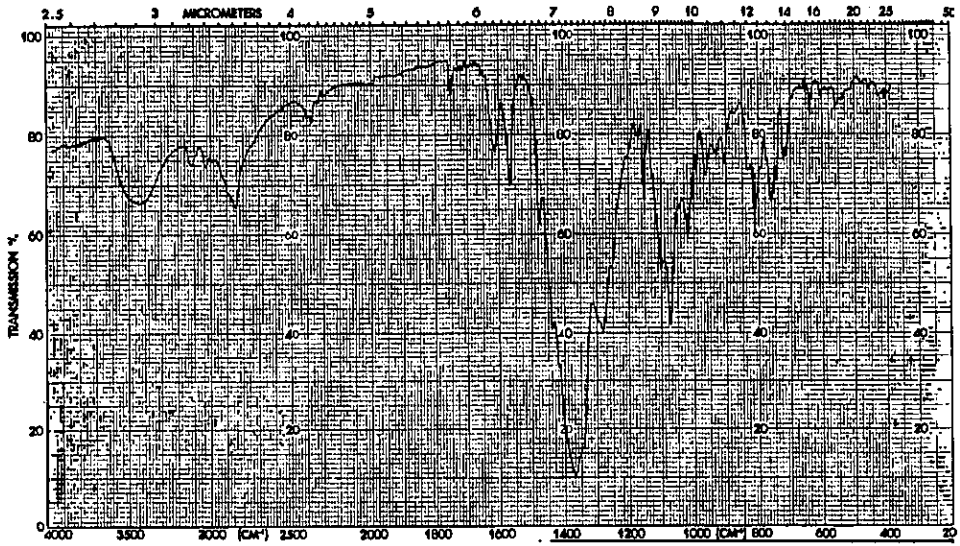
$\text{Ba(L}^9\text{)(SCN)}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [9.1.2]



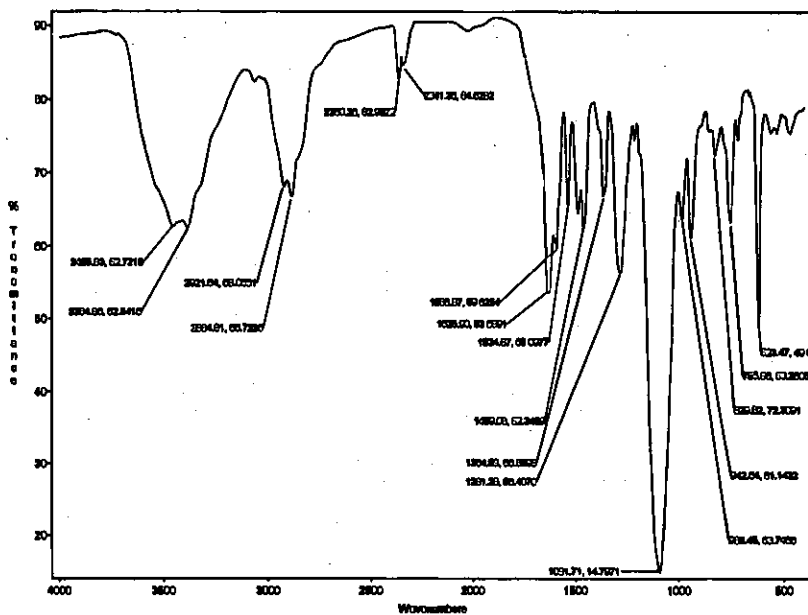
$\text{Pb}(\text{L}^9)(\text{ClO}_4)_2$ [9.3.1]



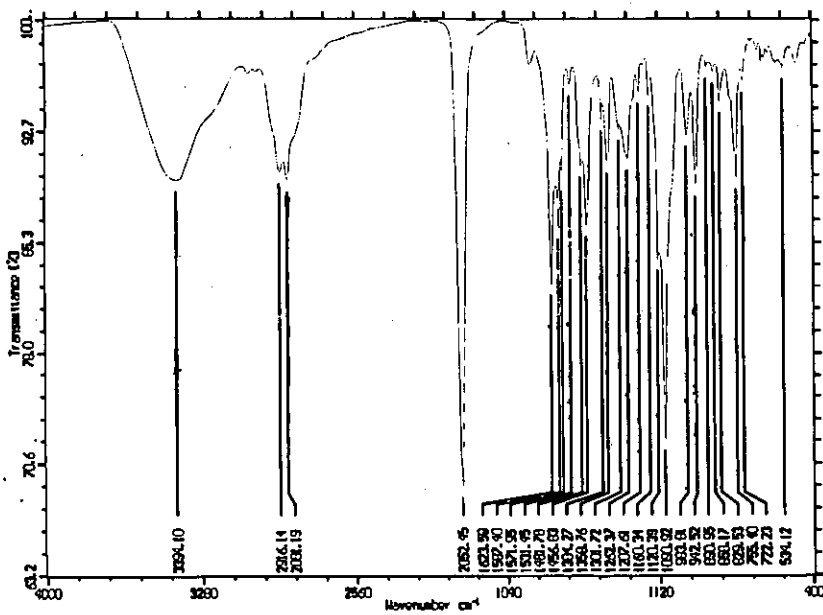
$\text{Pb}(\text{L}^9)(\text{SCN})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [9.3.2]



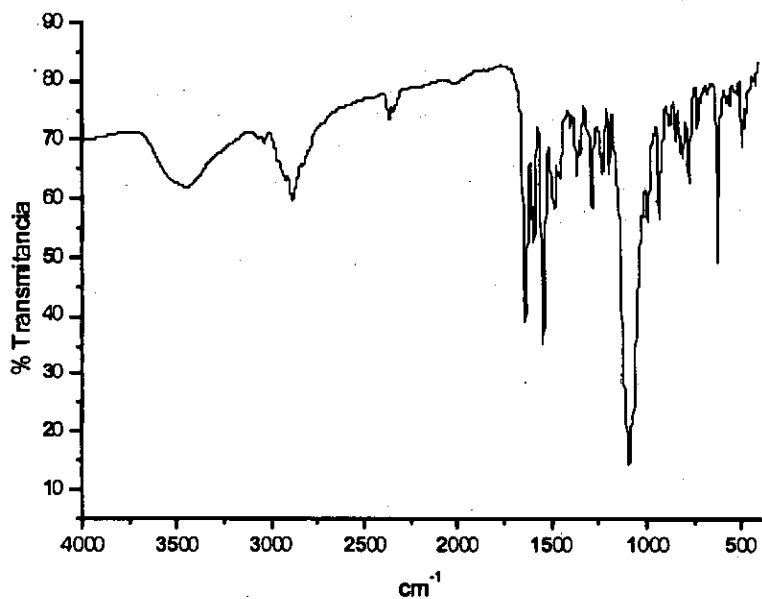
[9.3.3]



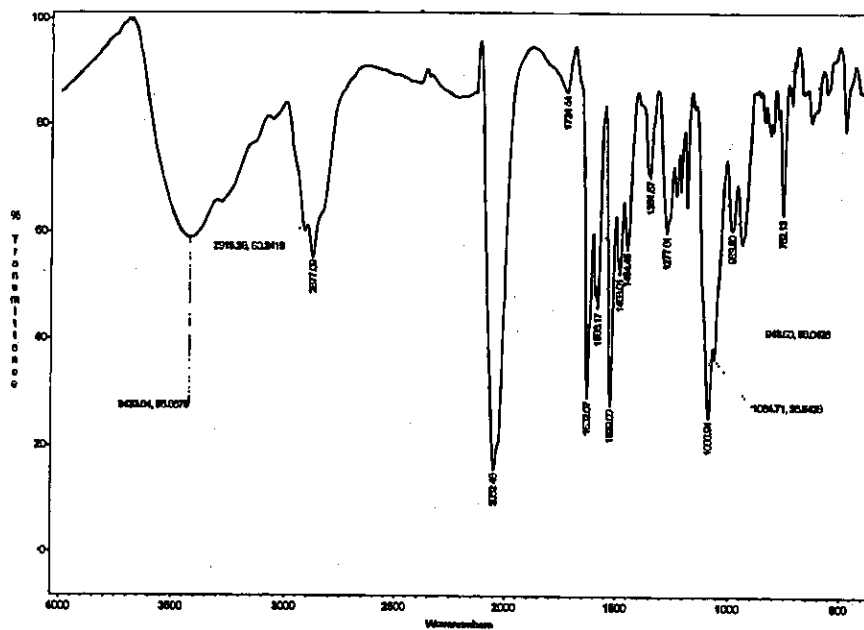
$\text{Ba(L}^{10}\text{)(ClO}_4\text{)}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [10.1.1]



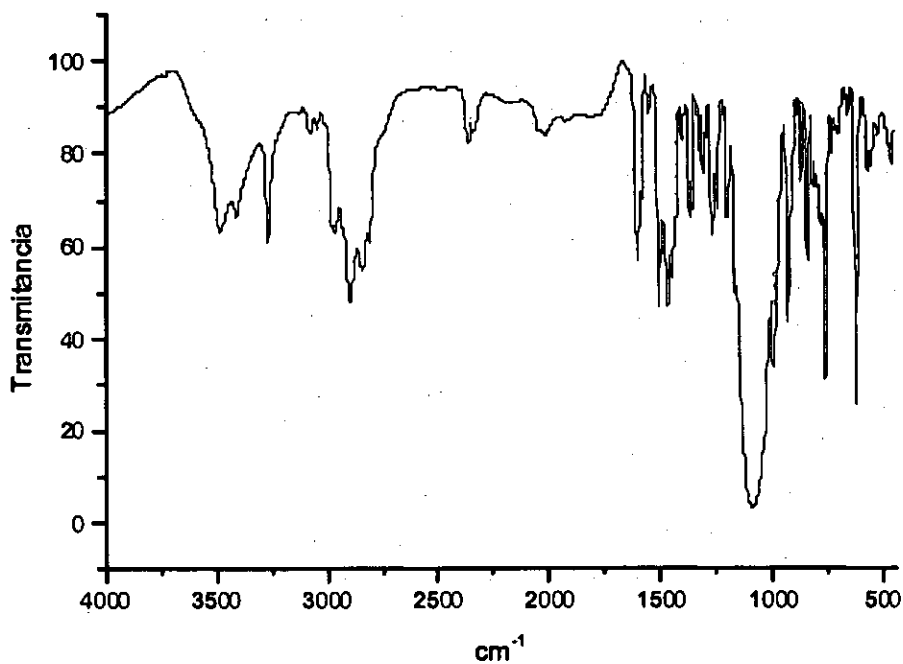
$\text{Ba(L}^{10}\text{)(SCN)}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [10.1.2]



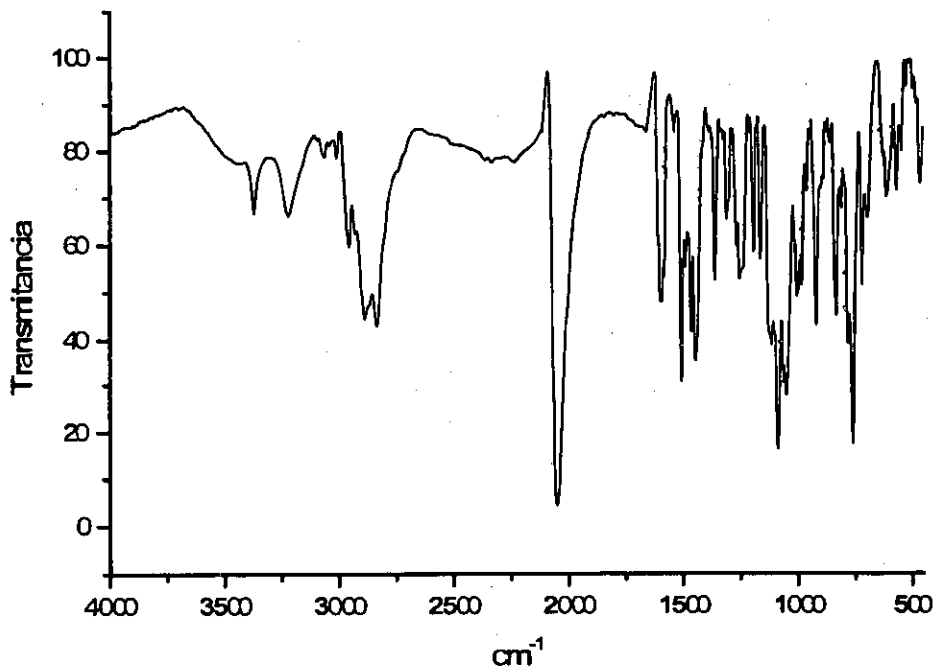
[10.3.1]



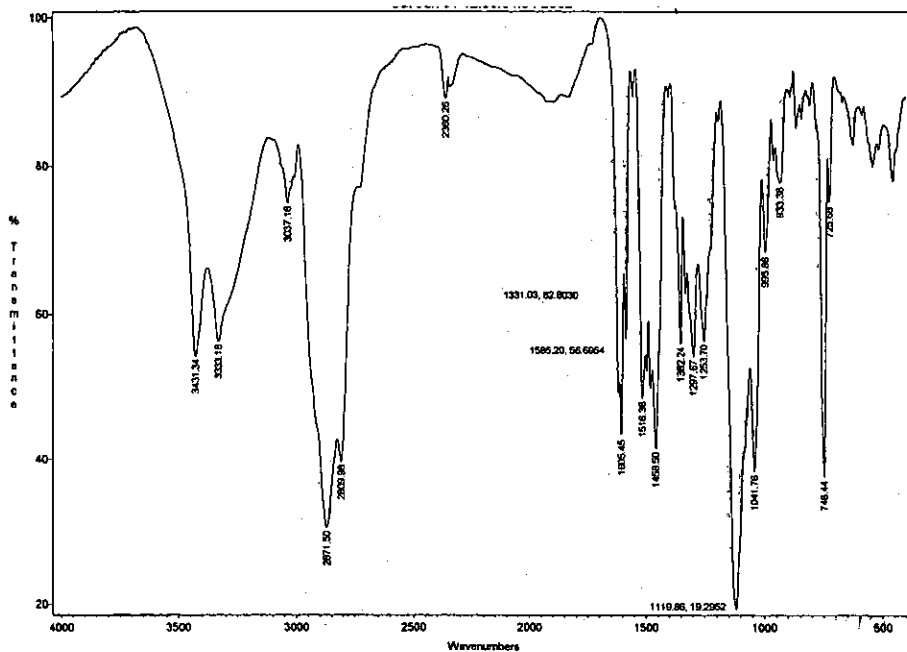
[10.3.2]



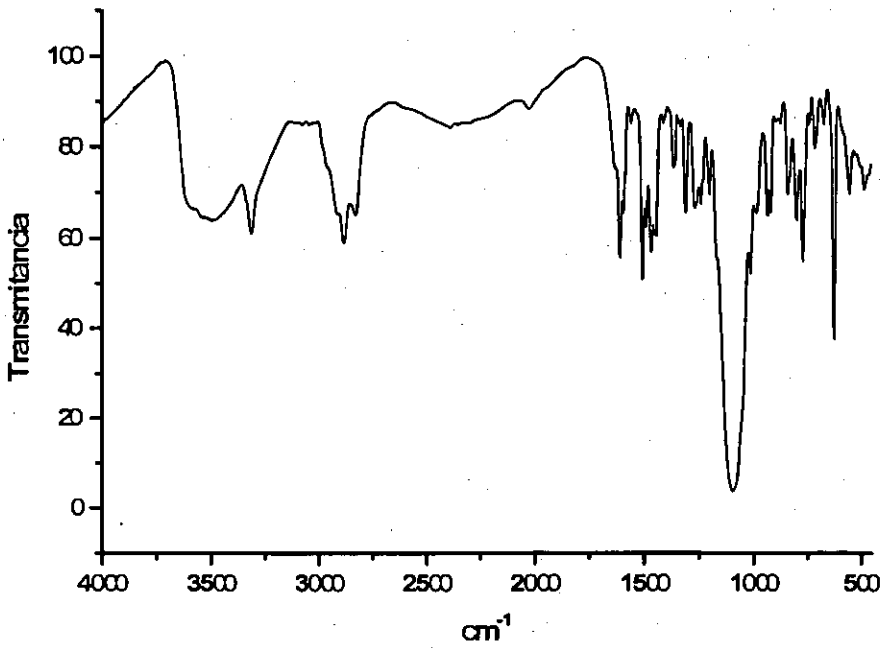
Pb(L¹¹)(ClO₄)₂·MeOH [11.3.1]



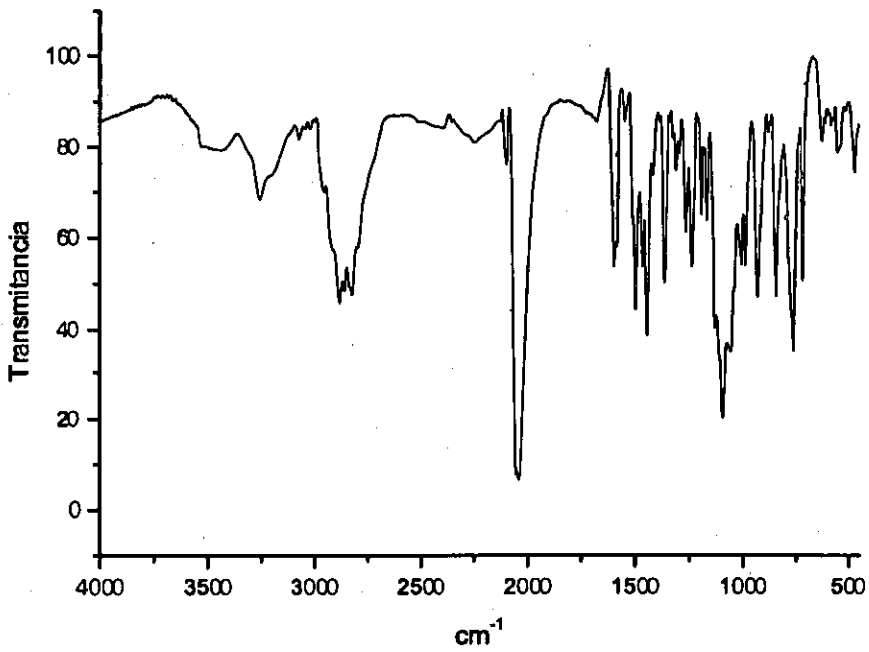
Pb(L¹¹)(SCN)₂ [11.3.2]



[12.3.1]

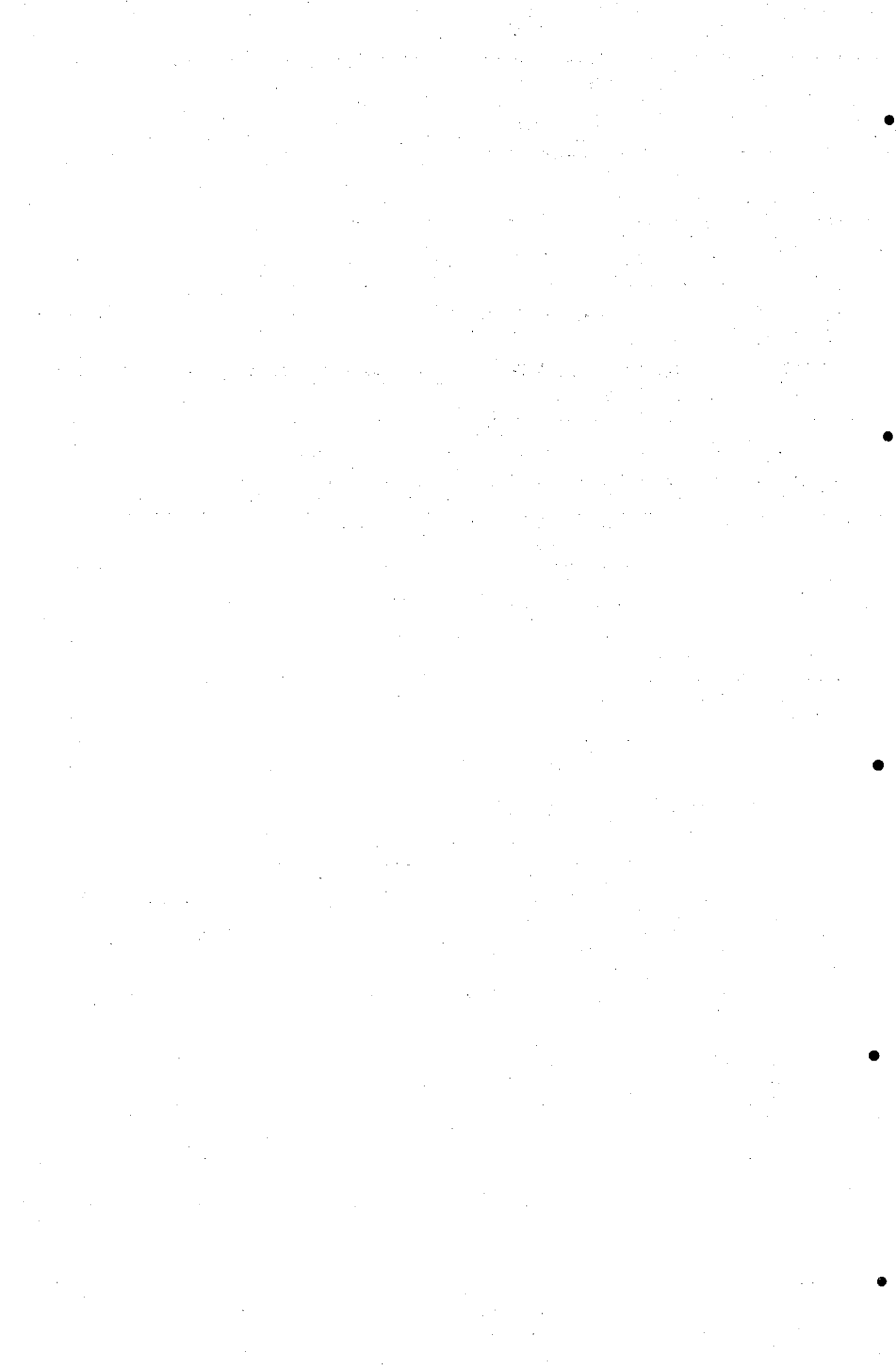


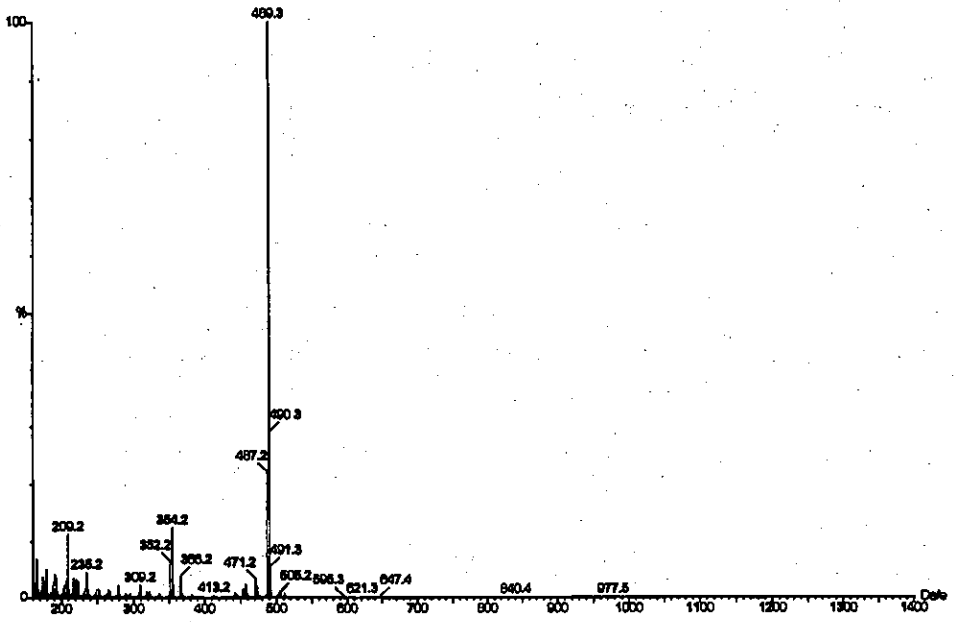
Pb(L¹³)(ClO₄)₂ [13.3.1]



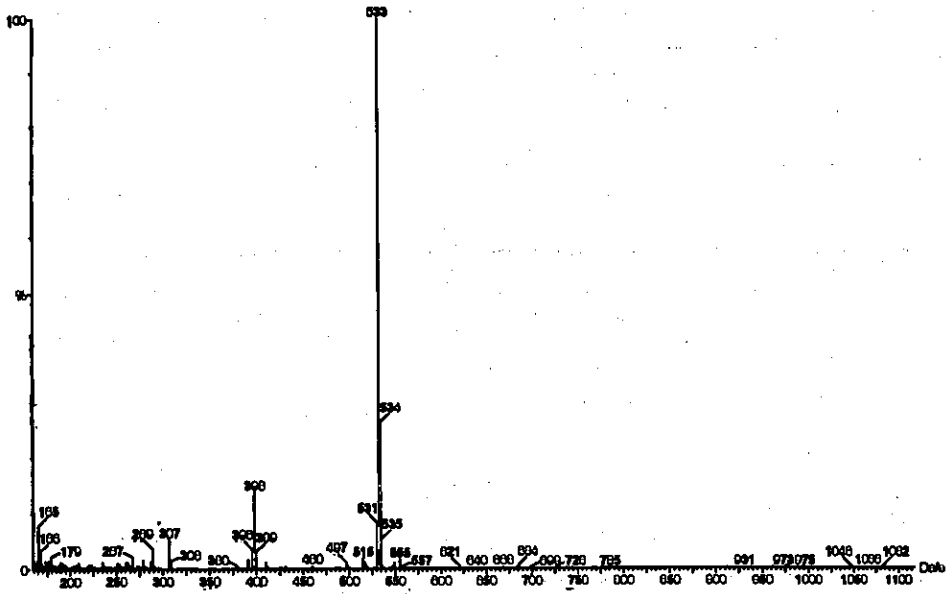
Pb(L¹³)(SCN)₂·0,5H₂O [13.3.2]

ESPECTROS DE MASAS

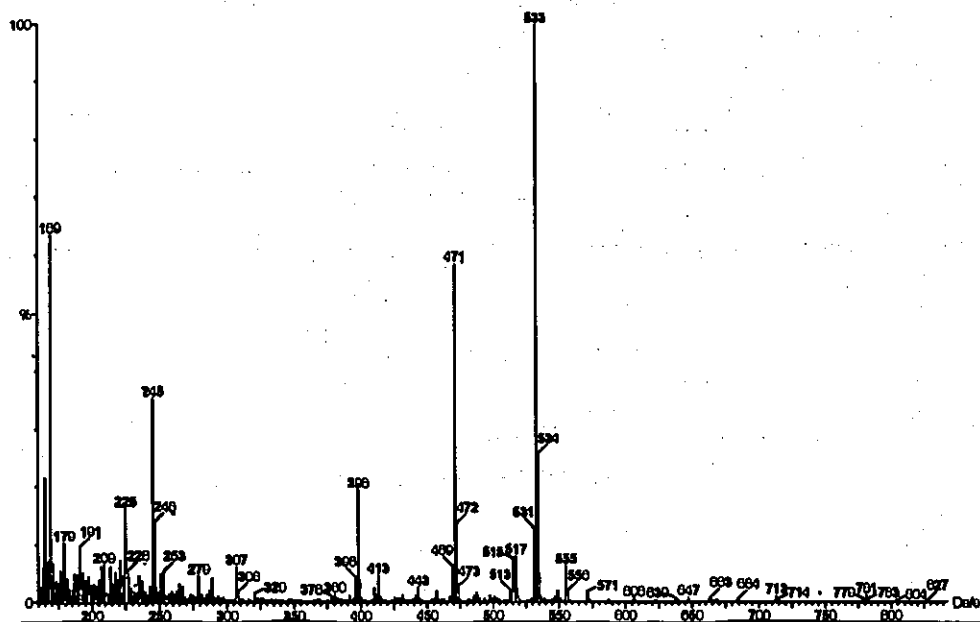




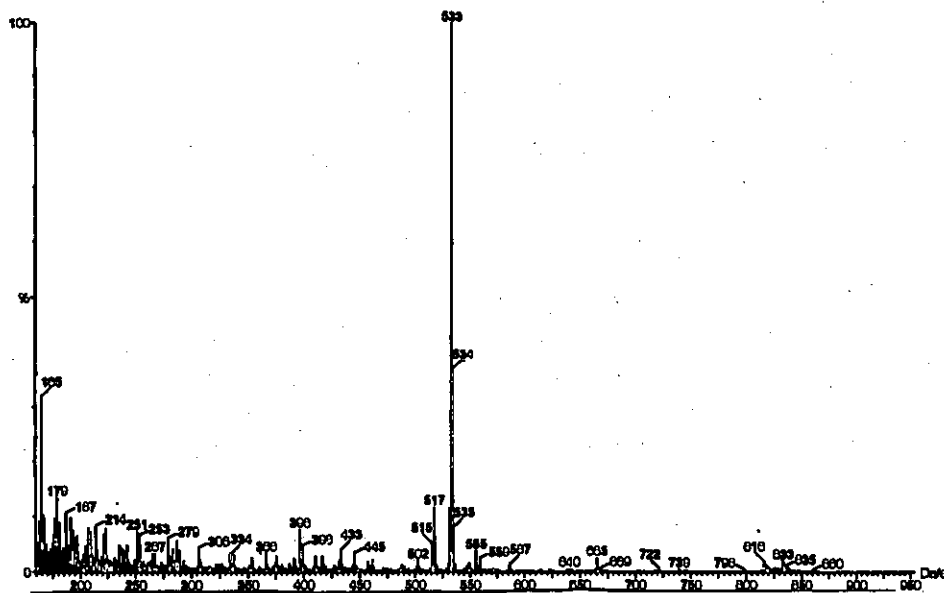
pL¹



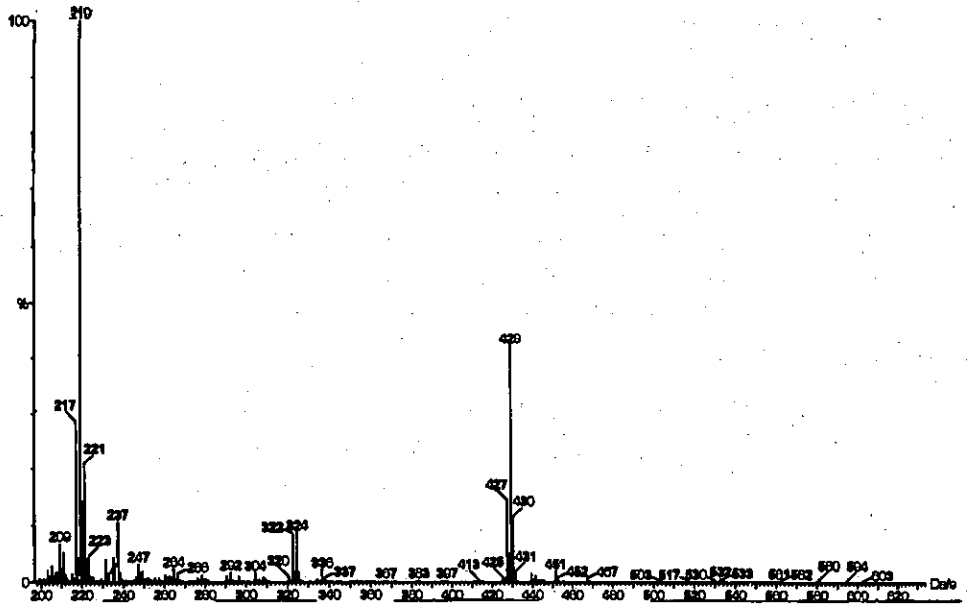
pL²



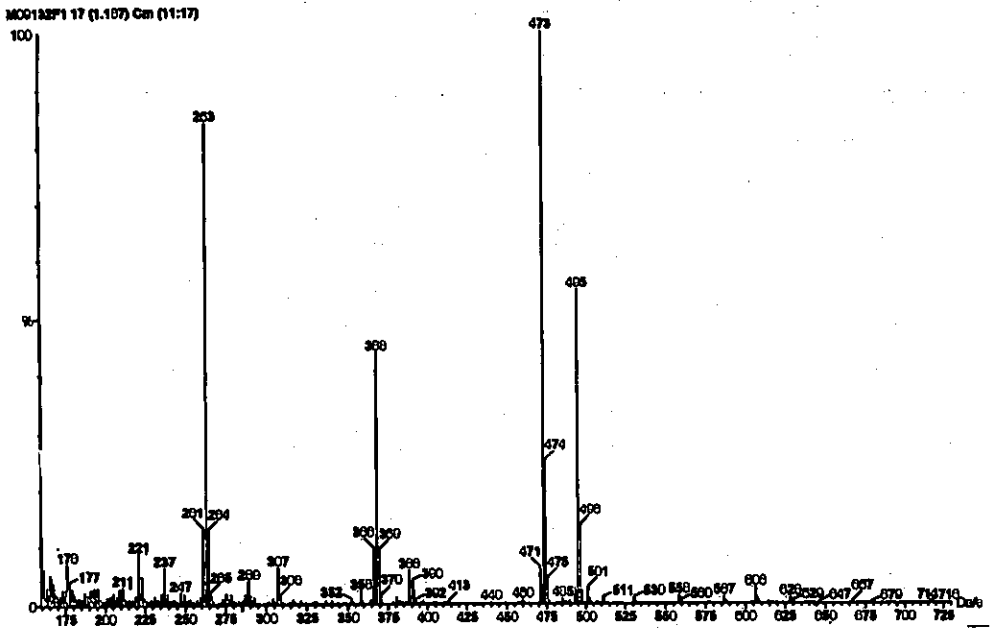
pL³



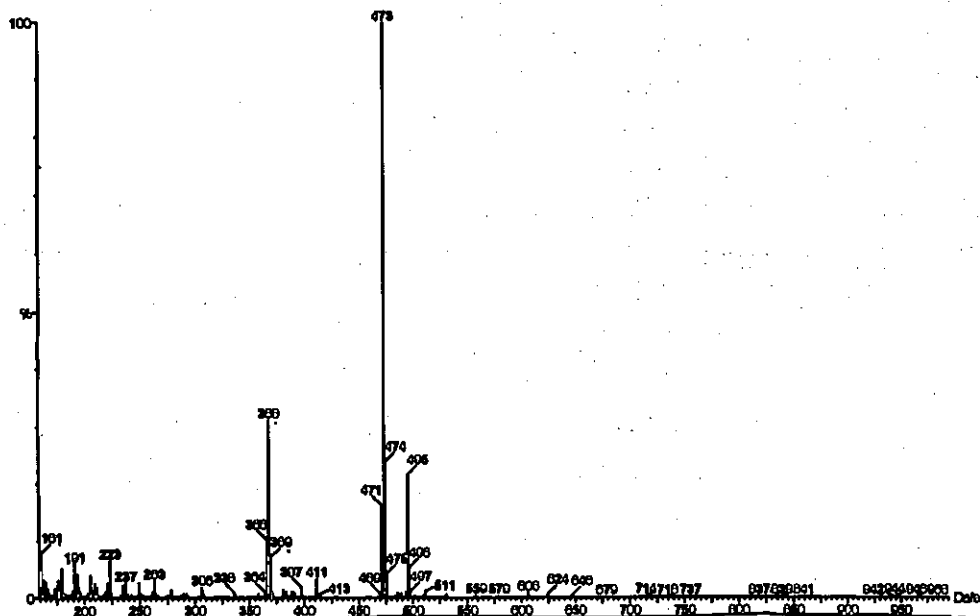
pL⁴



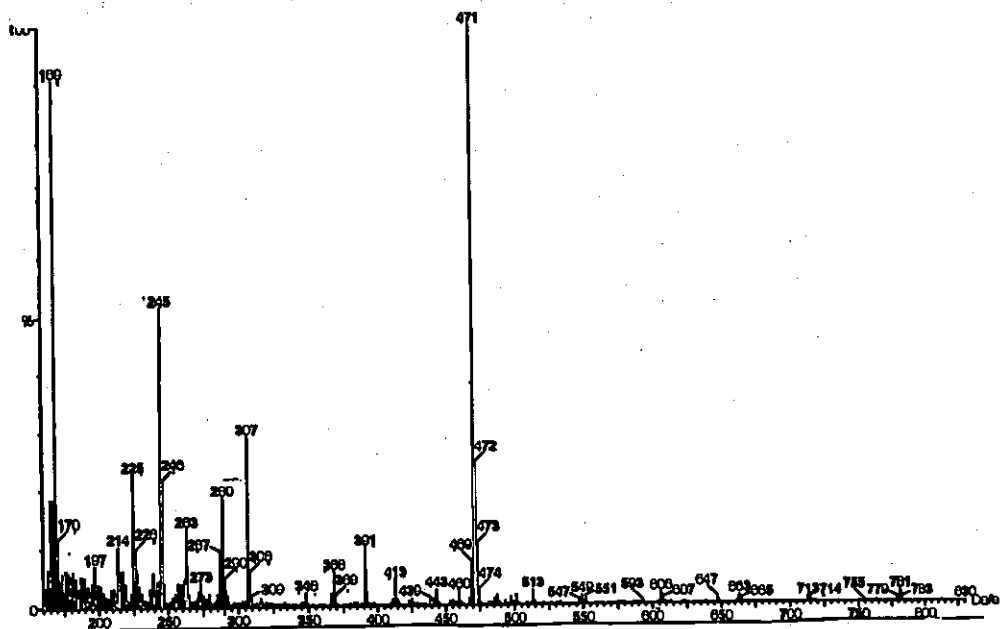
L¹



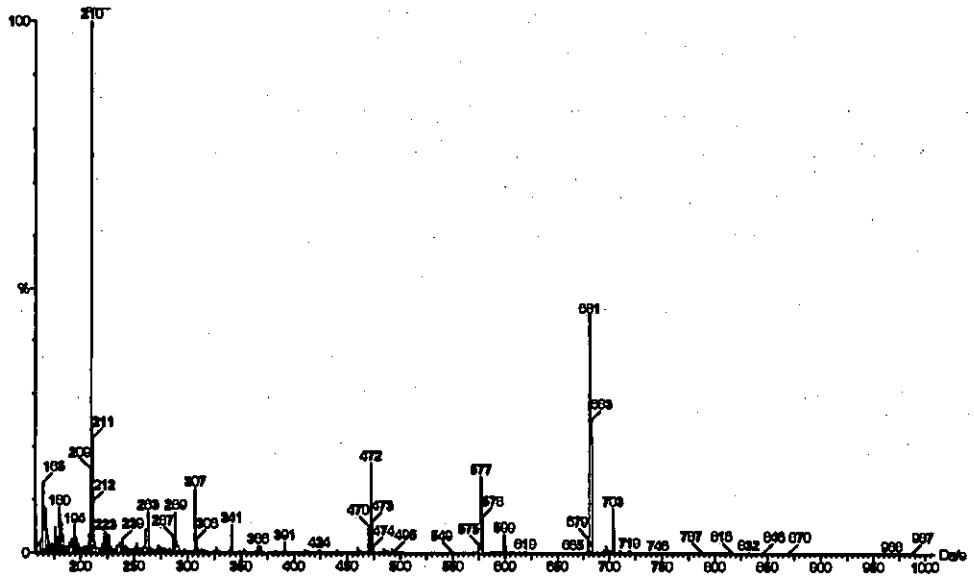
L²·3H₂O



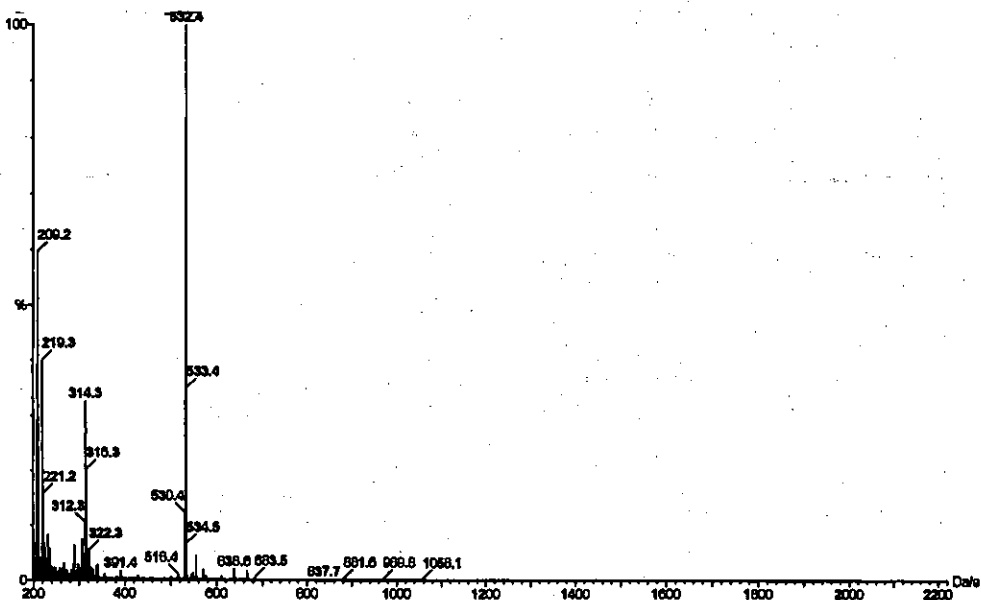
$L^3 \cdot 2H_2O$



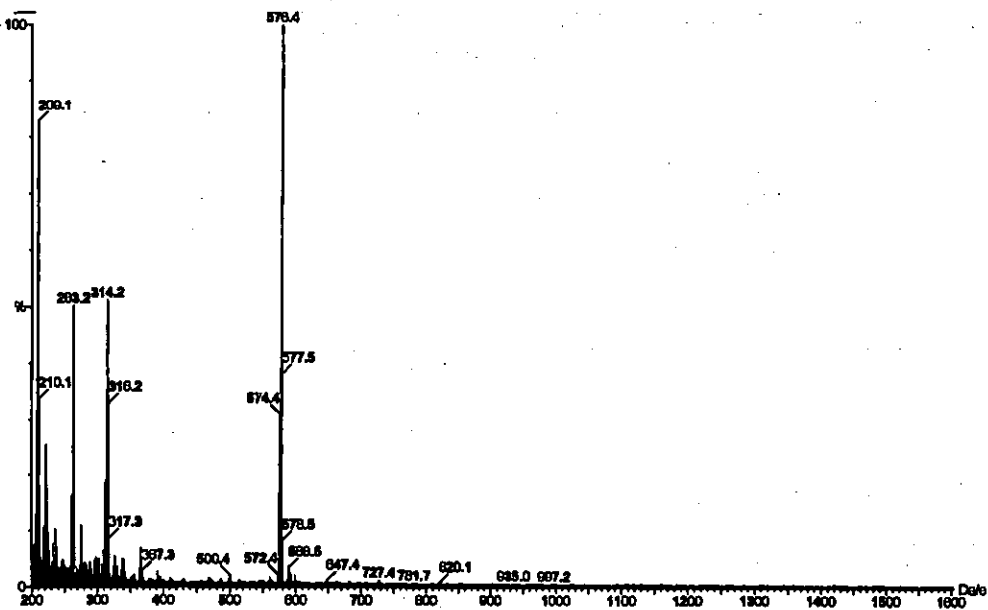
$L^4 \cdot H_2O$



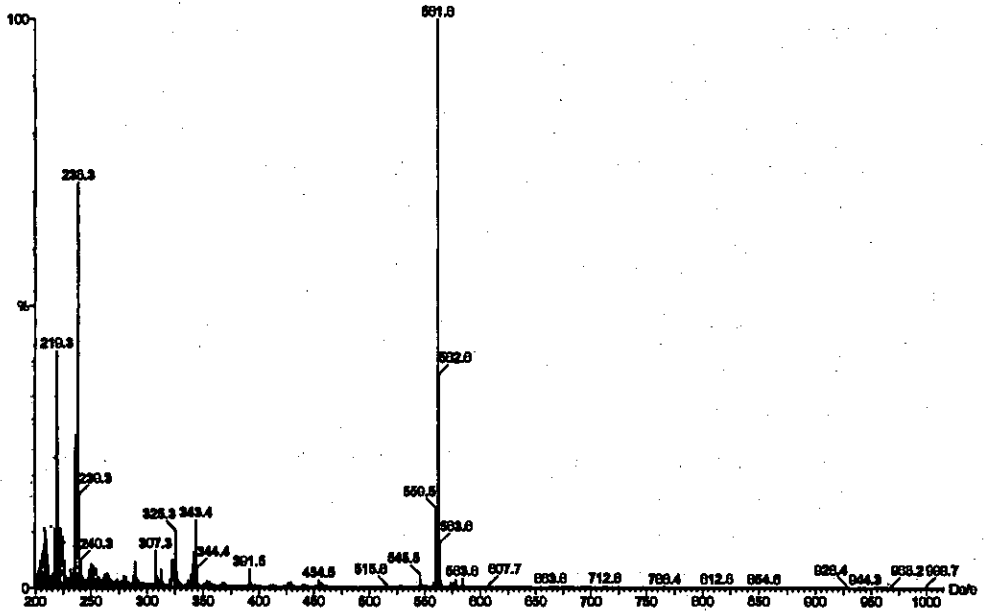
L⁶



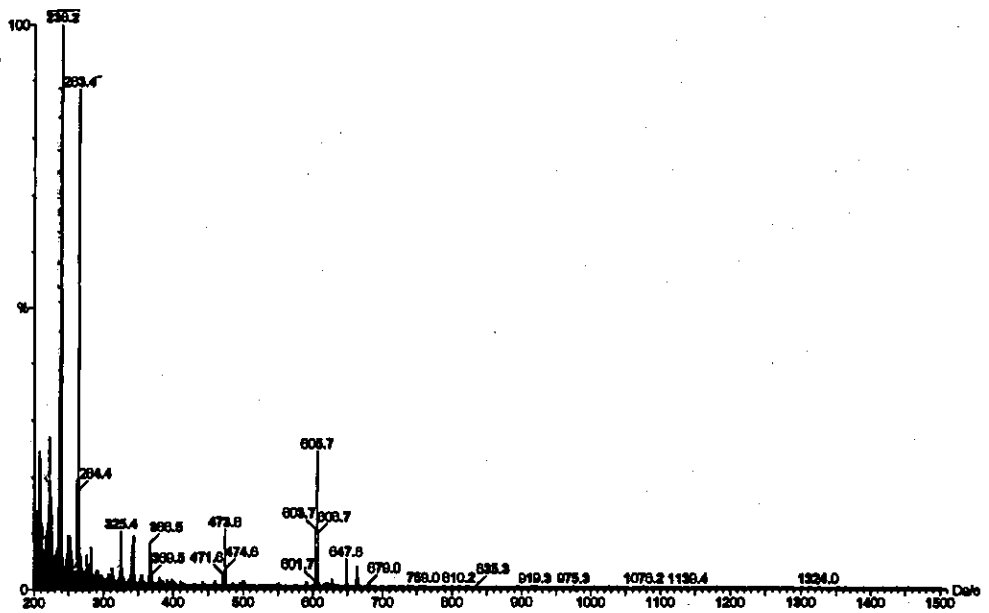
L¹¹



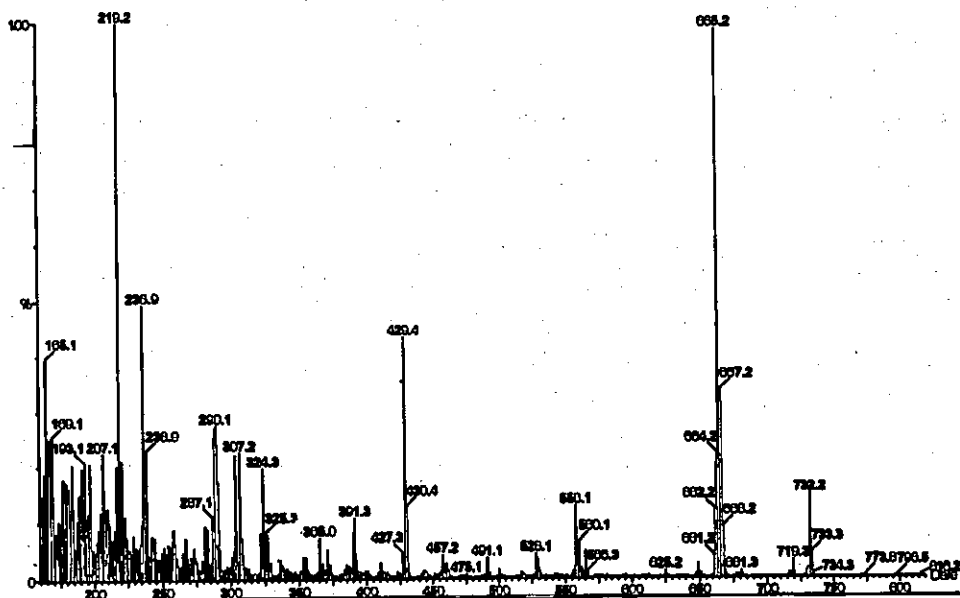
L¹²



L¹³

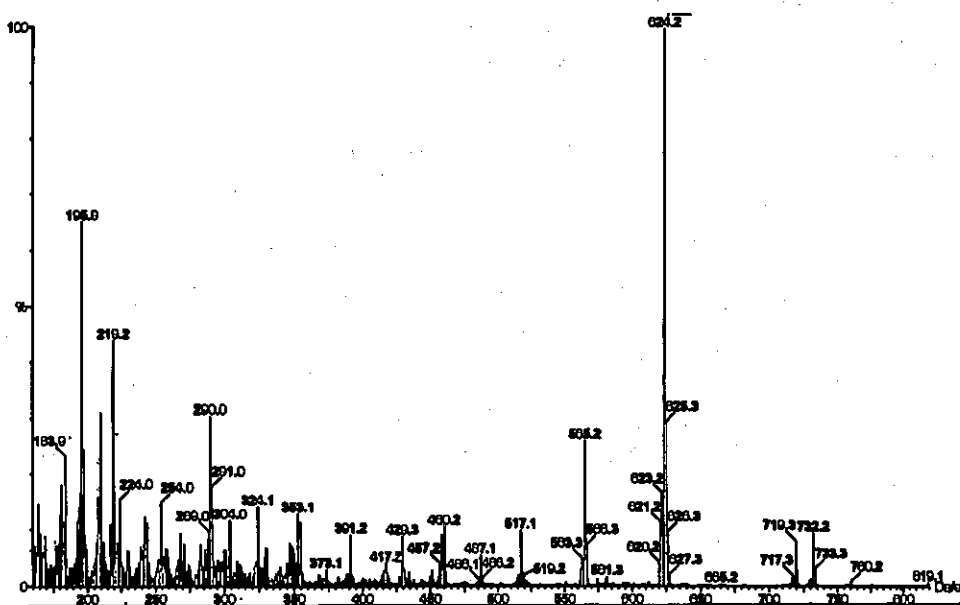


L¹⁴



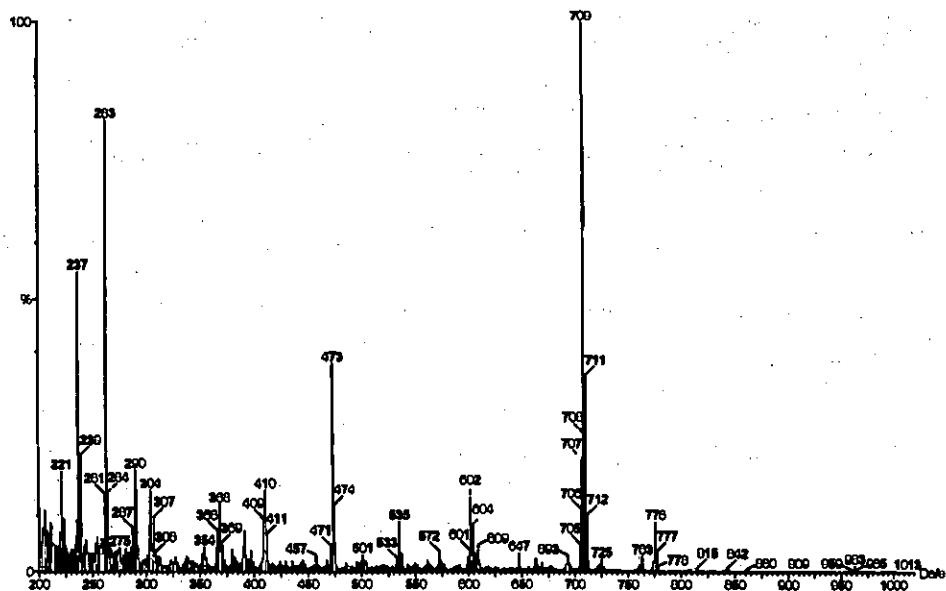
$Ba(L^1)(ClO_4)_2$

[1.1.1]

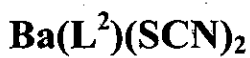
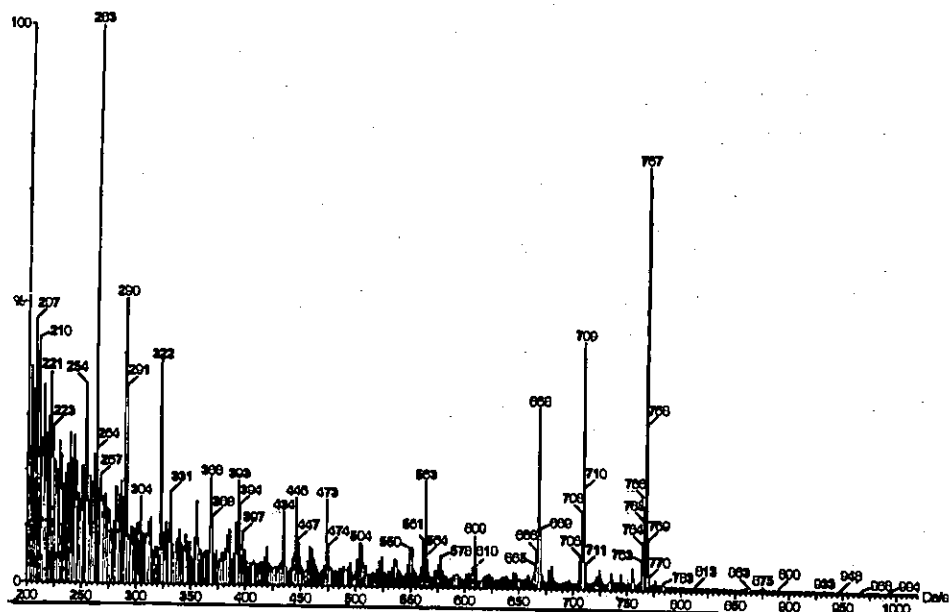


$Ba(L^1)(SCN)_2$

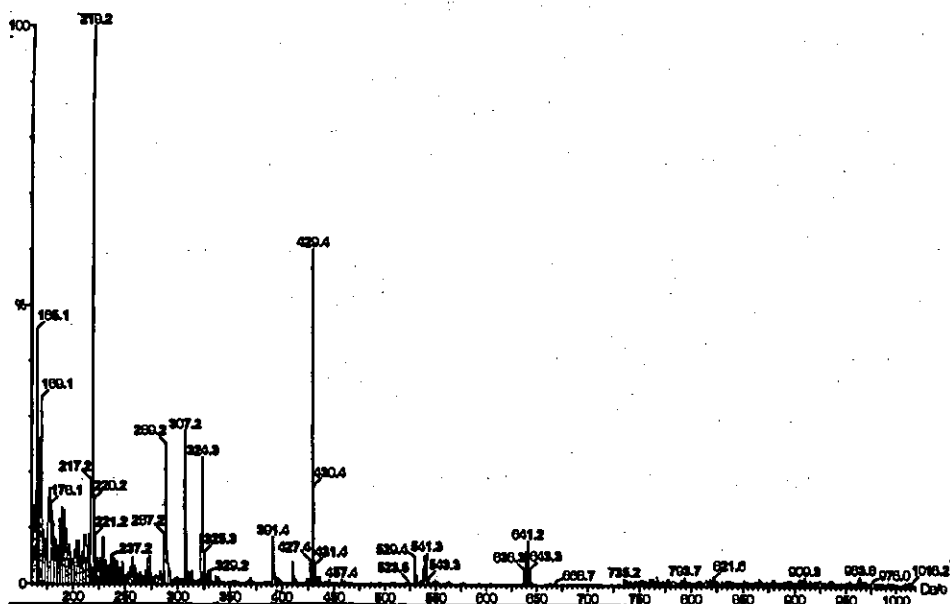
[1.1.2]



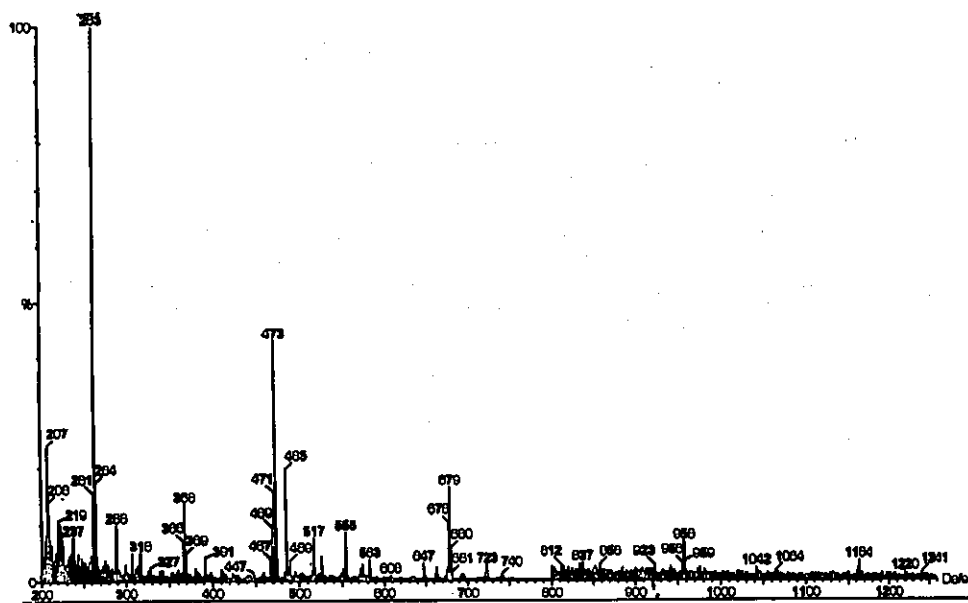
[1.1.1]



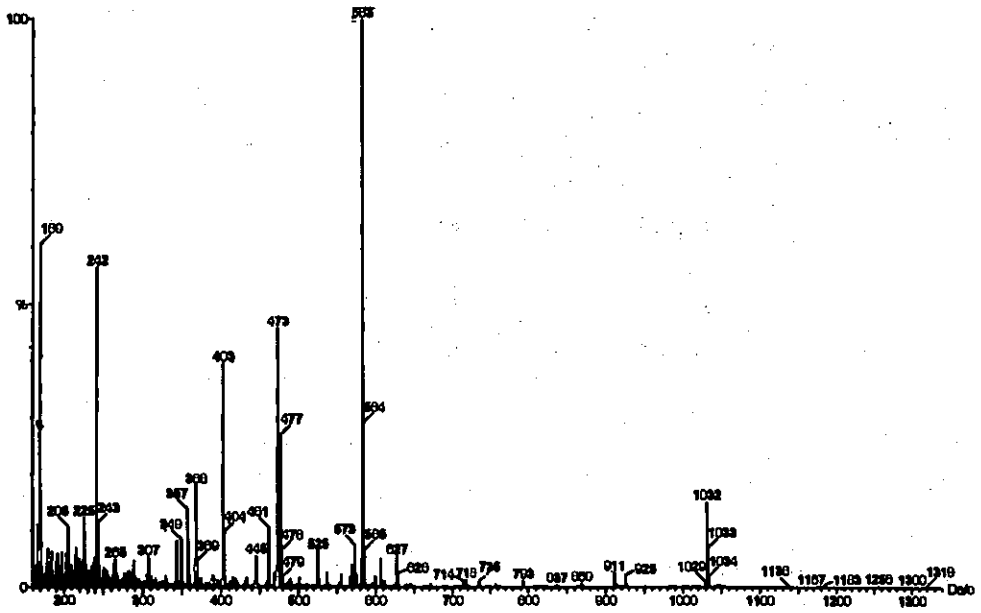
[2.1.2]



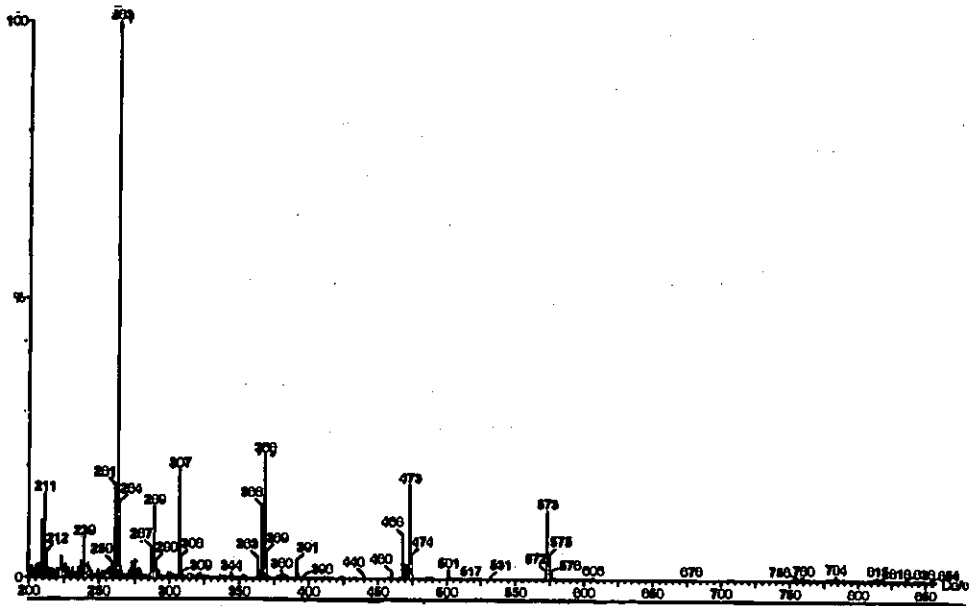
$\text{Cd(L}^1\text{)(ClO}_4\text{)}_2$ [1.2.1]



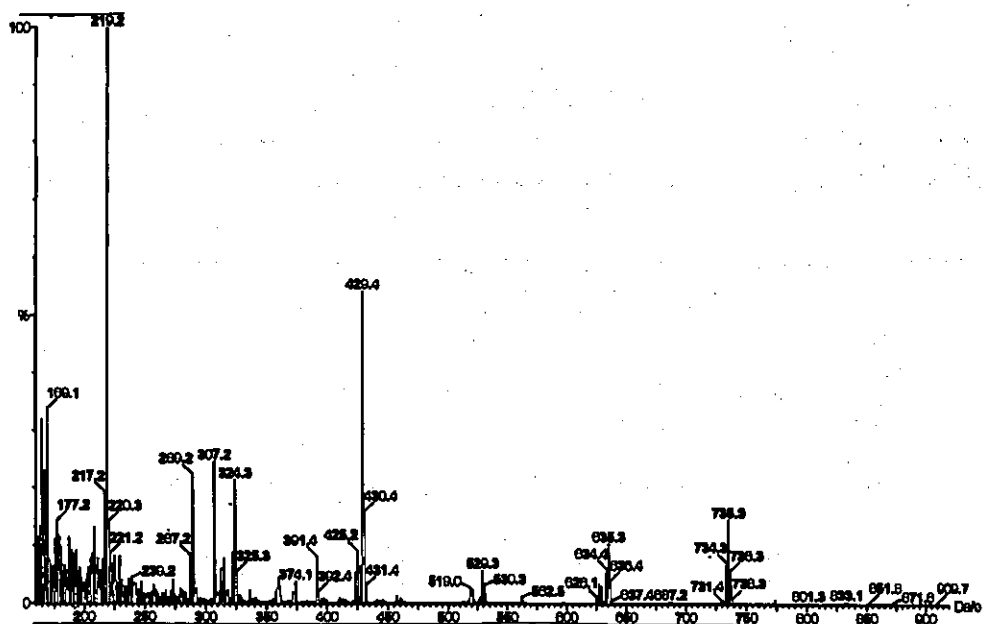
$\text{Cd(L}^2\text{)(ClO}_4\text{)}_2$ [2.2.1]



$\text{Cd(L}^3\text{)(ClO}_4\text{)}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [3.2.1]

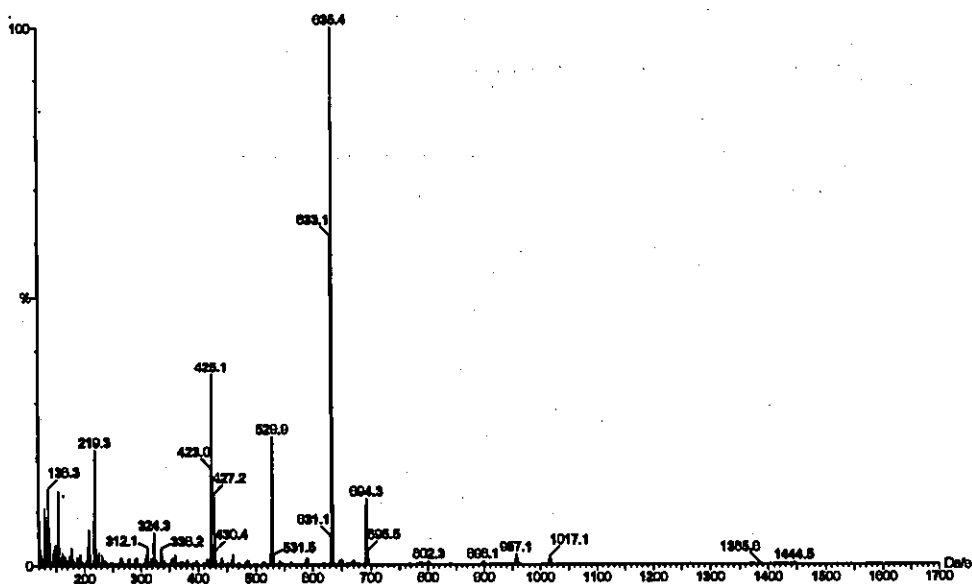


$\text{Cd(L}^4\text{)(ClO}_4\text{)}_2$ [4.2.1]



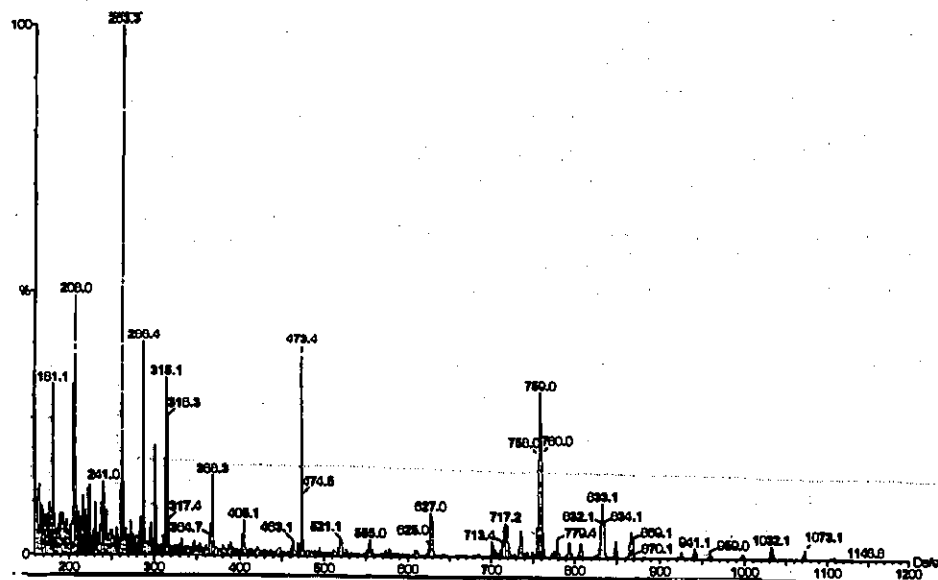
$Pb(L^1)(ClO_4)_2$

[1.3.1]

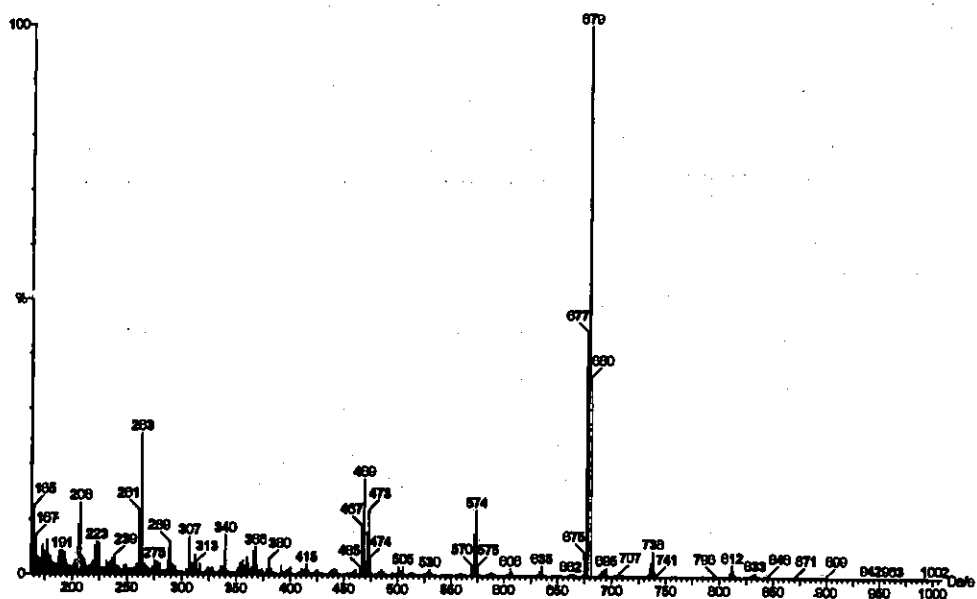


$Pb(L^1)(SCN)_2CH_3CN$

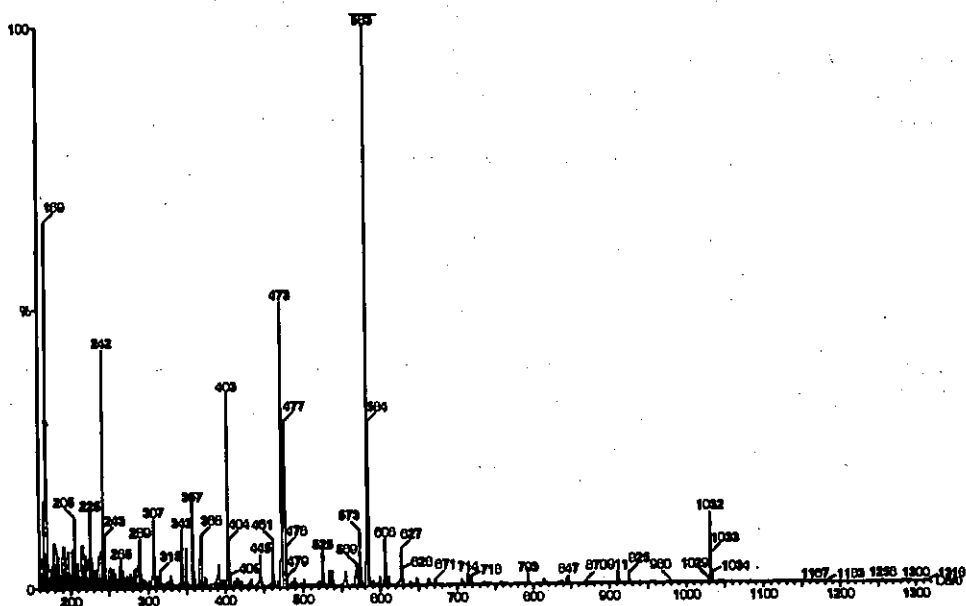
[1.3.2]



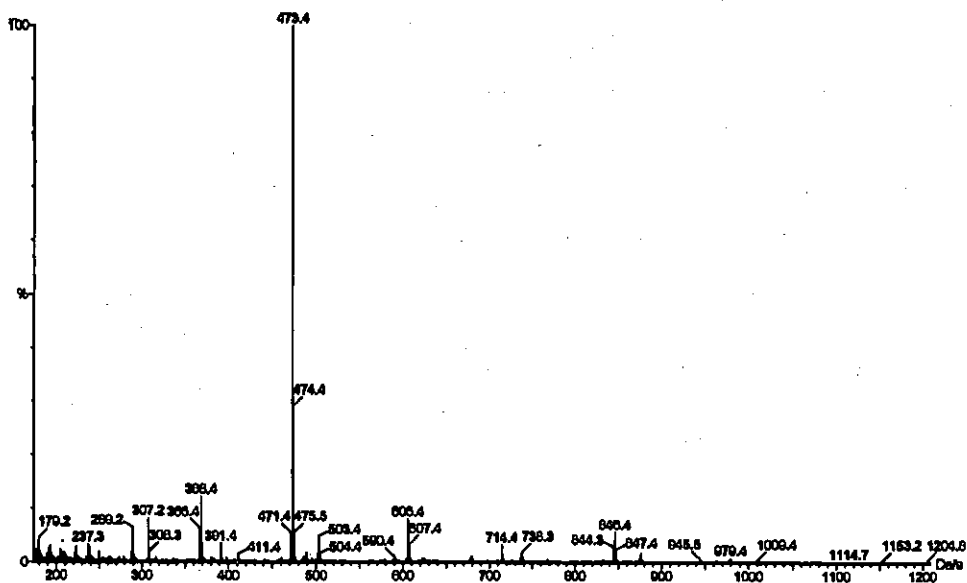
$Pb(L^2)(ClO_4)_2$ [2.3.1]



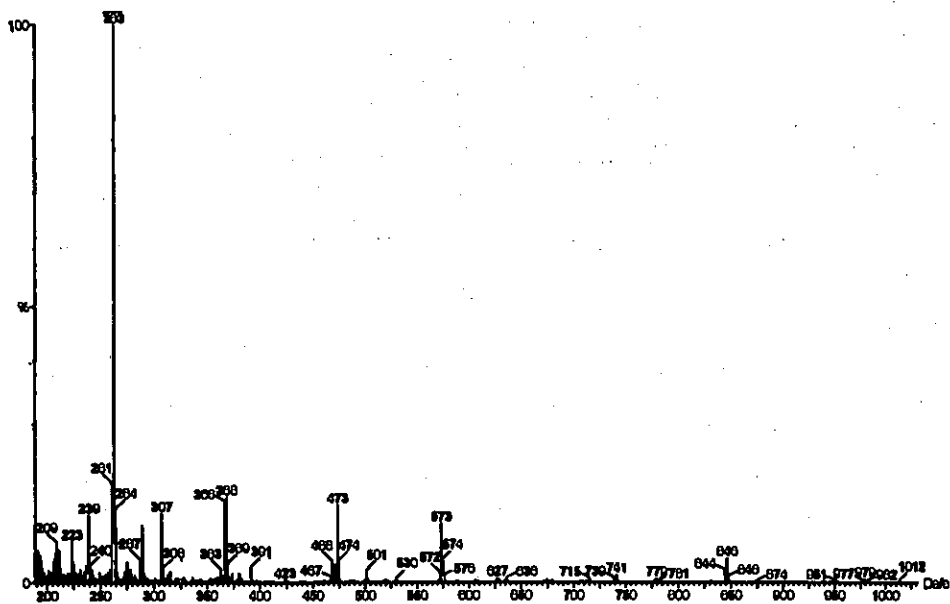
$Pb(L^2)(SCN)_2$ [2.3.2]



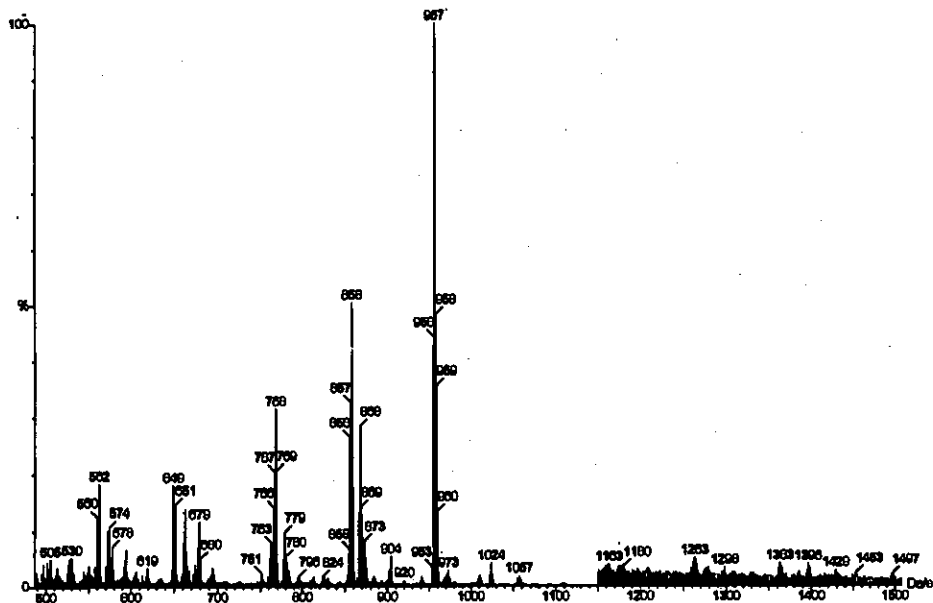
$Pb(L^3)(ClO_4)_2 \cdot EtOH$ [3.3.1]



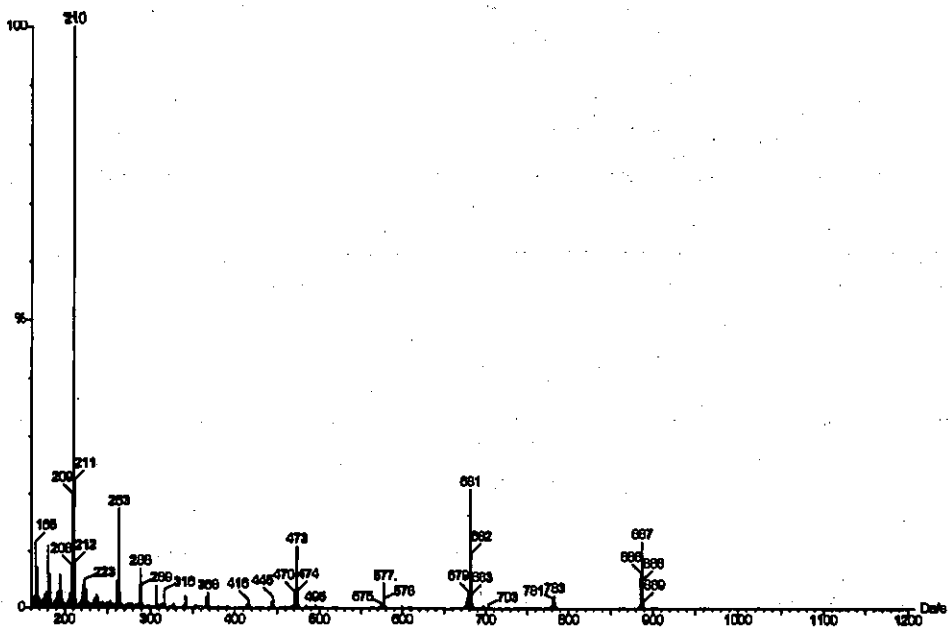
$Pb(L^3)(SCN)_2$ [3.3.2]



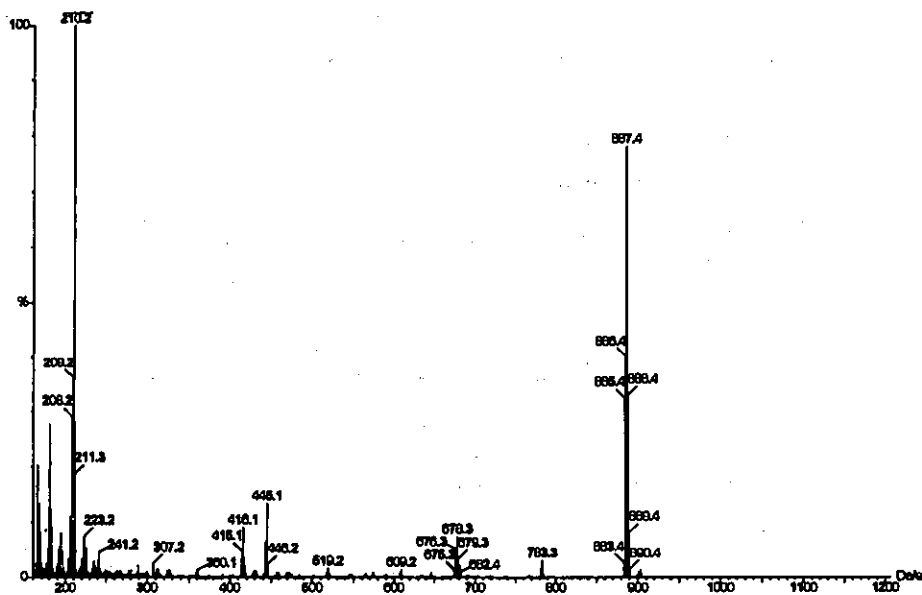
$Pb(L^4)(ClO_4)_2 \cdot H_2O$ [4.3.1]



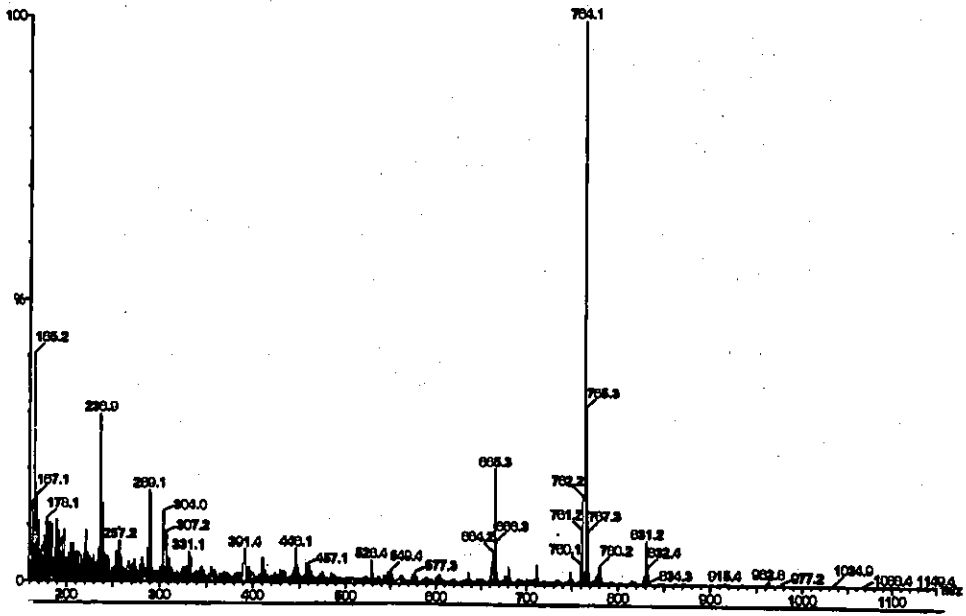
$Pb(L^5)(ClO_4)_2 \cdot 4H_2O$ [5.3.1]



$\text{Pb(L}^6\text{-H)(ClO}_4\text{)}\cdot\text{H}_2\text{O}$ [6.3.1]

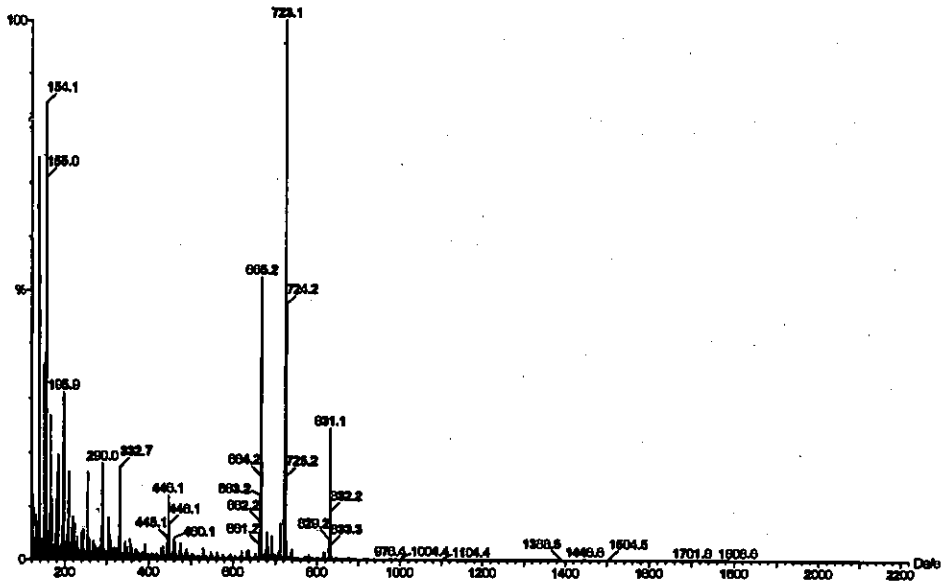


$\text{Pb(L}^6\text{-H)(SCN)}\cdot\text{H}_2\text{O}$ [6.3.2]



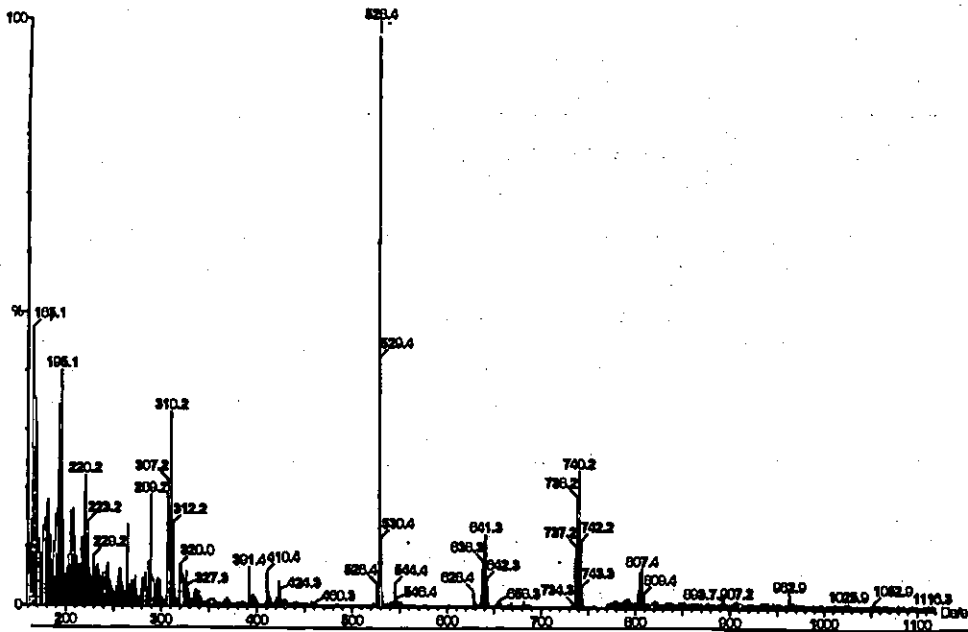
$Ba(L^7)(ClO_4)_2$

[7.1.1]



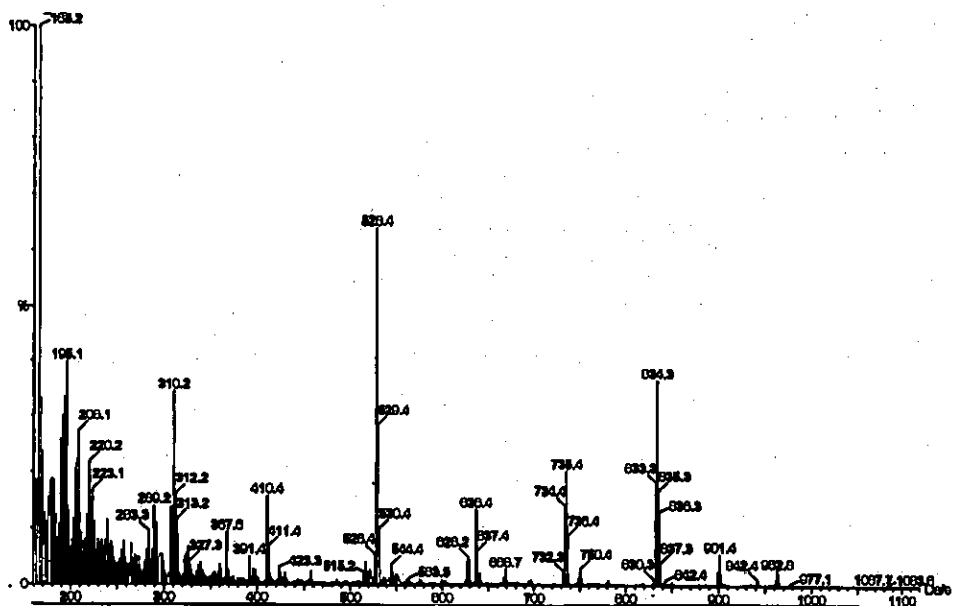
$Ba(L^7)(SCN)_2$

[7.1.2]

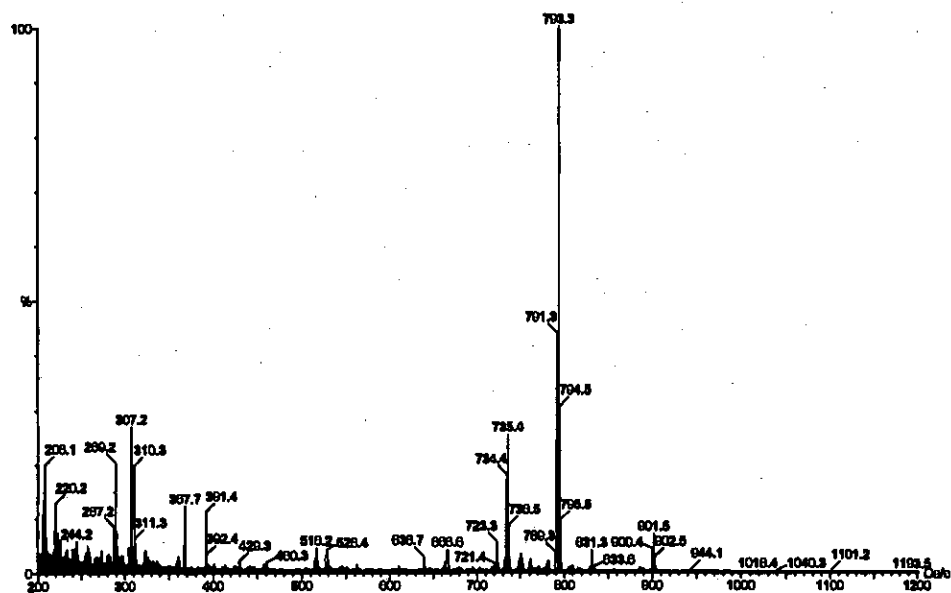


$\text{Cd(L}^7\text{)(ClO}_4\text{)}_2$

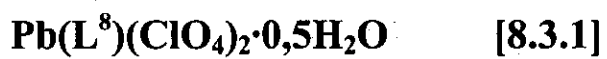
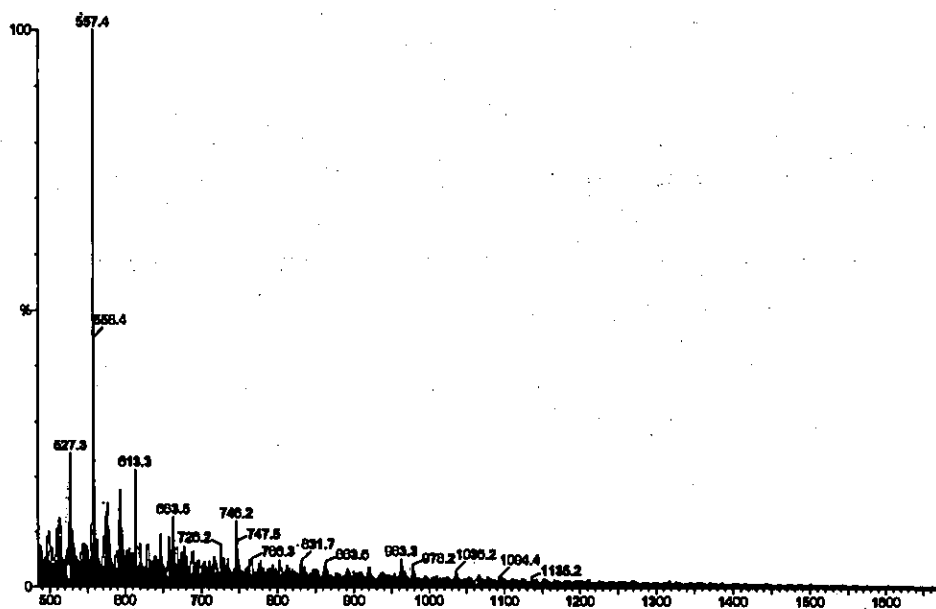
[7.2.1]

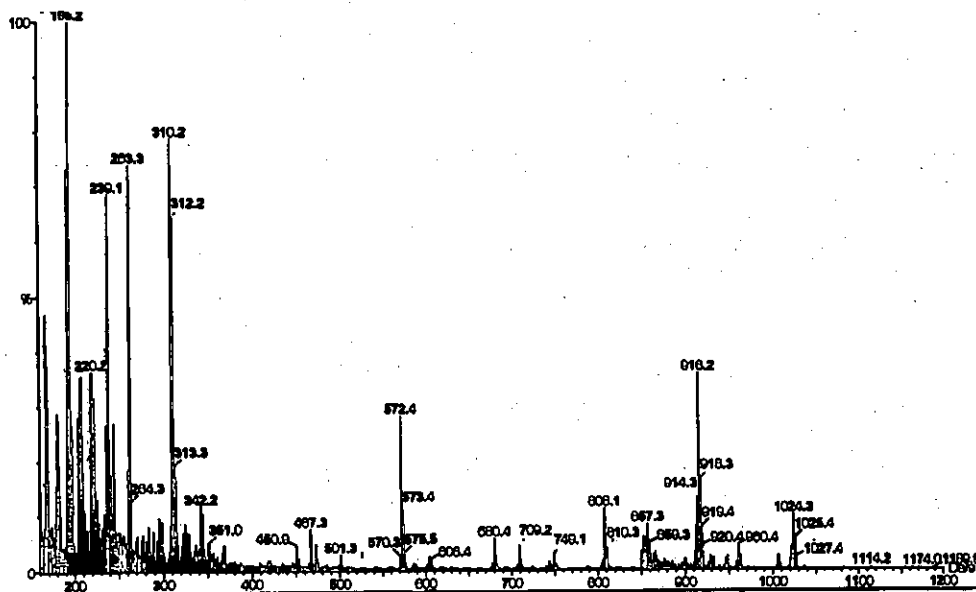


$Pb(L^7)(ClO_4)_2 \cdot EtOH$ [7.3.1]



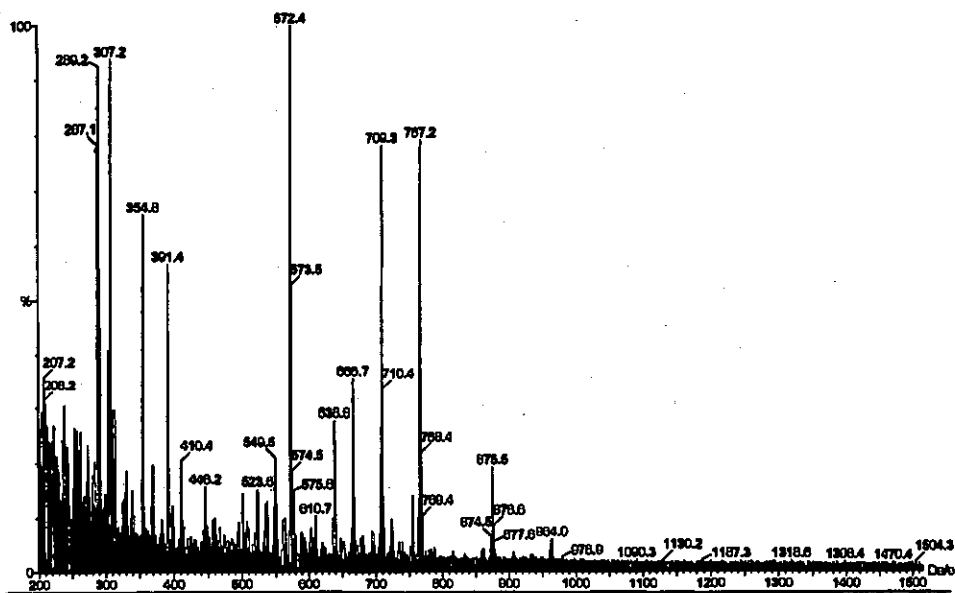
$Pb(L^7)(SCN)_2 \cdot EtOH$ [7.3.2]





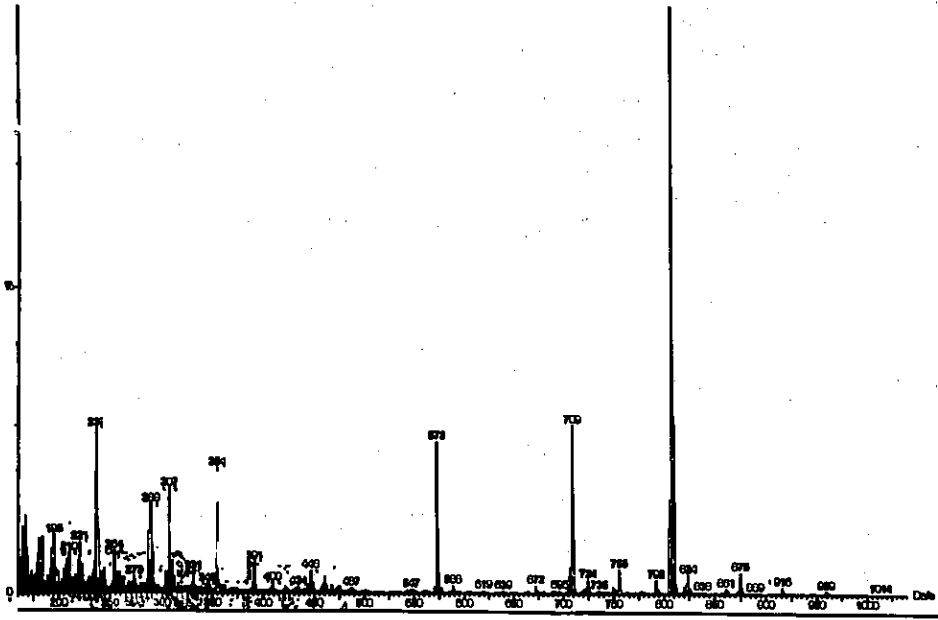
$Ba(L^9)(ClO_4)_2$

[9.1.1]

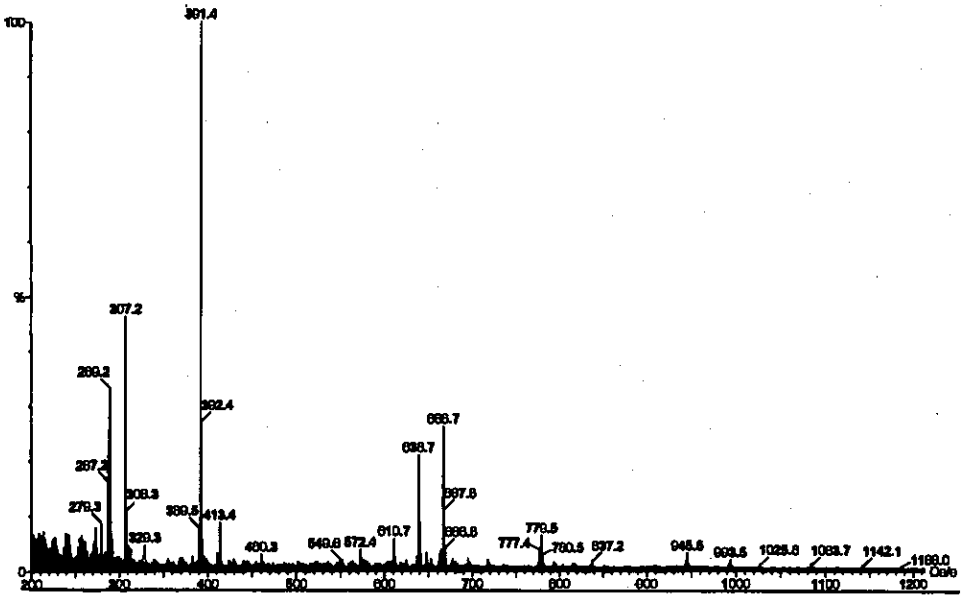


$Ba(L^9)(SCN)_2 \cdot 4H_2O$

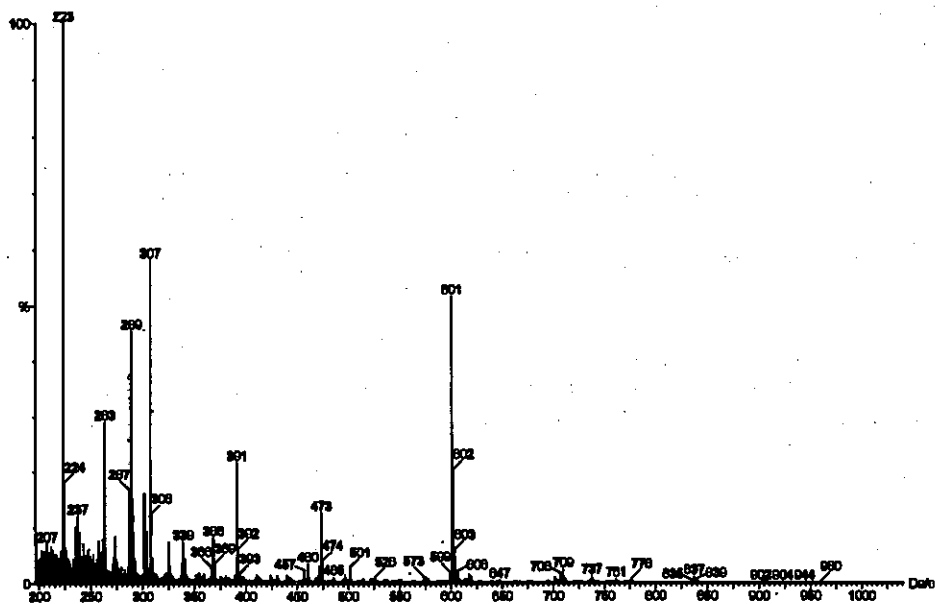
[9.1.2]



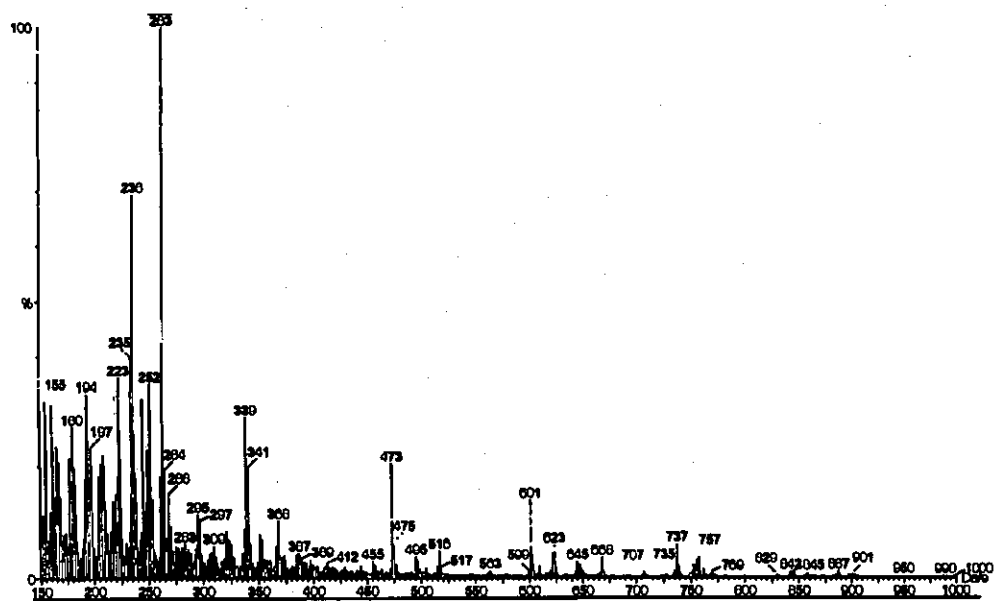
$\text{Pb(L}^9\text{)(ClO}_4\text{)}_2$ [9.3.1]



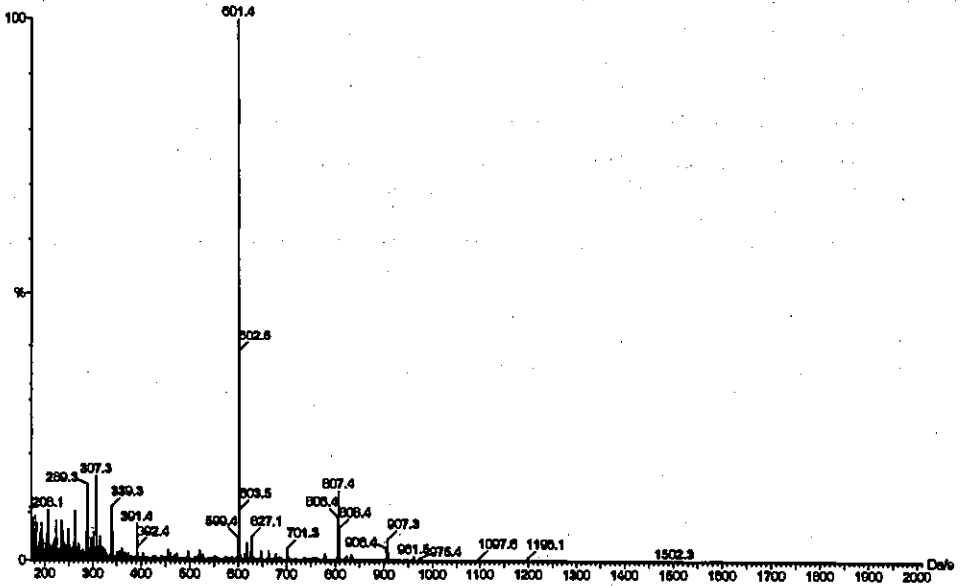
$\text{Pb(L}^9\text{)(SCN)}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [9.3.2]



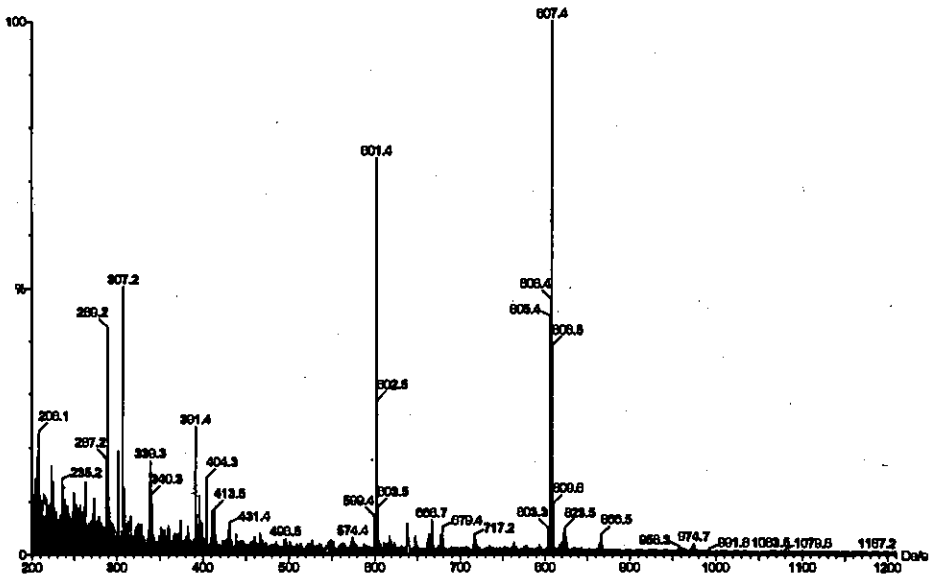
$\text{Ba(L}^{10}\text{)(ClO}_4\text{)}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [10.1.1]



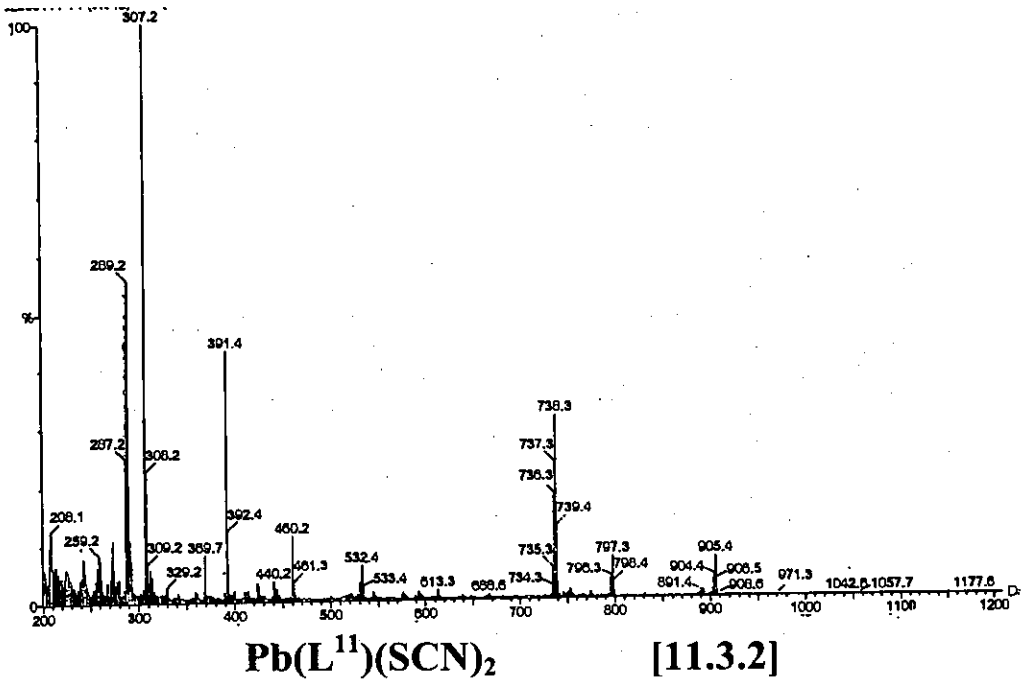
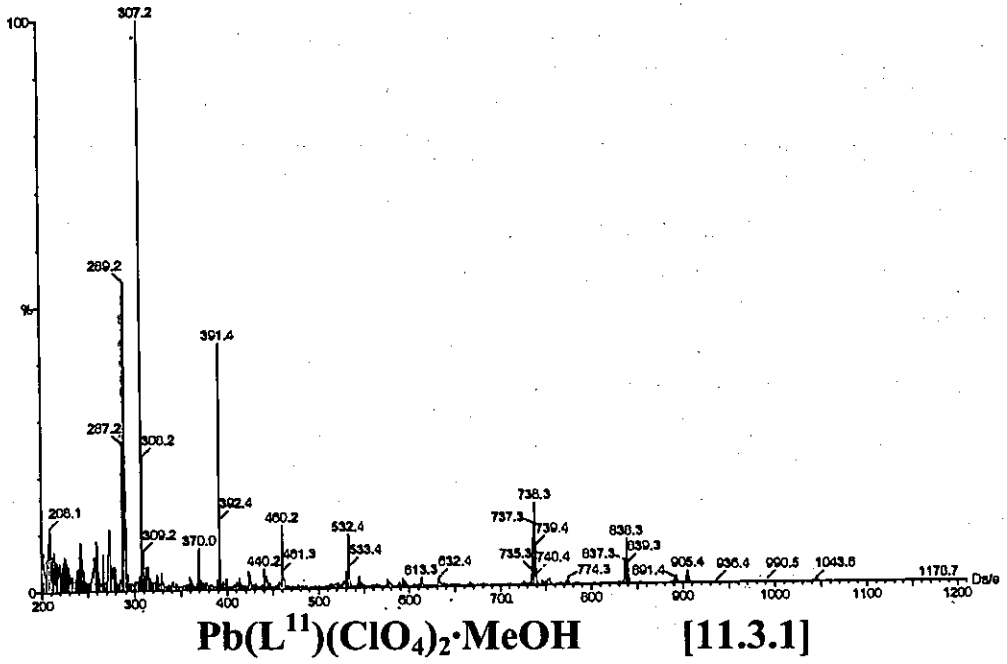
$\text{Ba(L}^{10}\text{)(SCN)}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [10.1.2]

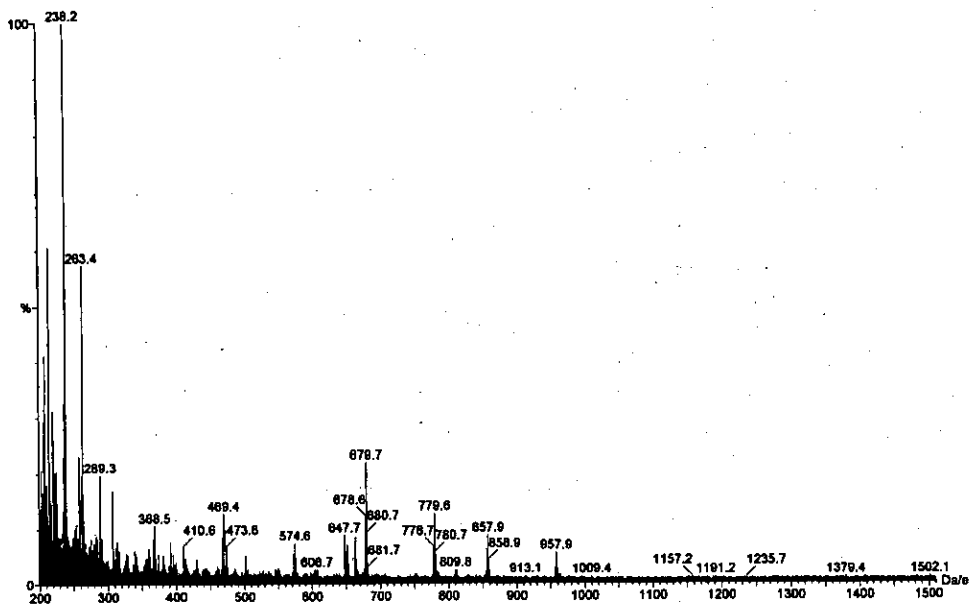


[10.3.1]

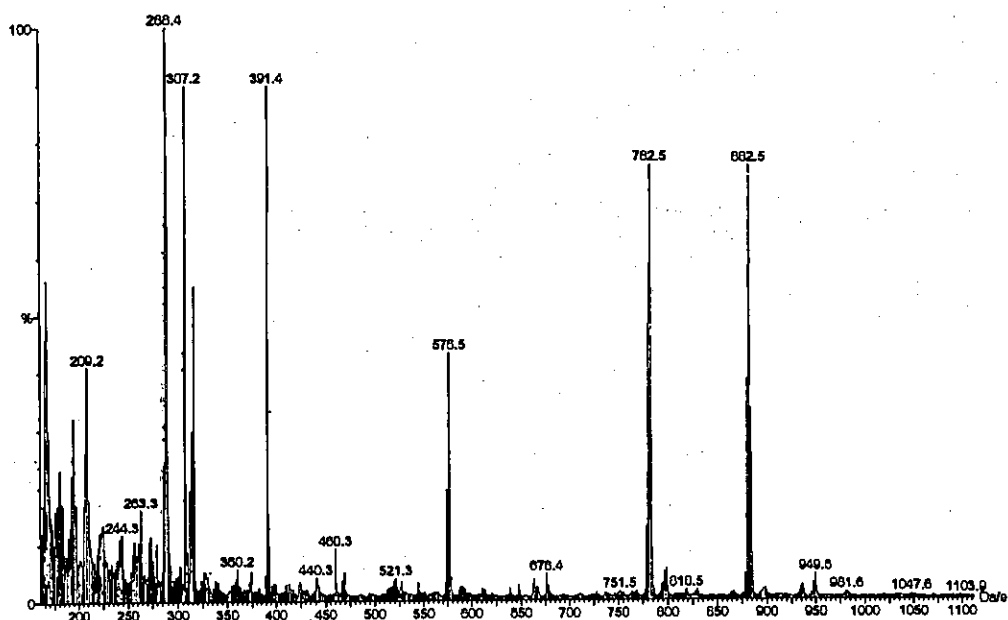


[10.3.2]

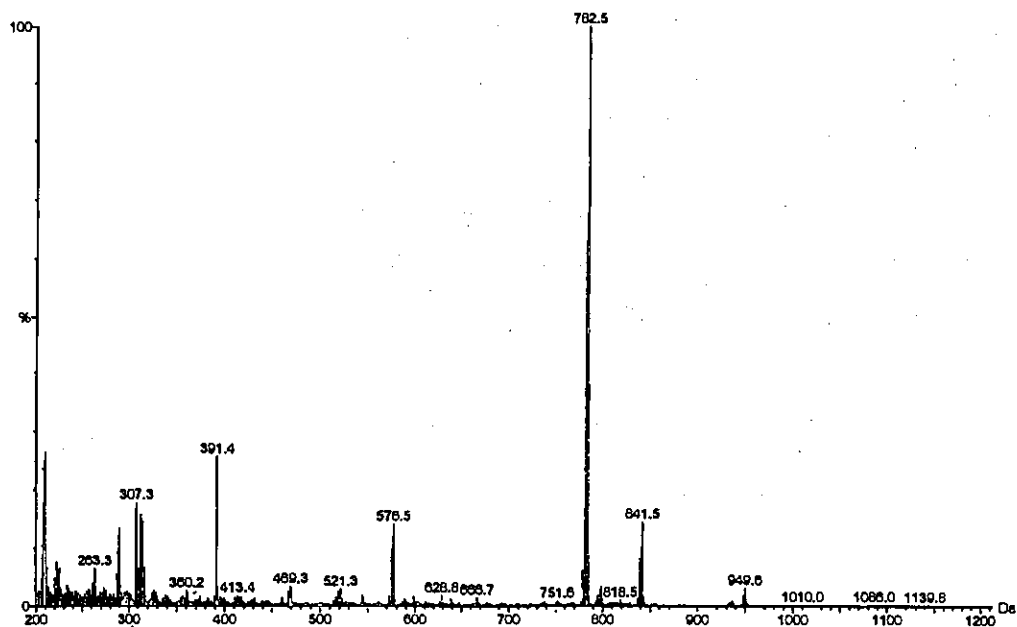




[12.3.1]

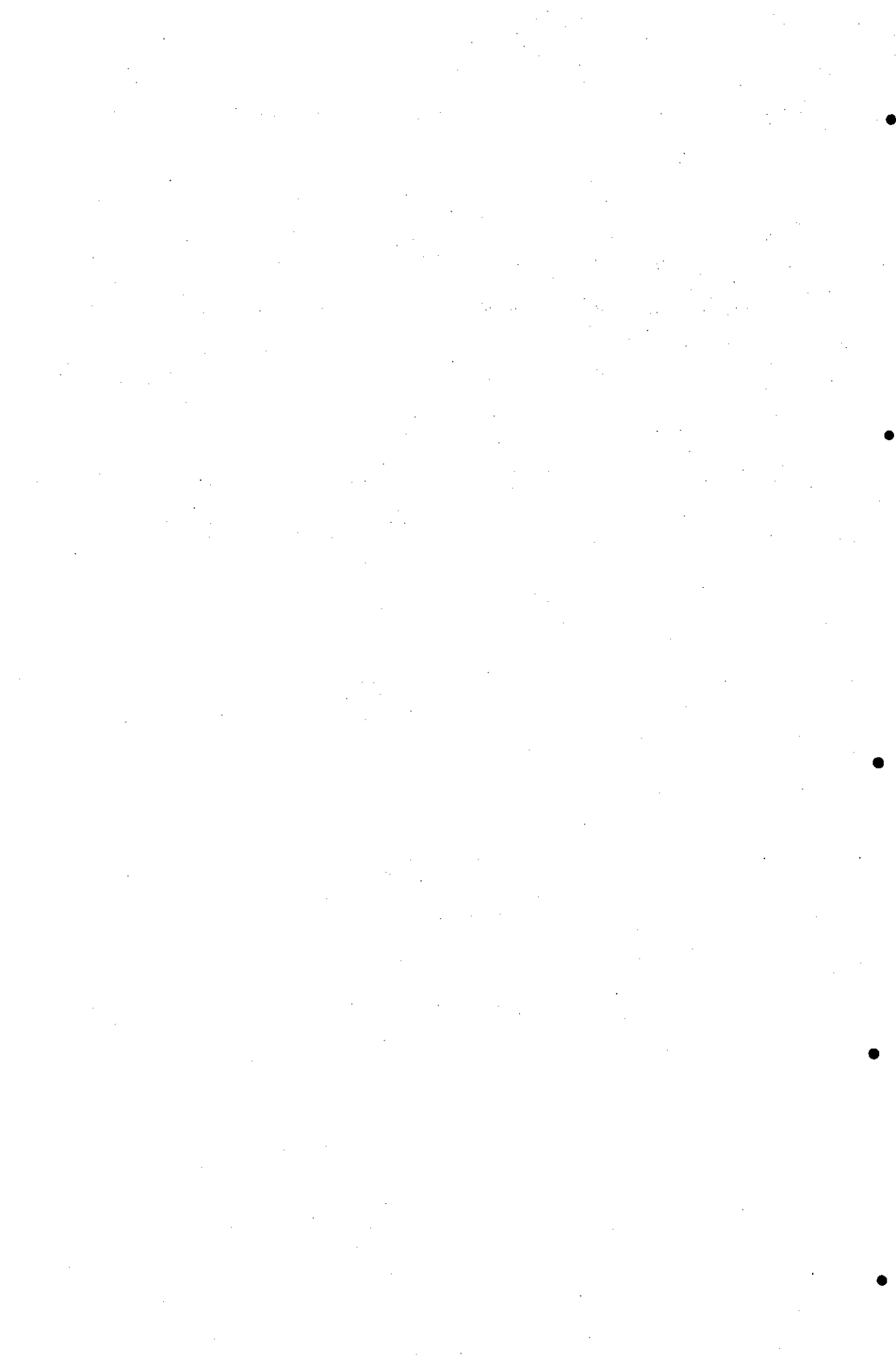


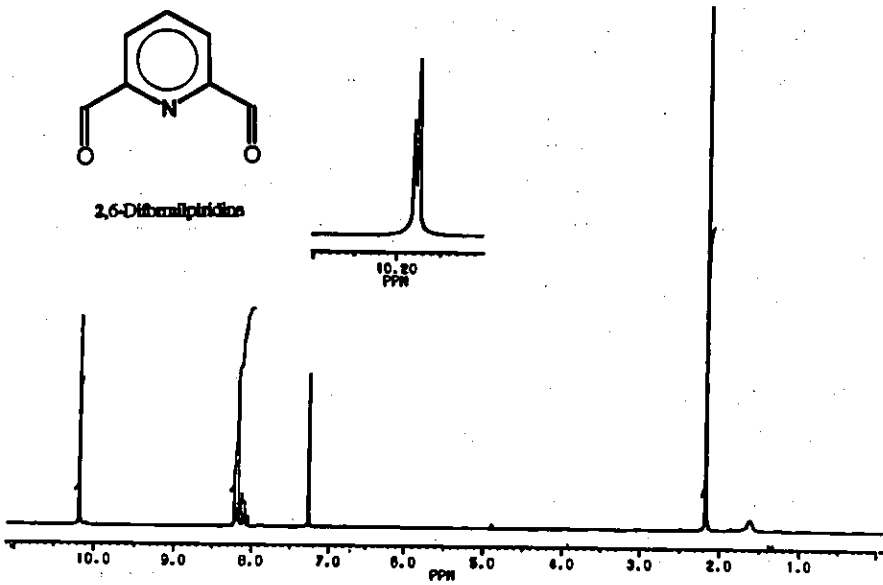
$\text{Pb(L}^{13}\text{)(ClO}_4\text{)}_2$ [13.3.1]



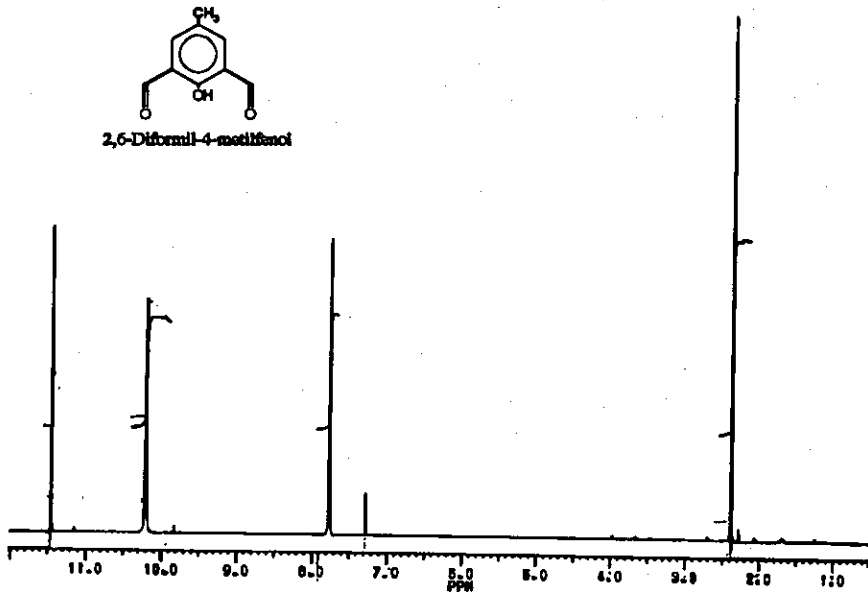
$\text{Pb(L}^{13}\text{)(SCN)}_2 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ [13.3.2]

ESPECTROS DE RMN

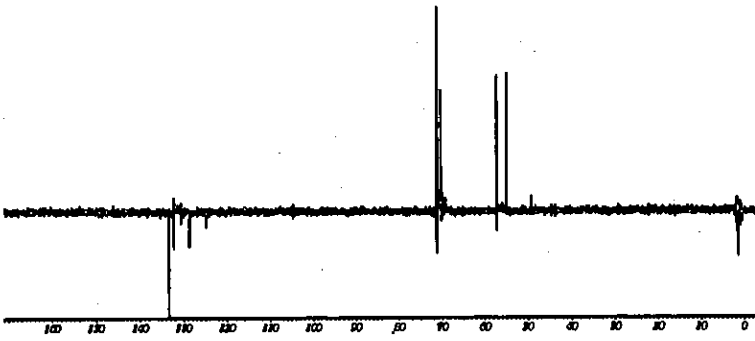
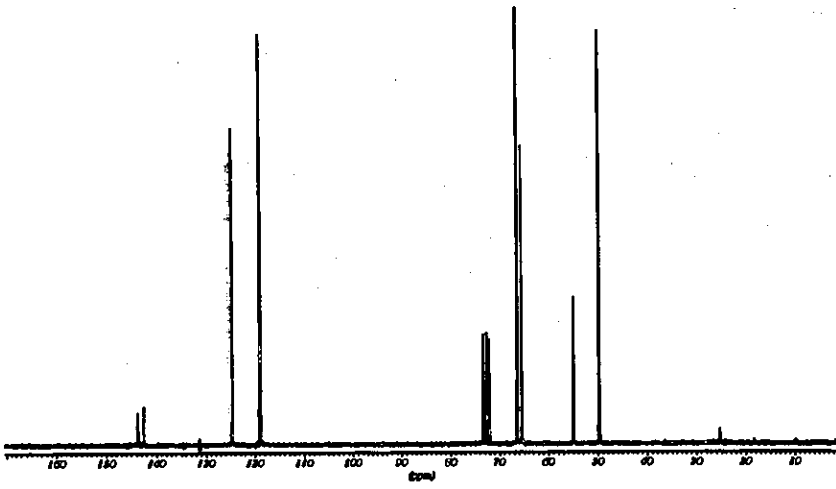
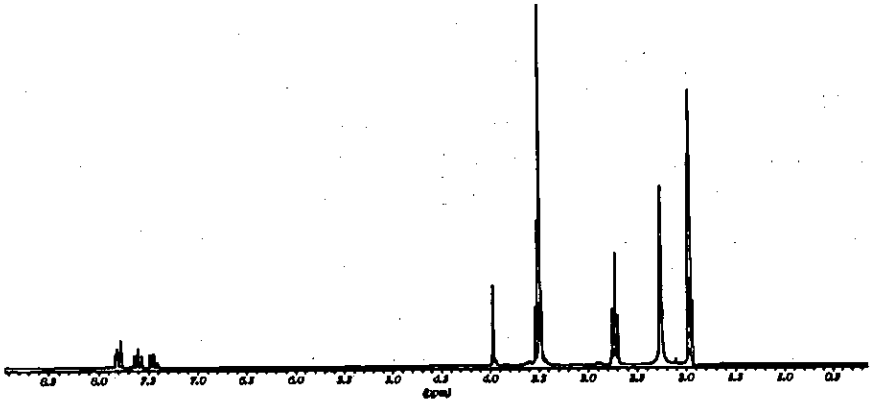




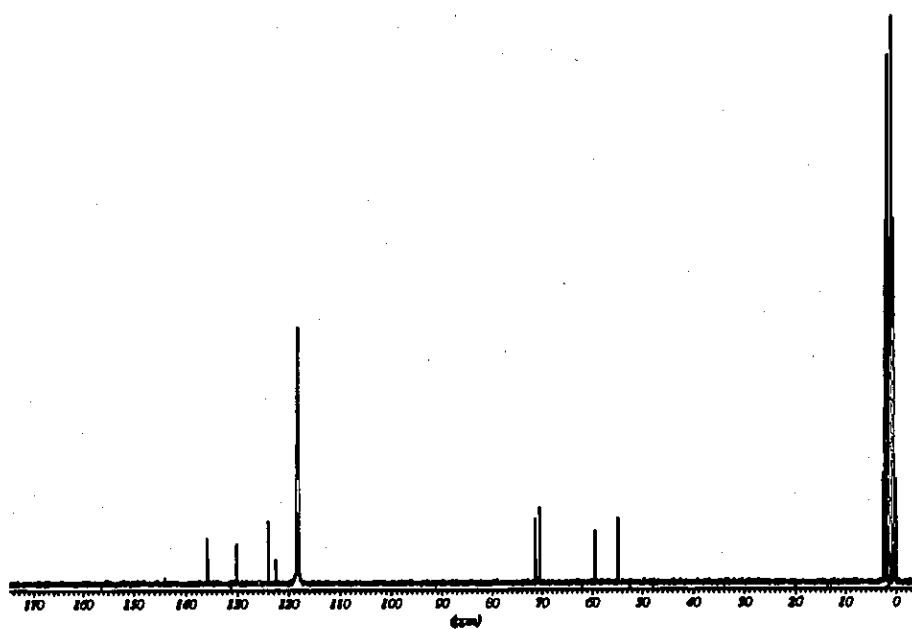
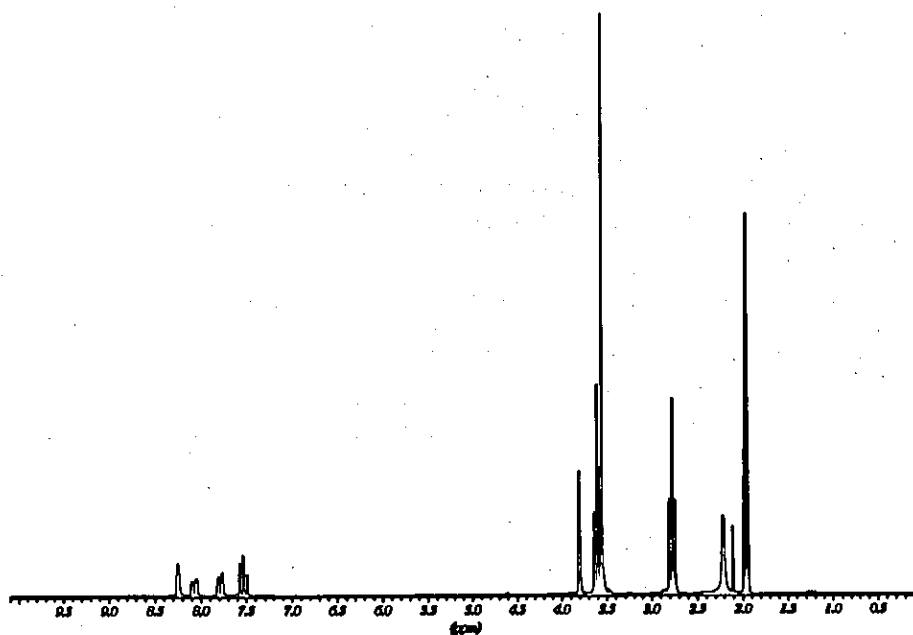
2,6-diformilpiridina



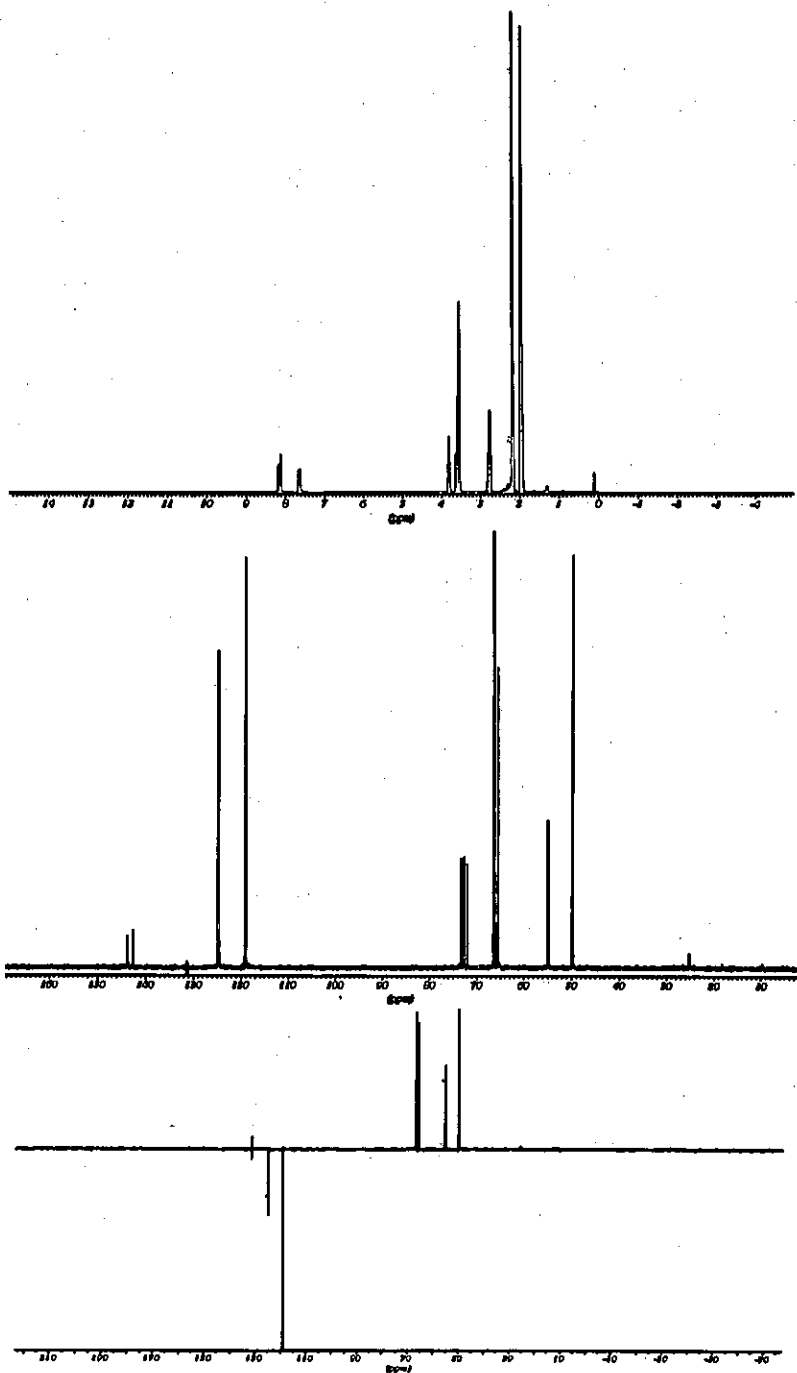
2,6-diformil-4-metifenol



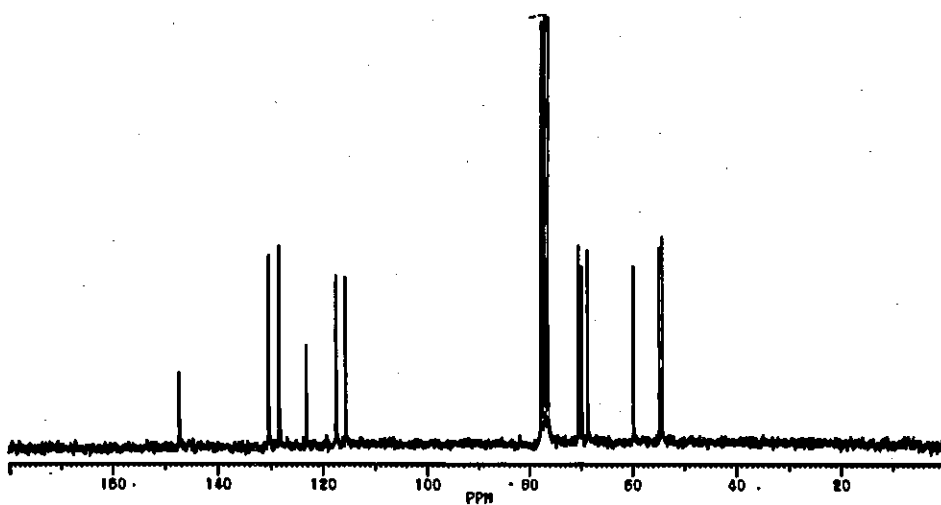
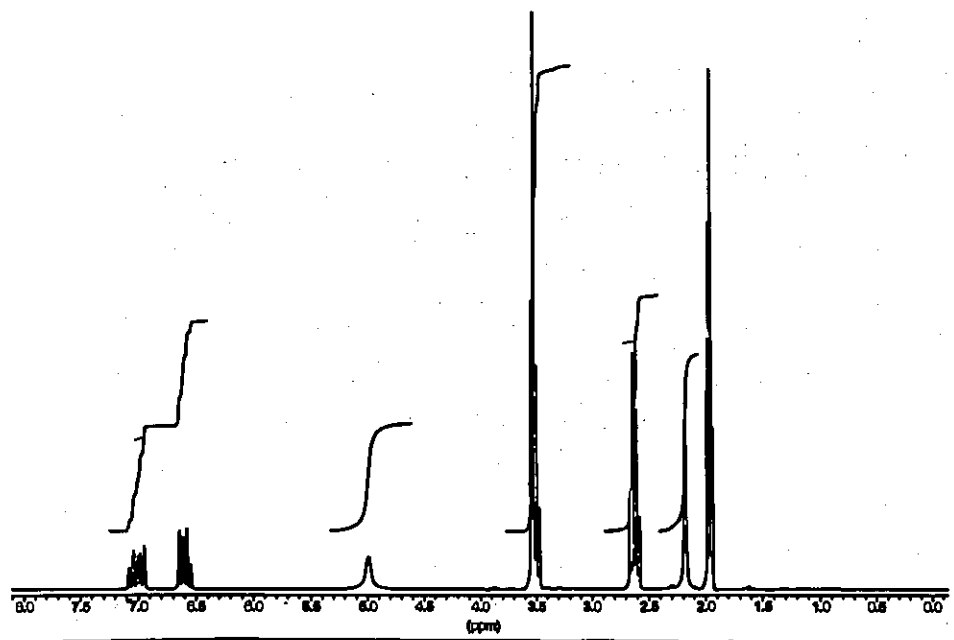
pL²



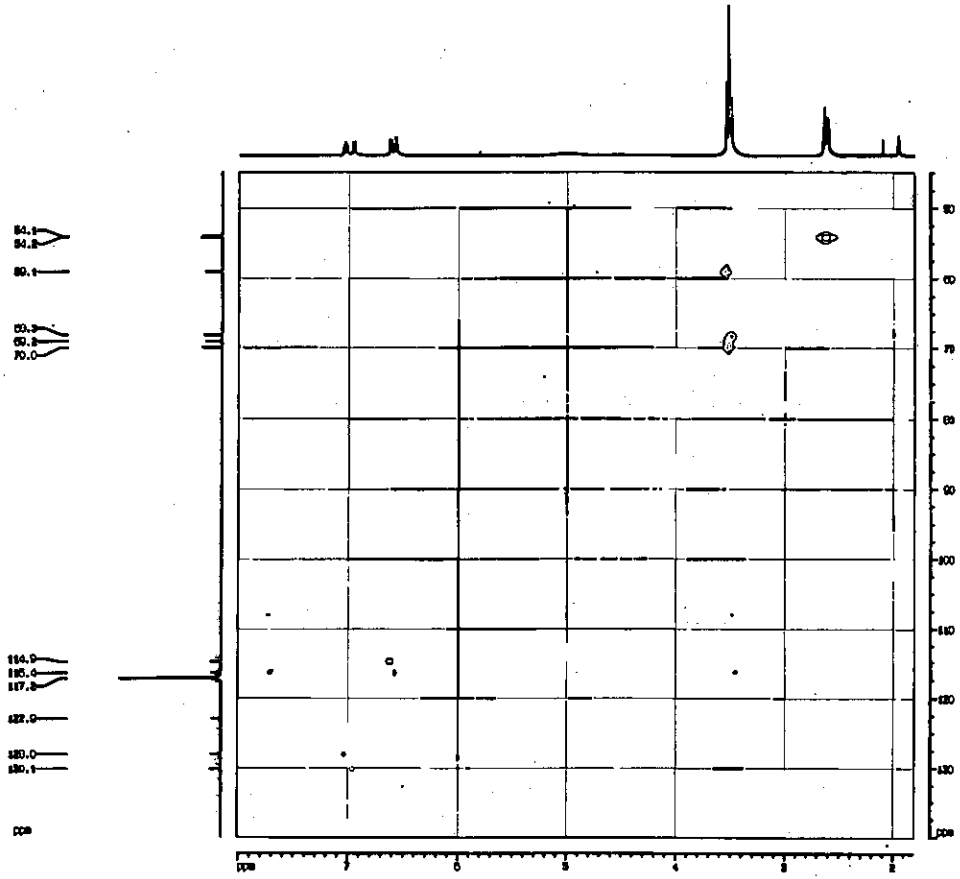
PL³



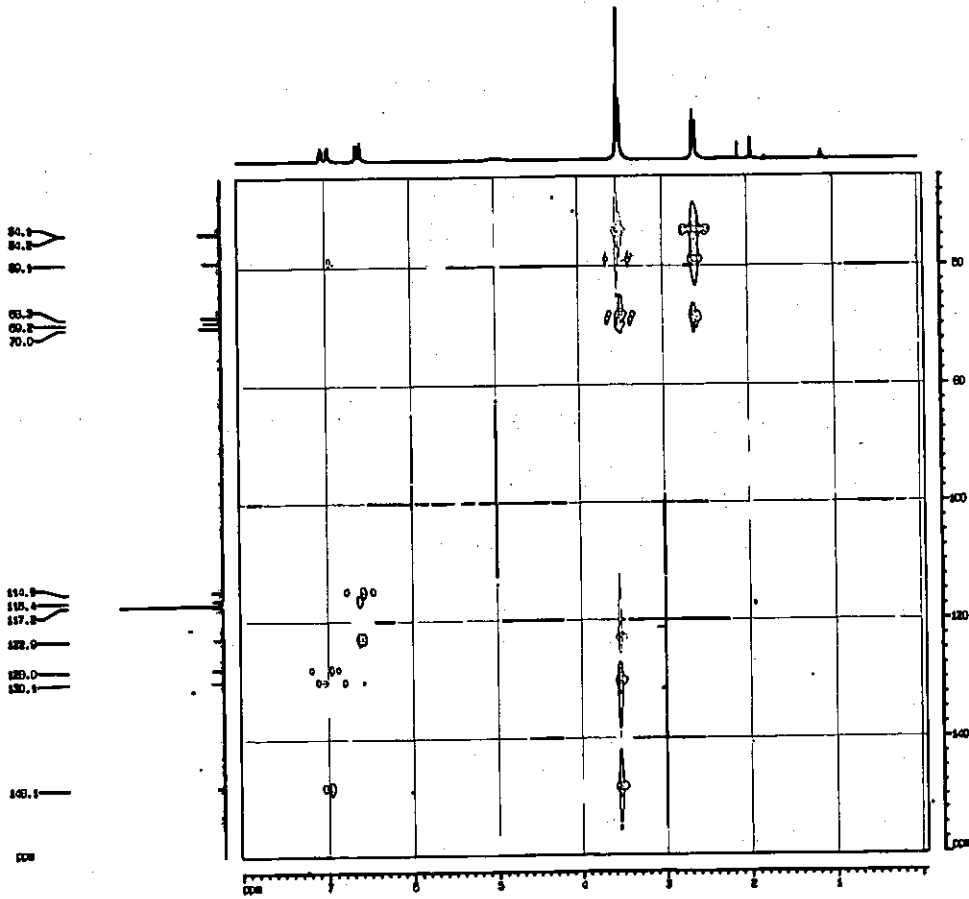
pL⁴



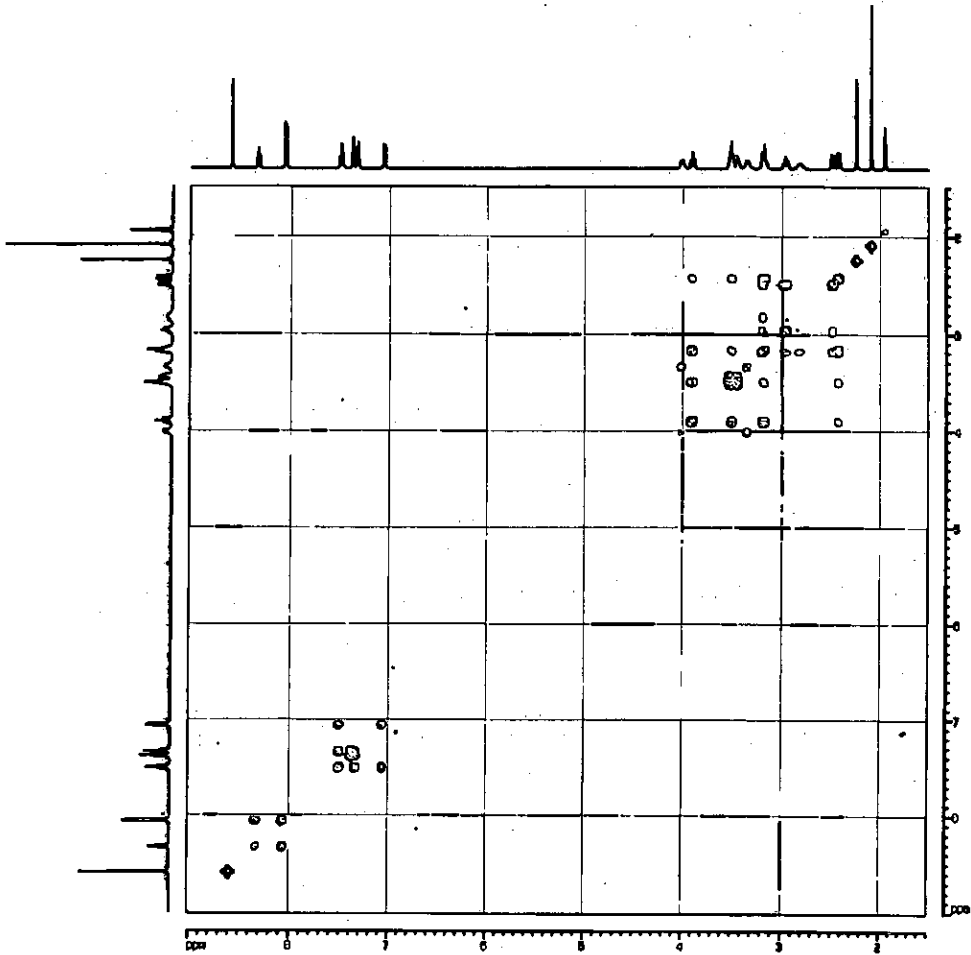
L¹



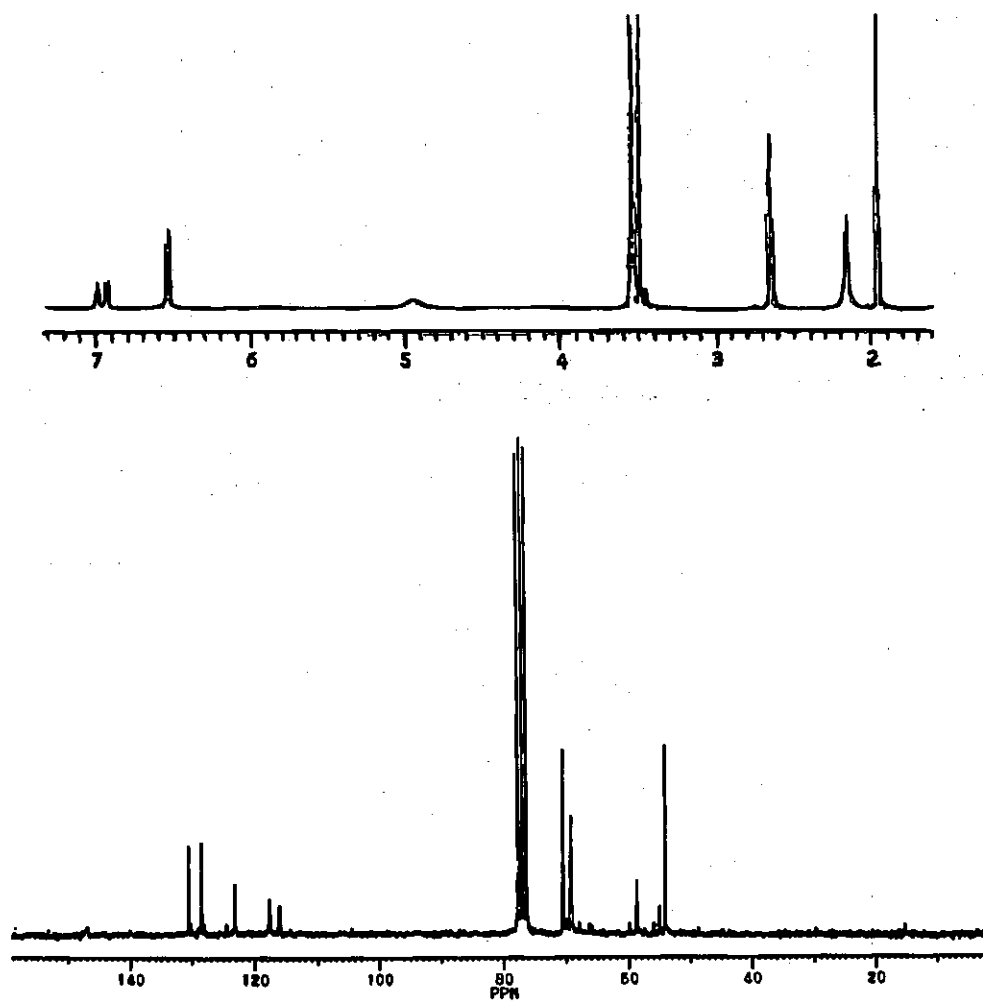
L¹ HMQC

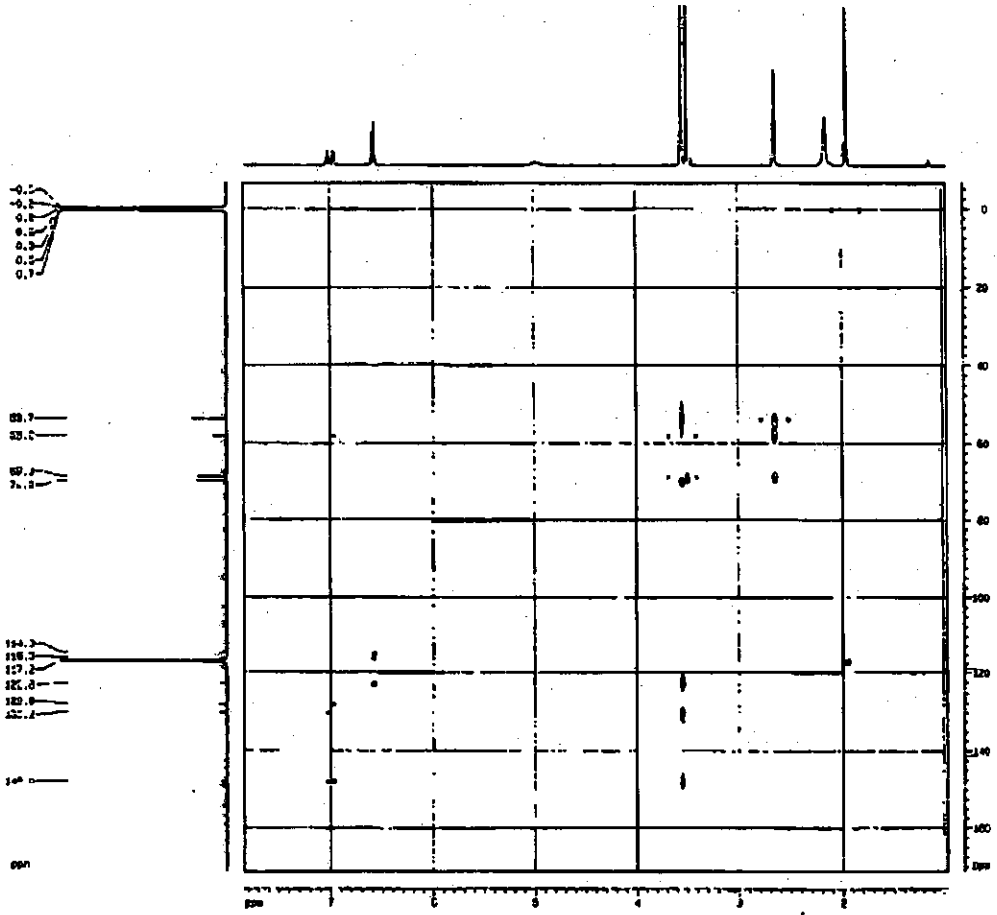


L¹ HMBC

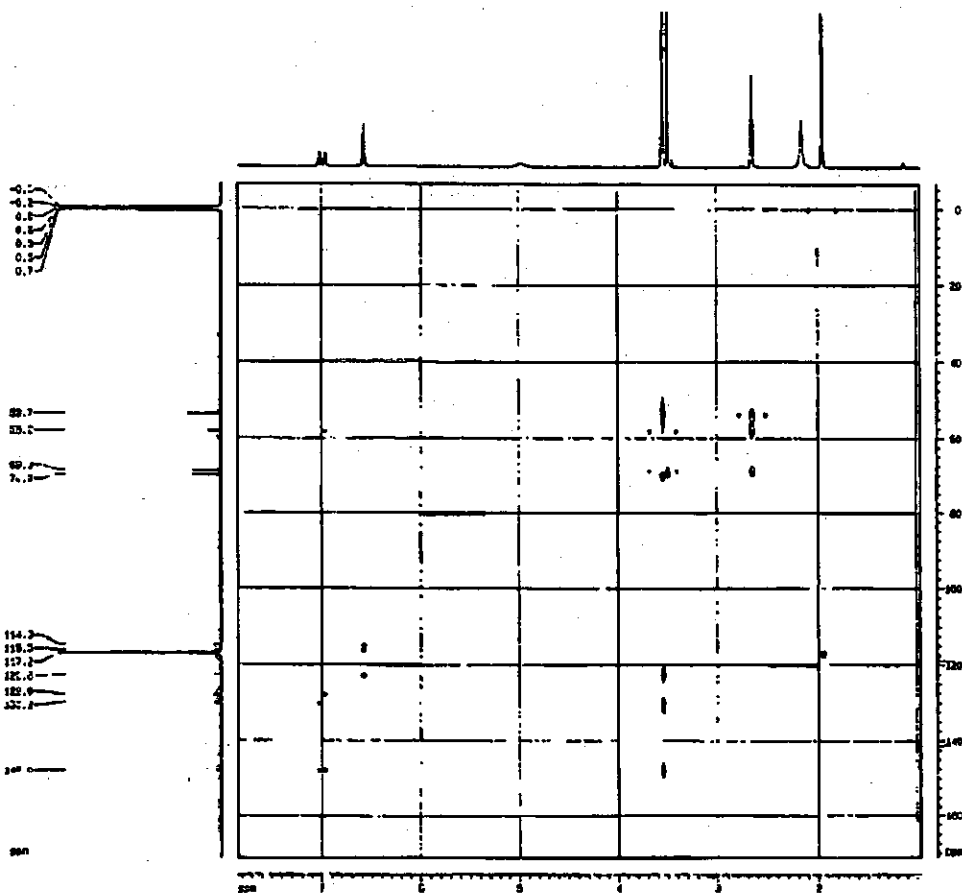


L¹ COSY ¹H-¹H

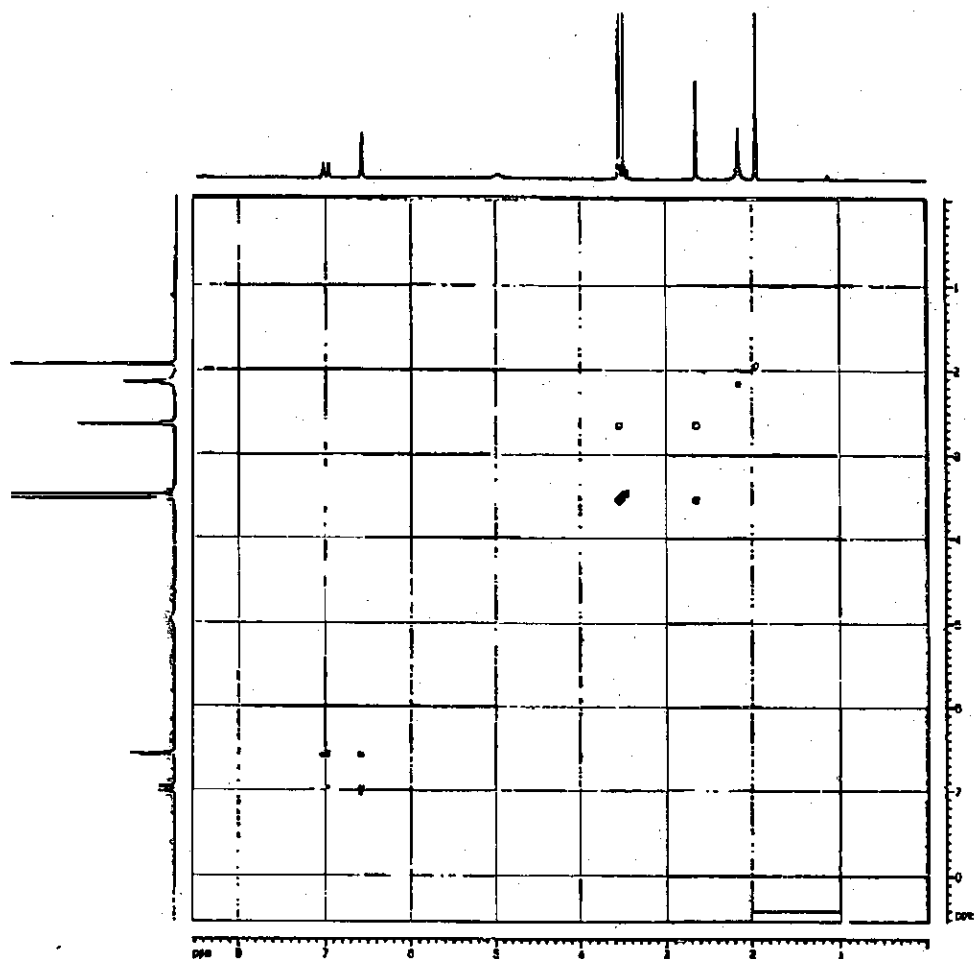




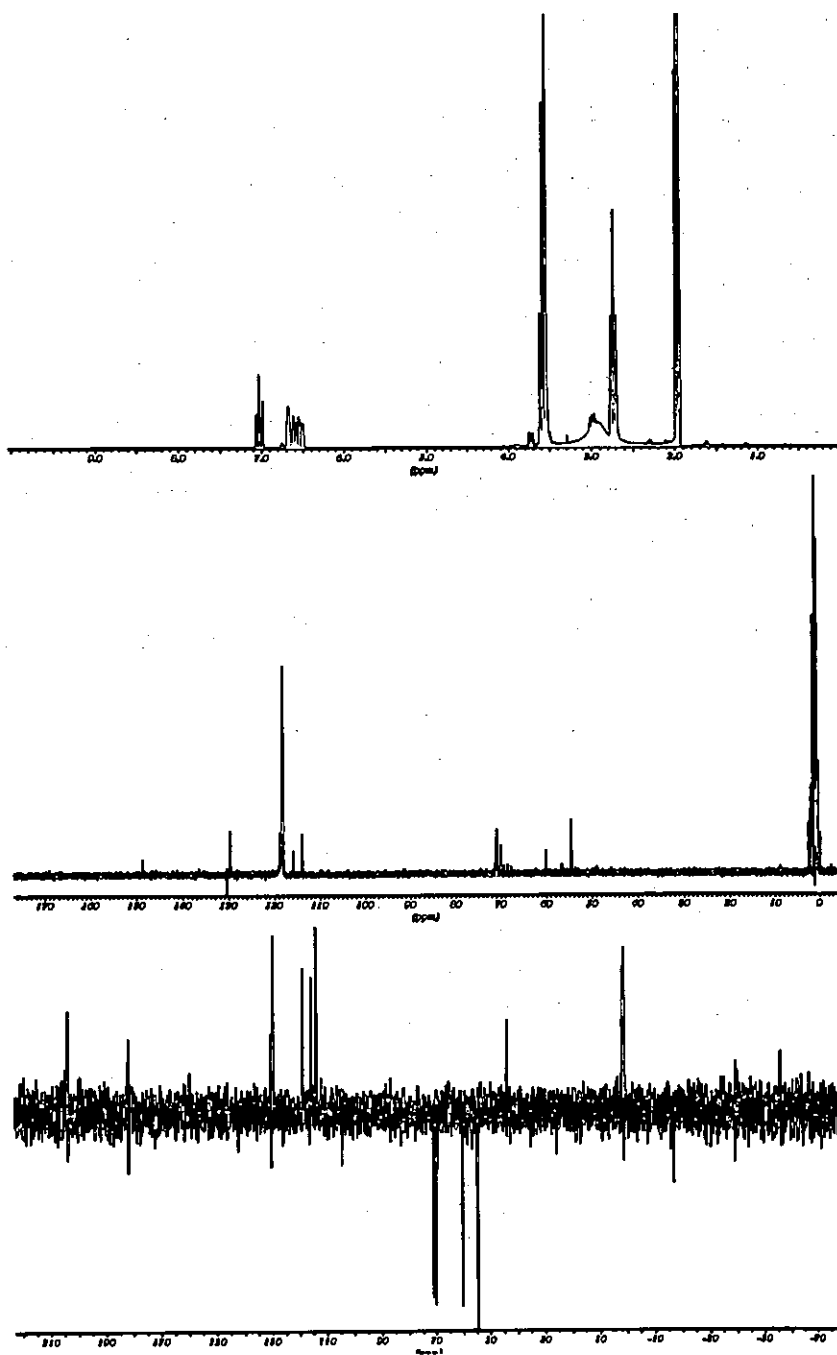
$L^2 \cdot 3H_2O$ HMQC

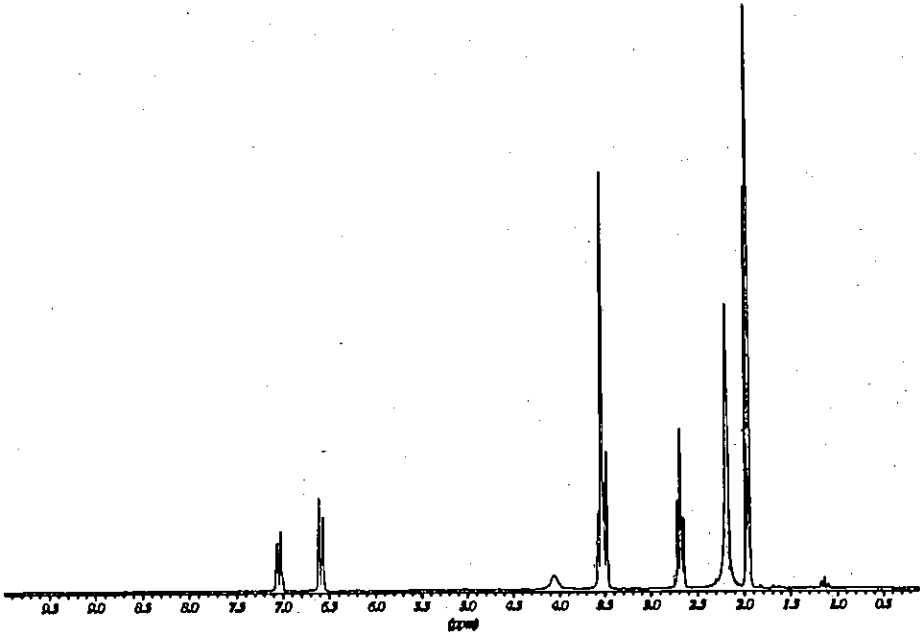


$L^2 \cdot 3H_2O$ HMBC

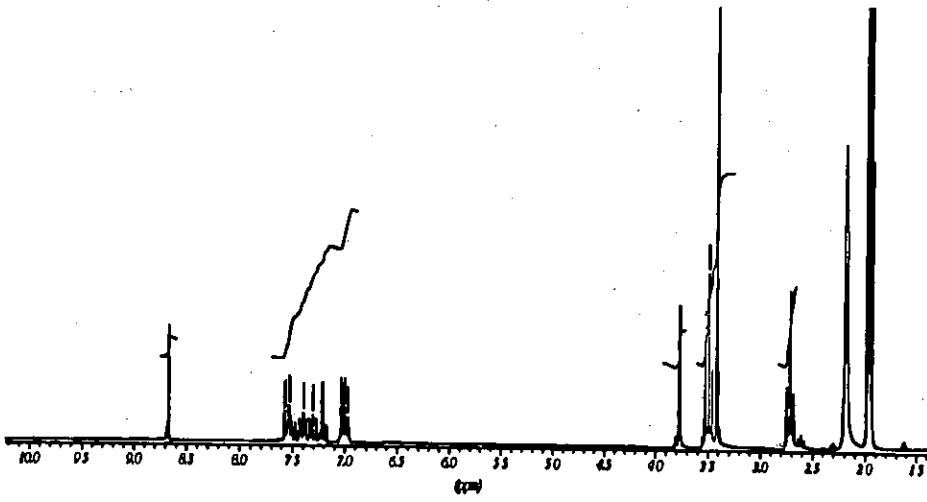


$L^2 \cdot 3H_2O$ COSY $^1H-^1H$



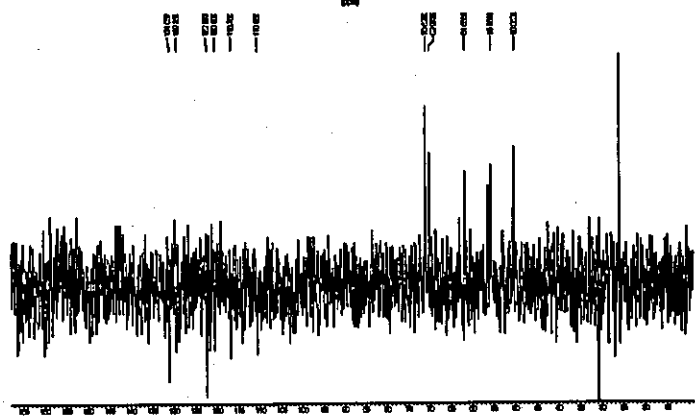
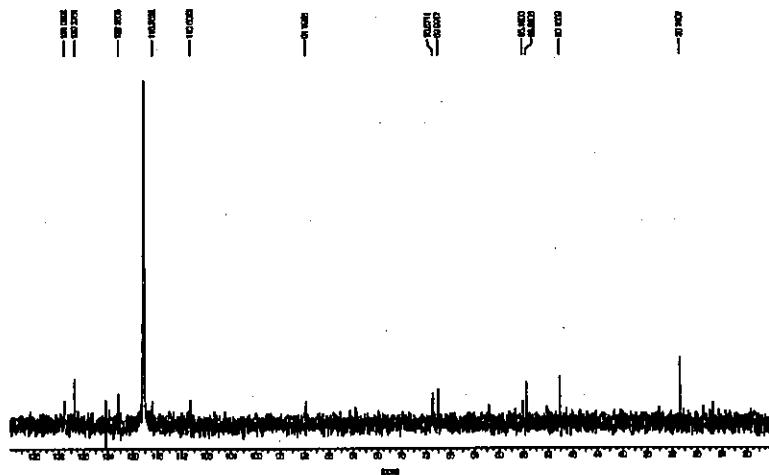
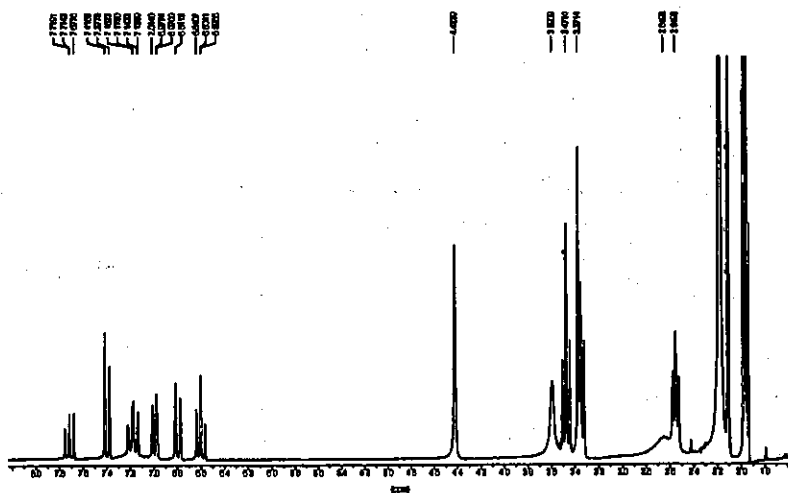


L⁴·H₂O

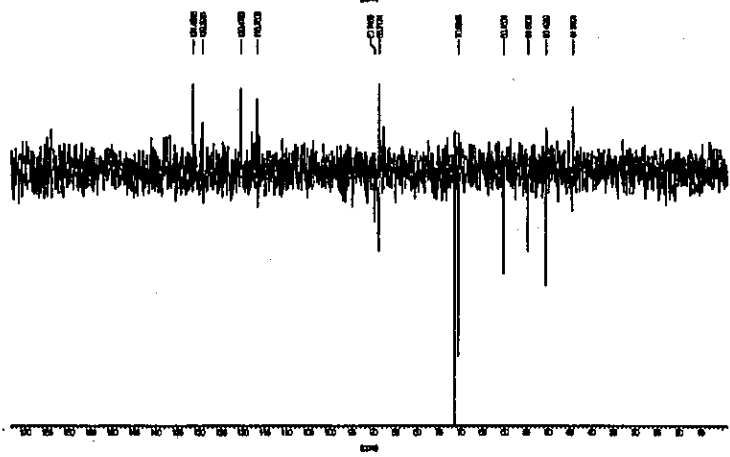
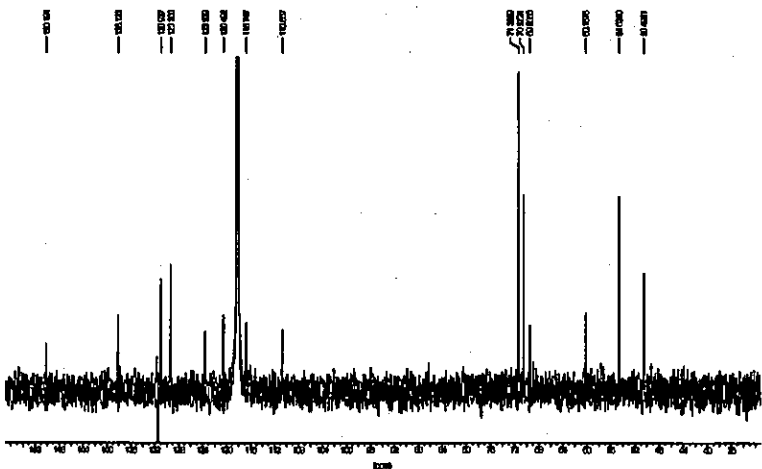
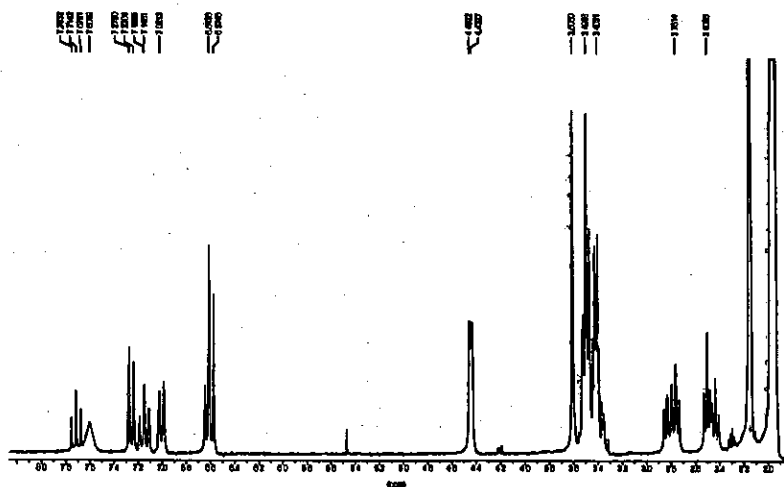


L⁶

Apéndice: Espectros de rnm

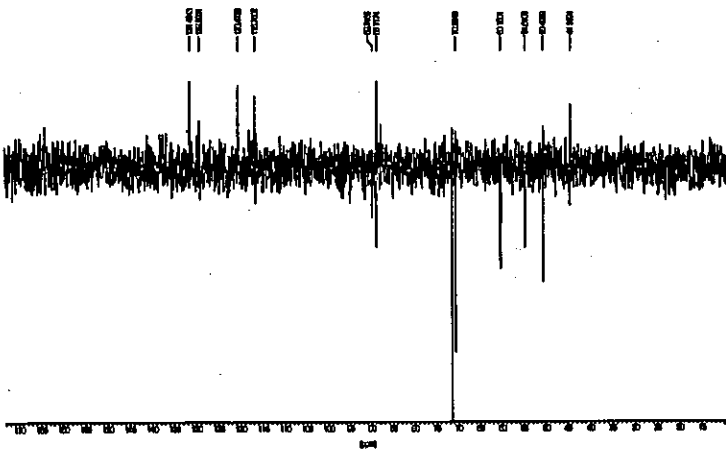
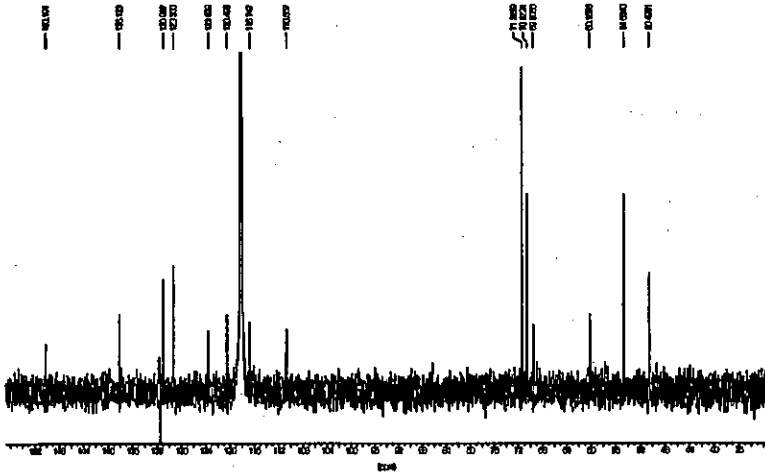
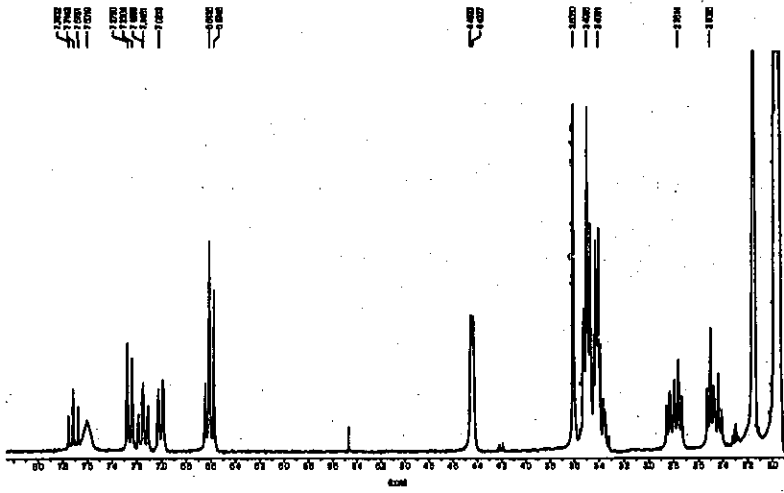


L¹¹

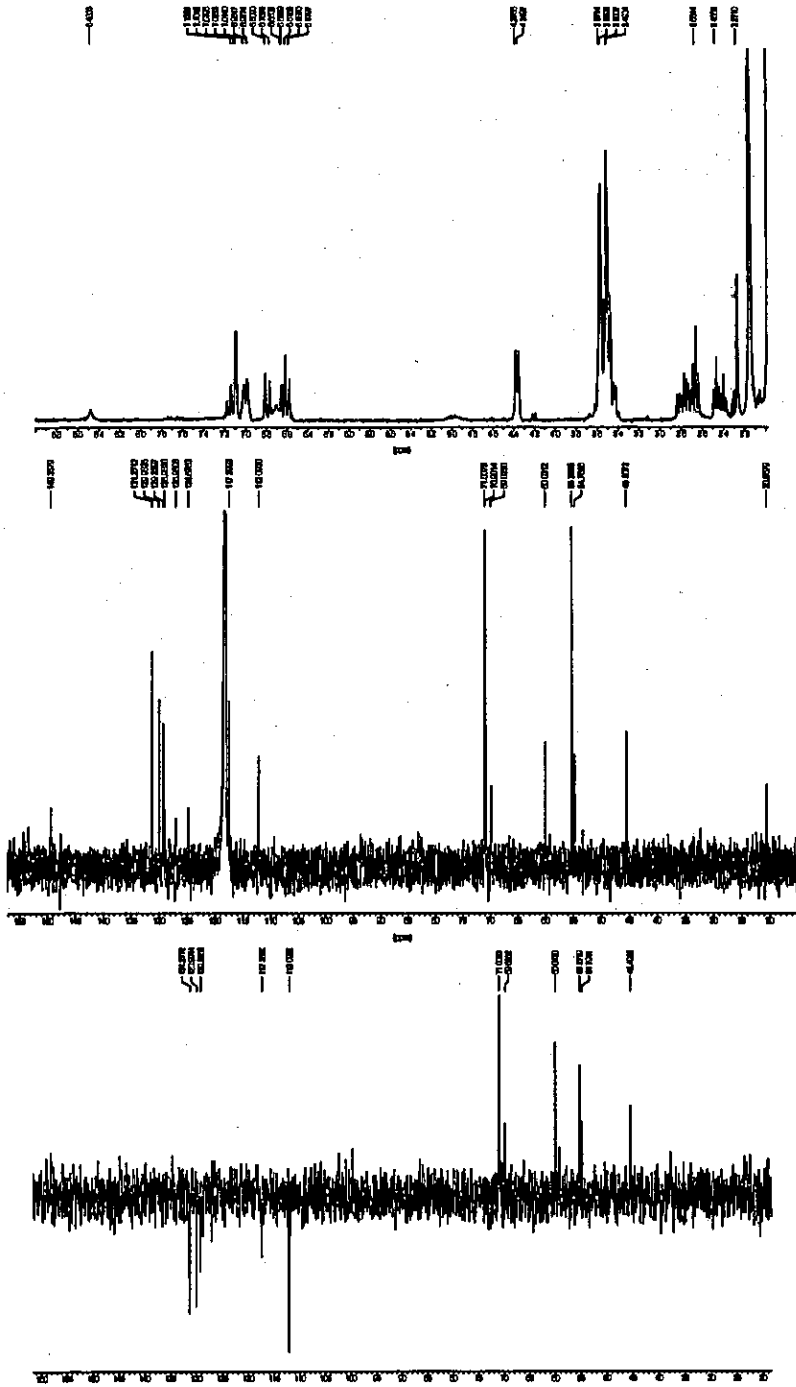


L¹²

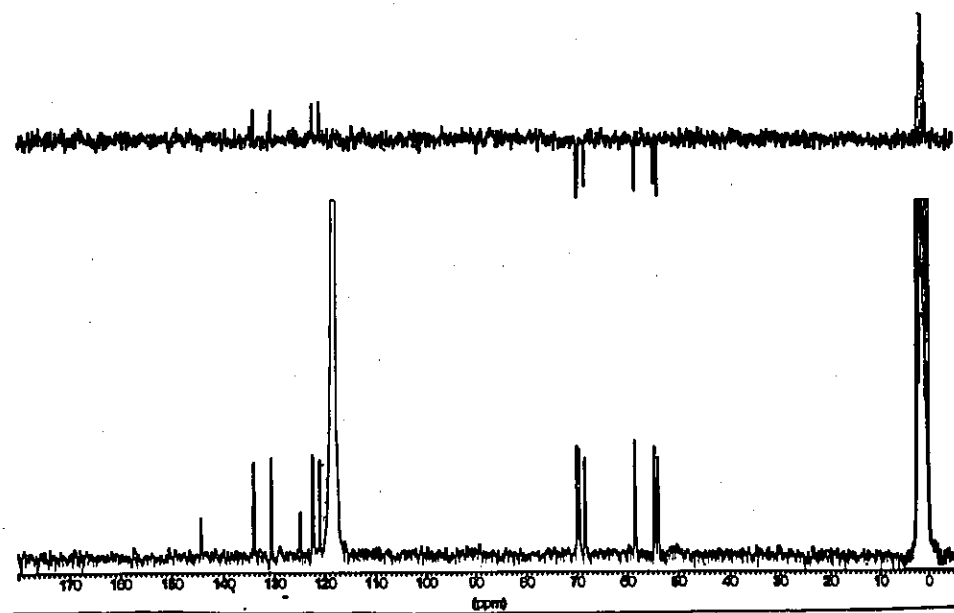
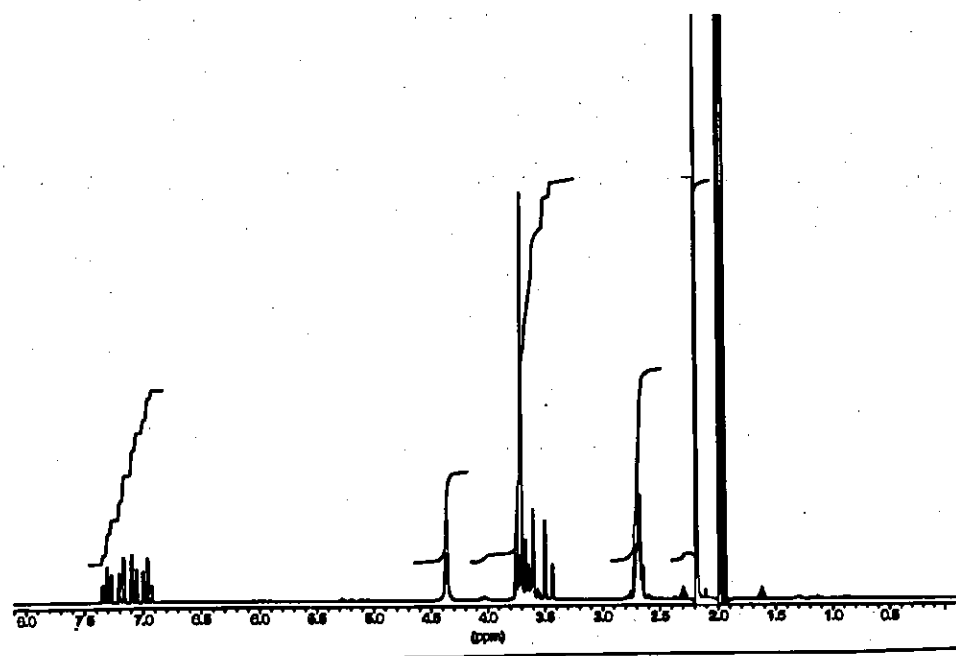
Apéndice: Espectros de rnm



L¹³

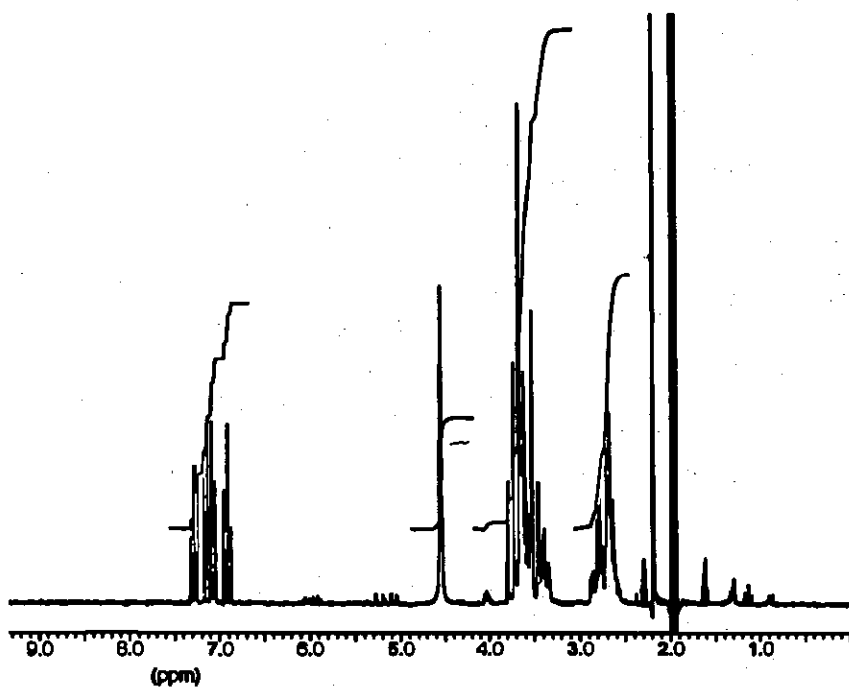


L¹⁴



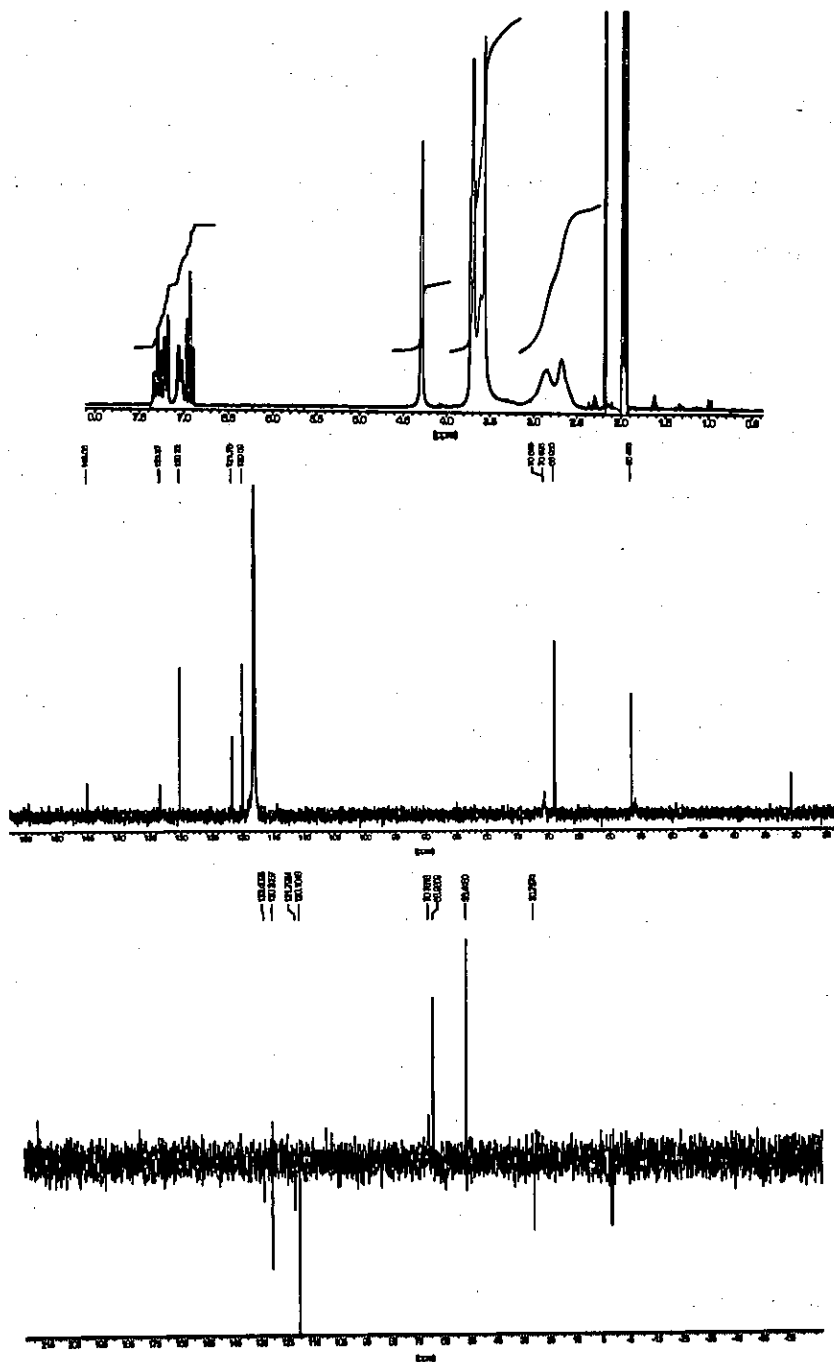
$\text{Ba}(\text{L}^1)(\text{ClO}_4)_2$

[1.1.1]

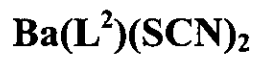
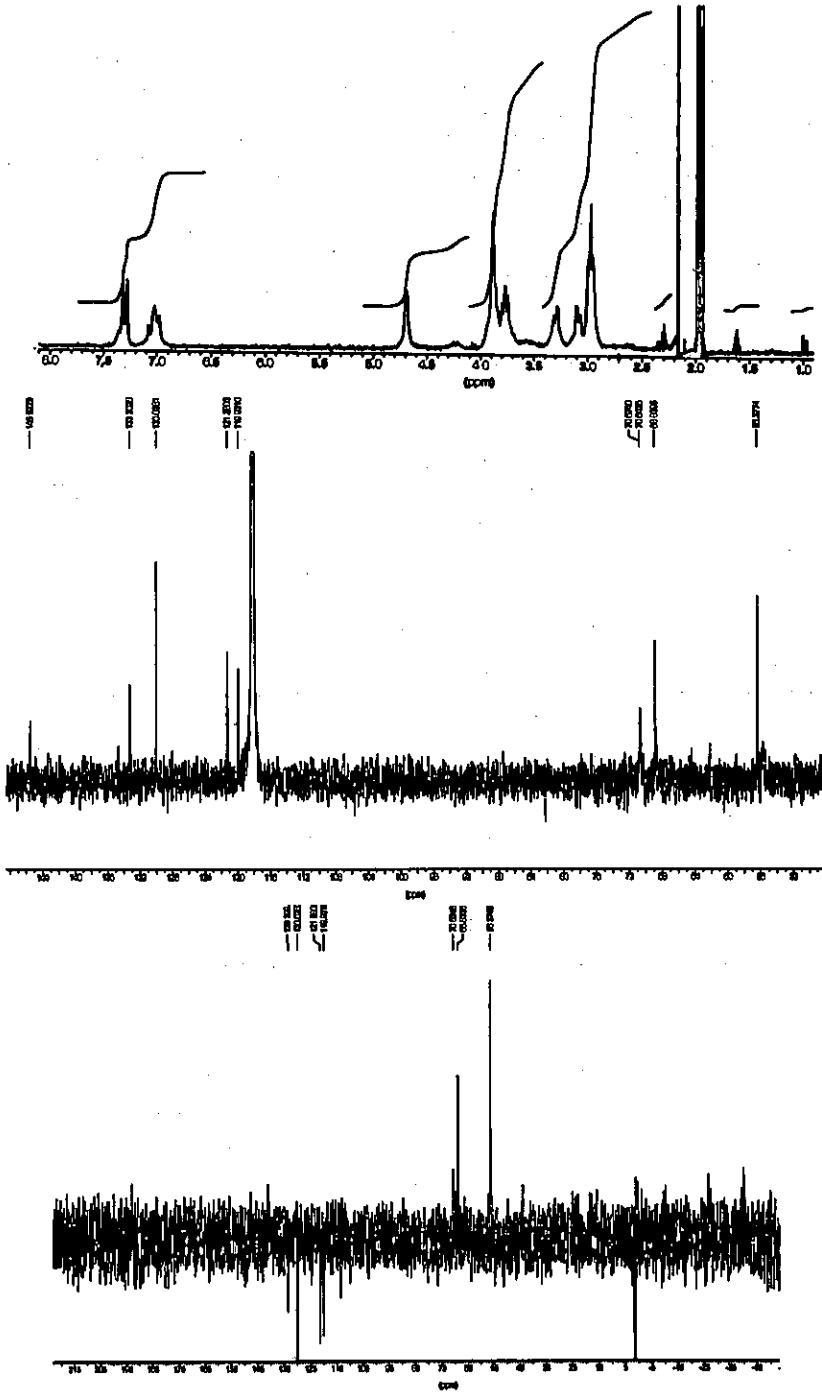


Ba(L¹)(SCN)₂

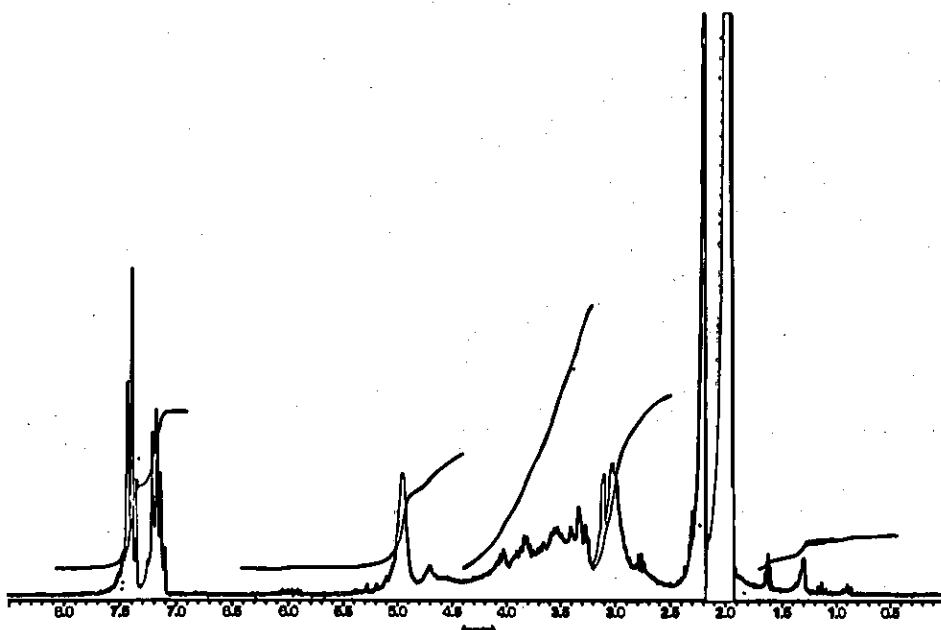
[1.1.2]



$\text{Ba}(\text{L}^2)(\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [2.1.1]

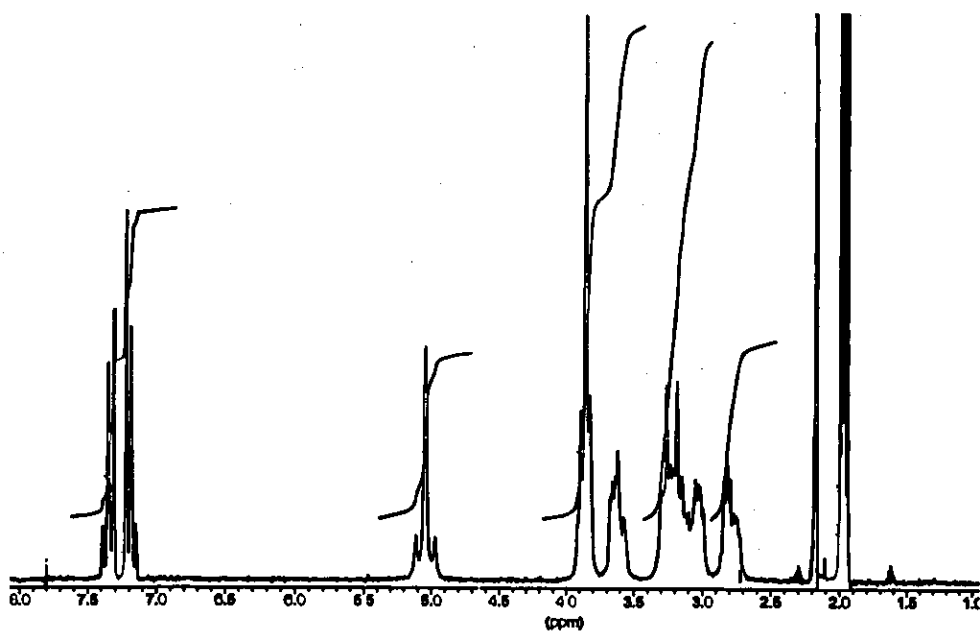


[2.1.2]



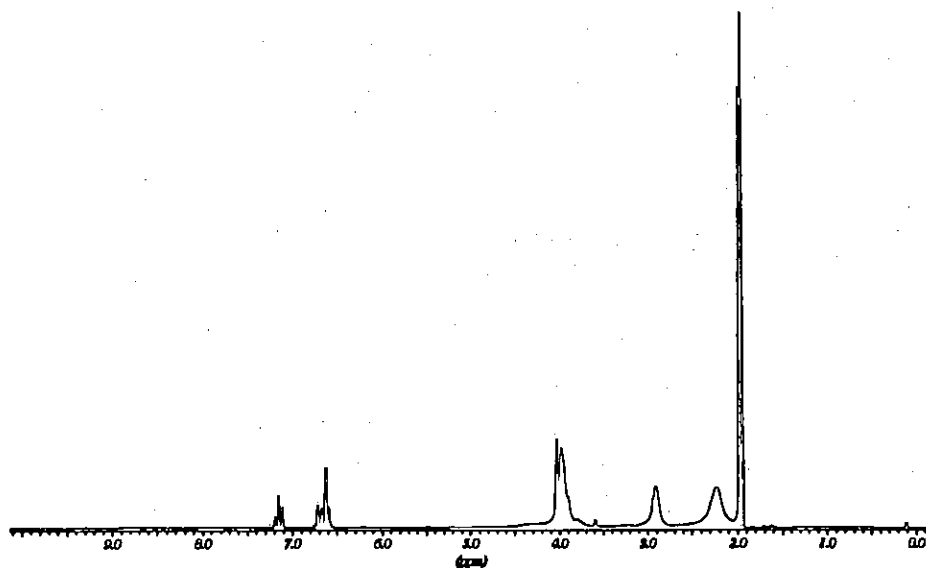
$\text{Cd(L}^1\text{)(ClO}_4\text{)}_2$

[1.2.1]

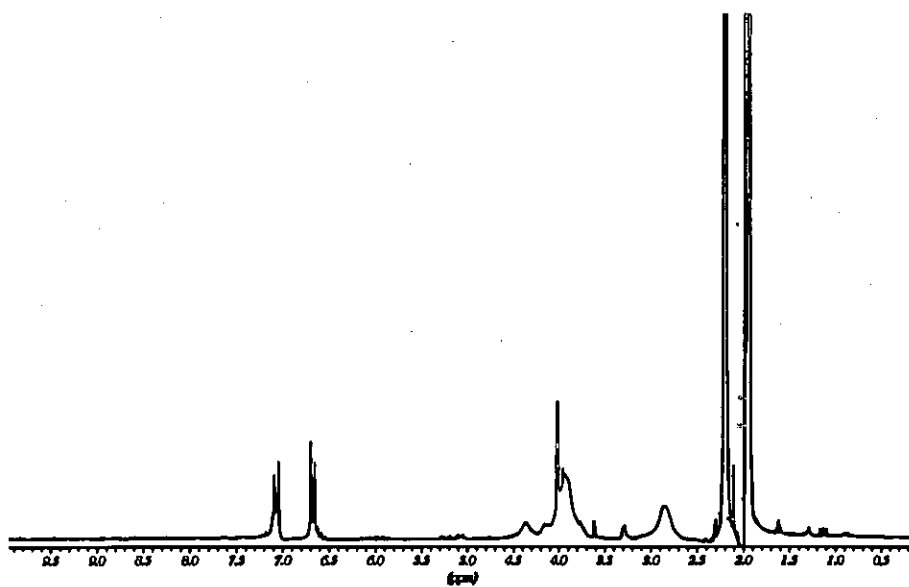


$\text{Cd(L}^2\text{)(ClO}_4\text{)}_2$

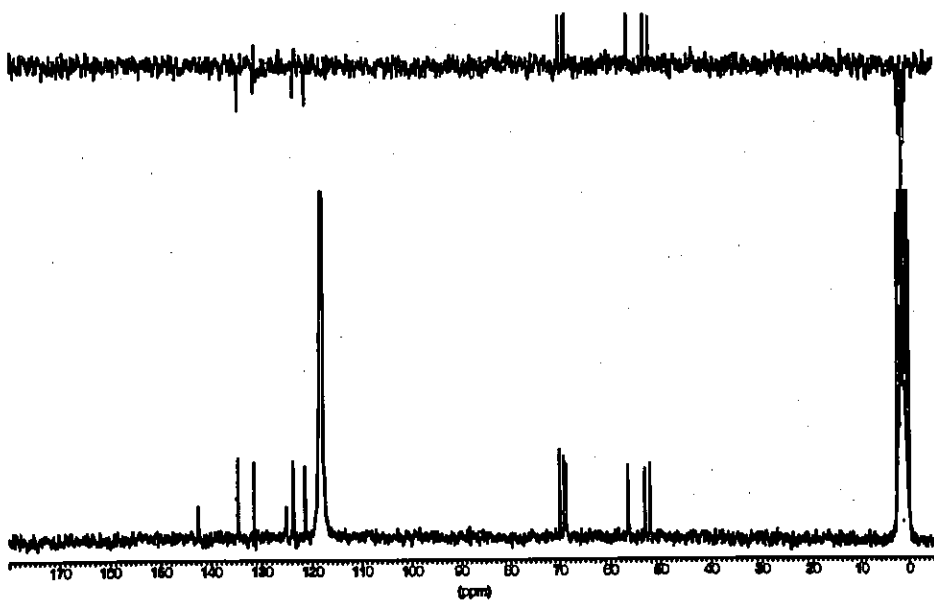
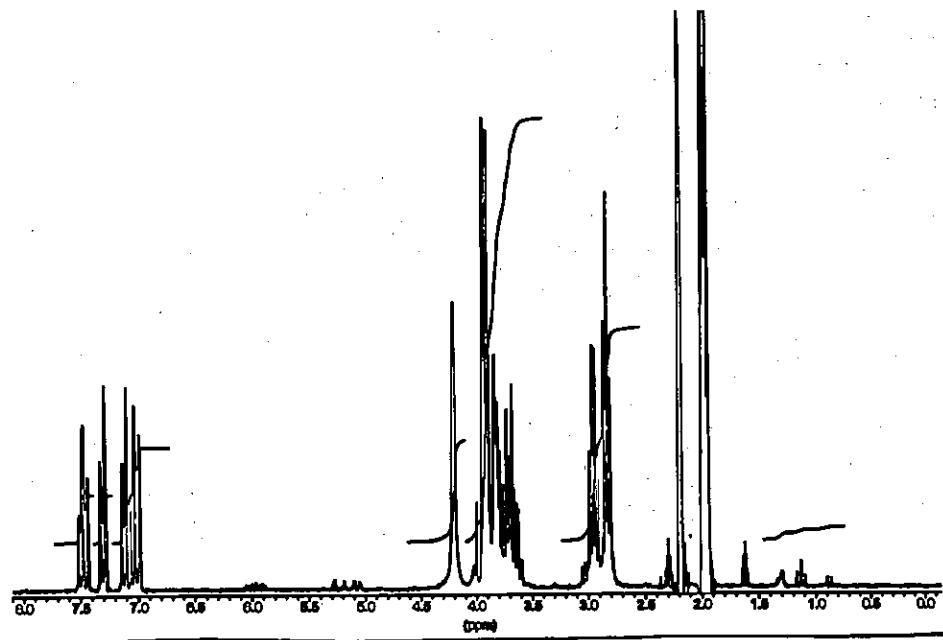
[2.2.1]



$\text{Cd}(\text{L}^3)(\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [3.2.1]

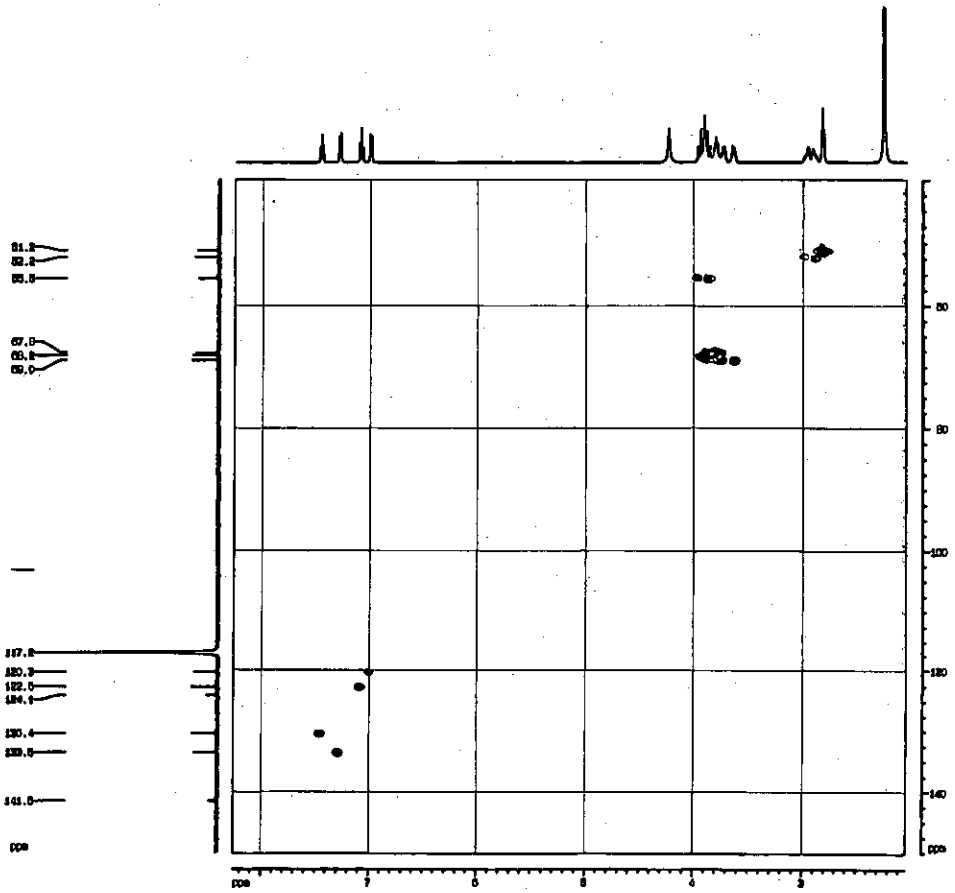


$\text{Cd}(\text{L}^4)(\text{ClO}_4)_2$ [4.2.1]

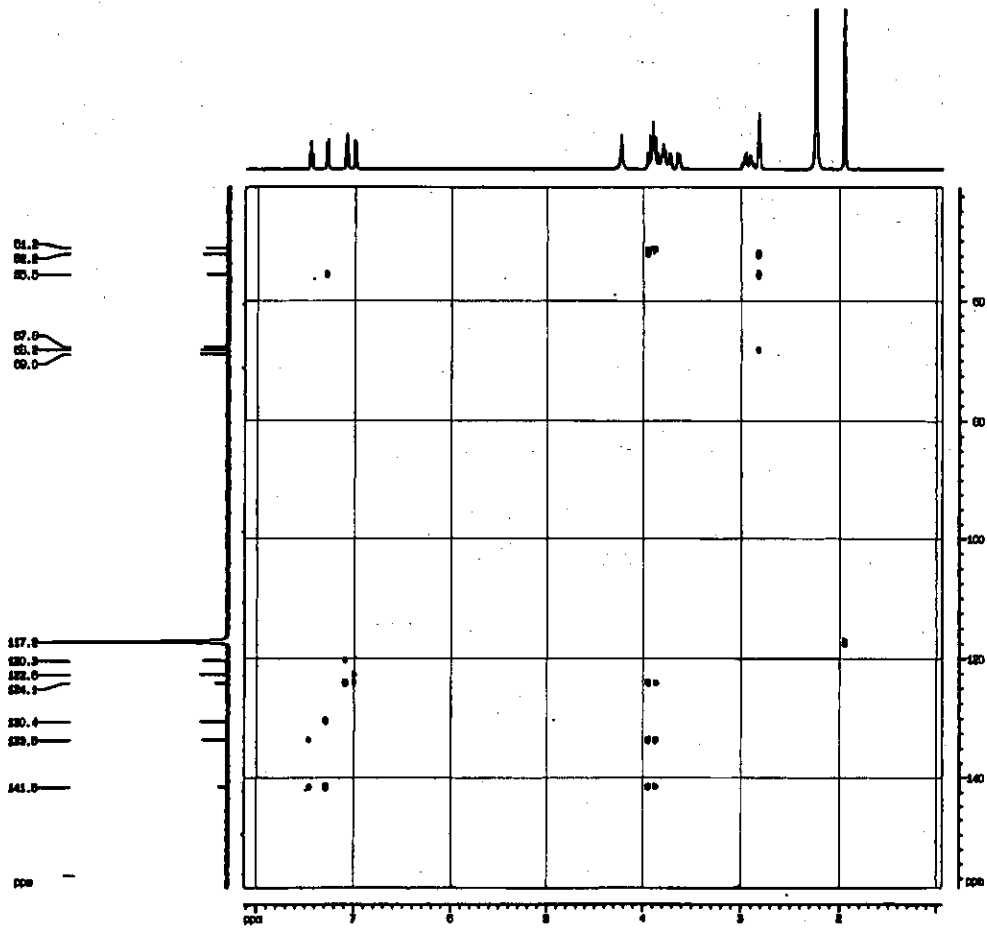


$\text{Pb}(\text{L}^1)(\text{ClO}_4)_2$

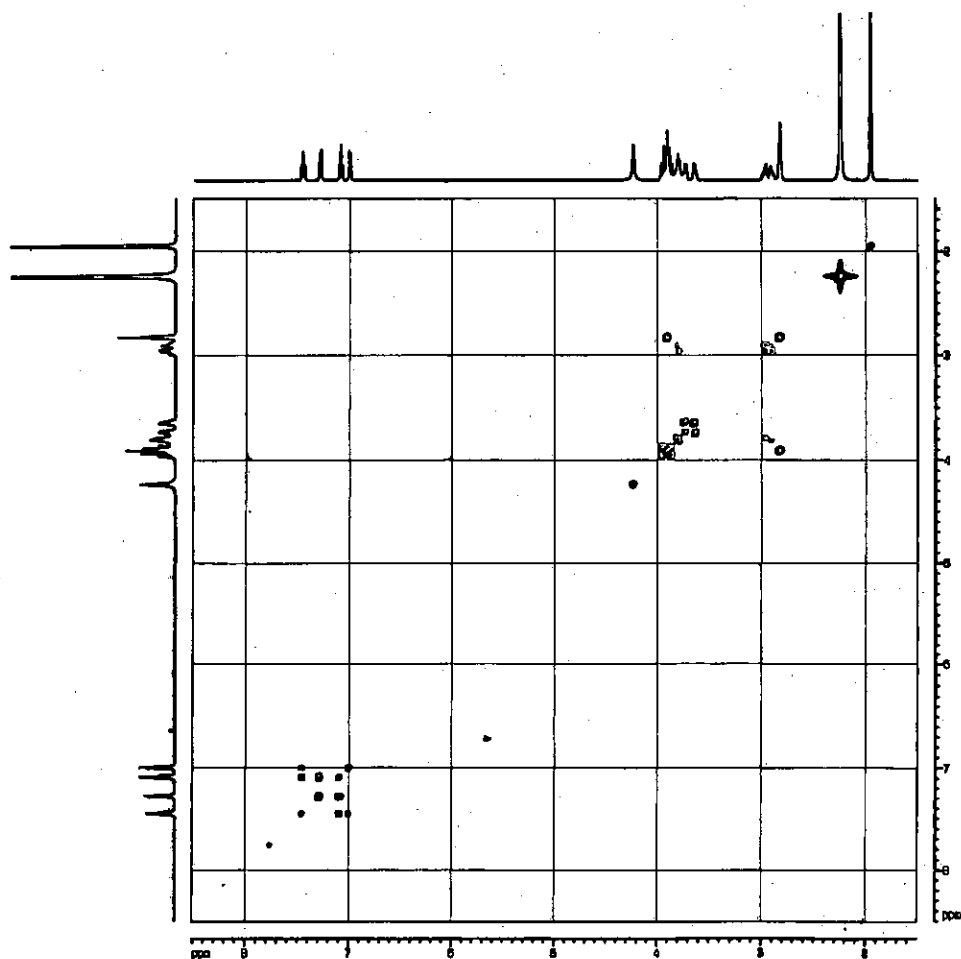
[1.3.1]



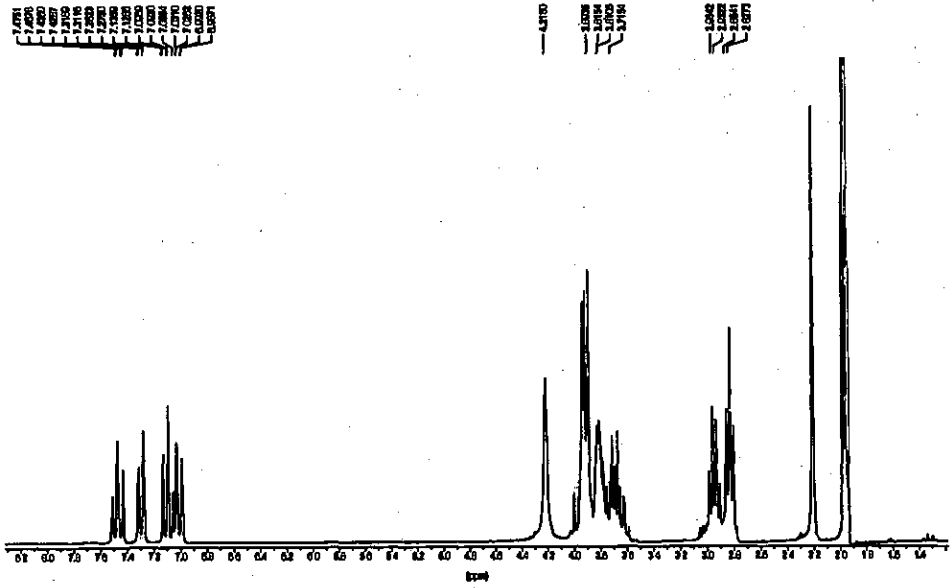
$\text{Pb}(\text{L}^1)(\text{ClO}_4)_2$ [1.3.1] HMQC



$\text{Pb}(\text{L}^1)(\text{ClO}_4)_2$ [1.3.1] HMBC

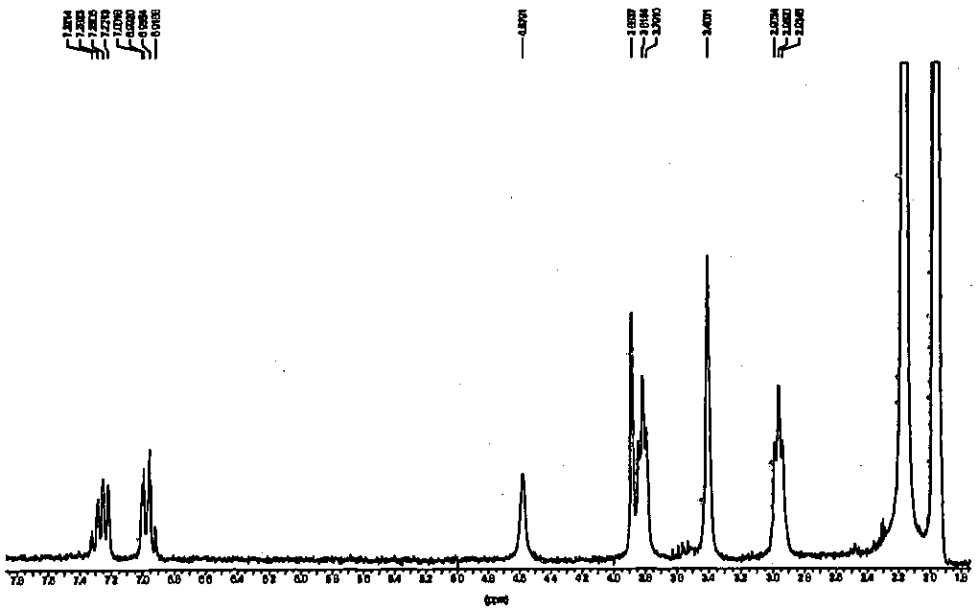


$\text{Pb}(\text{L}^1)(\text{ClO}_4)_2$ [1.3.1] COSY $^1\text{H}-^1\text{H}$



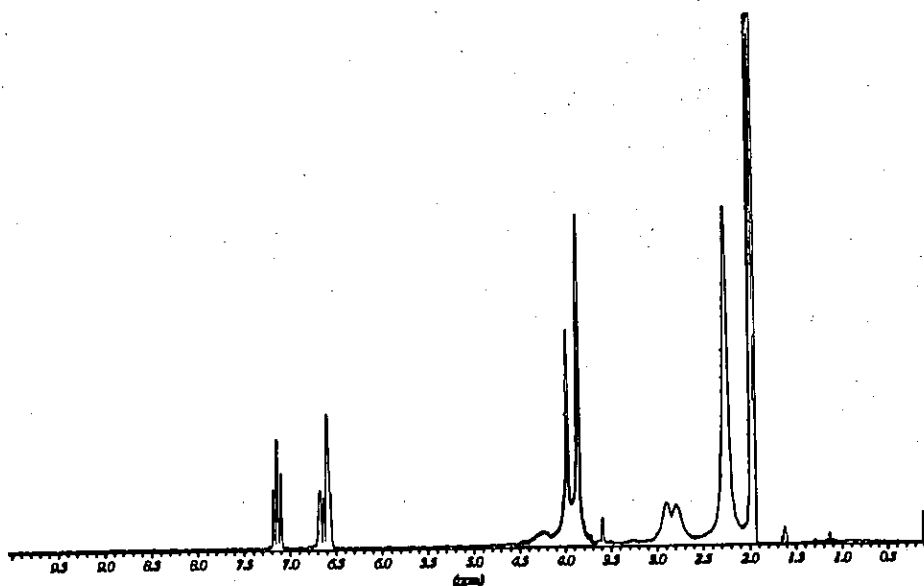
$Pb(L^2)(ClO_4)_2$

[2.3.1]

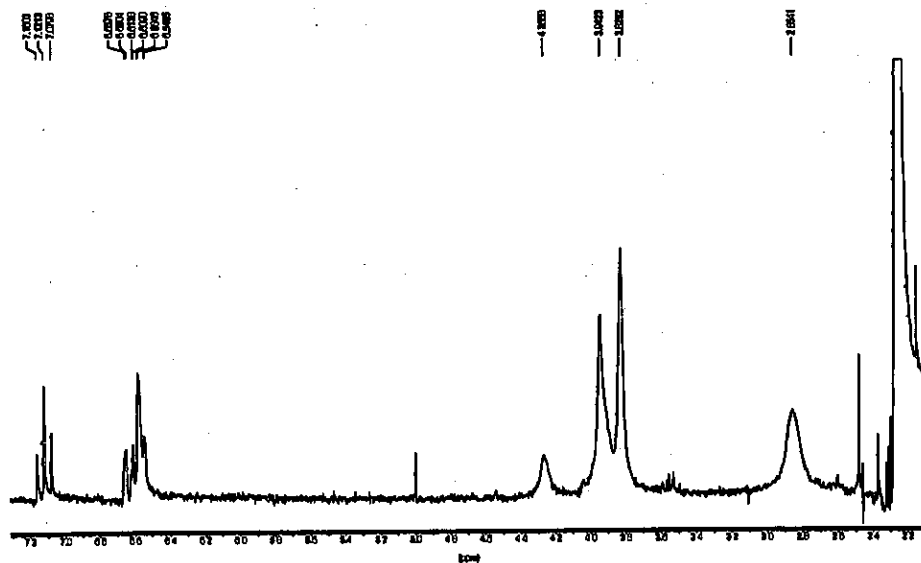


$Pb(L^2)(SCN)_2$

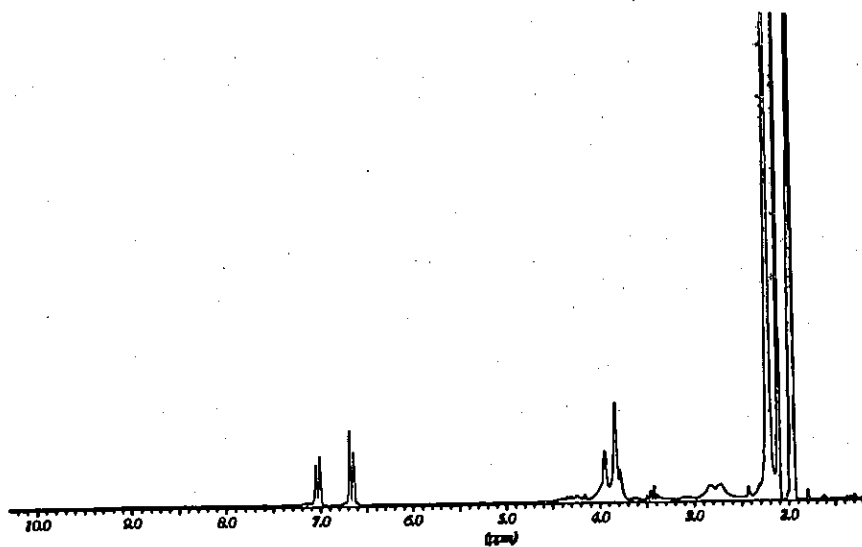
[2.3.2]



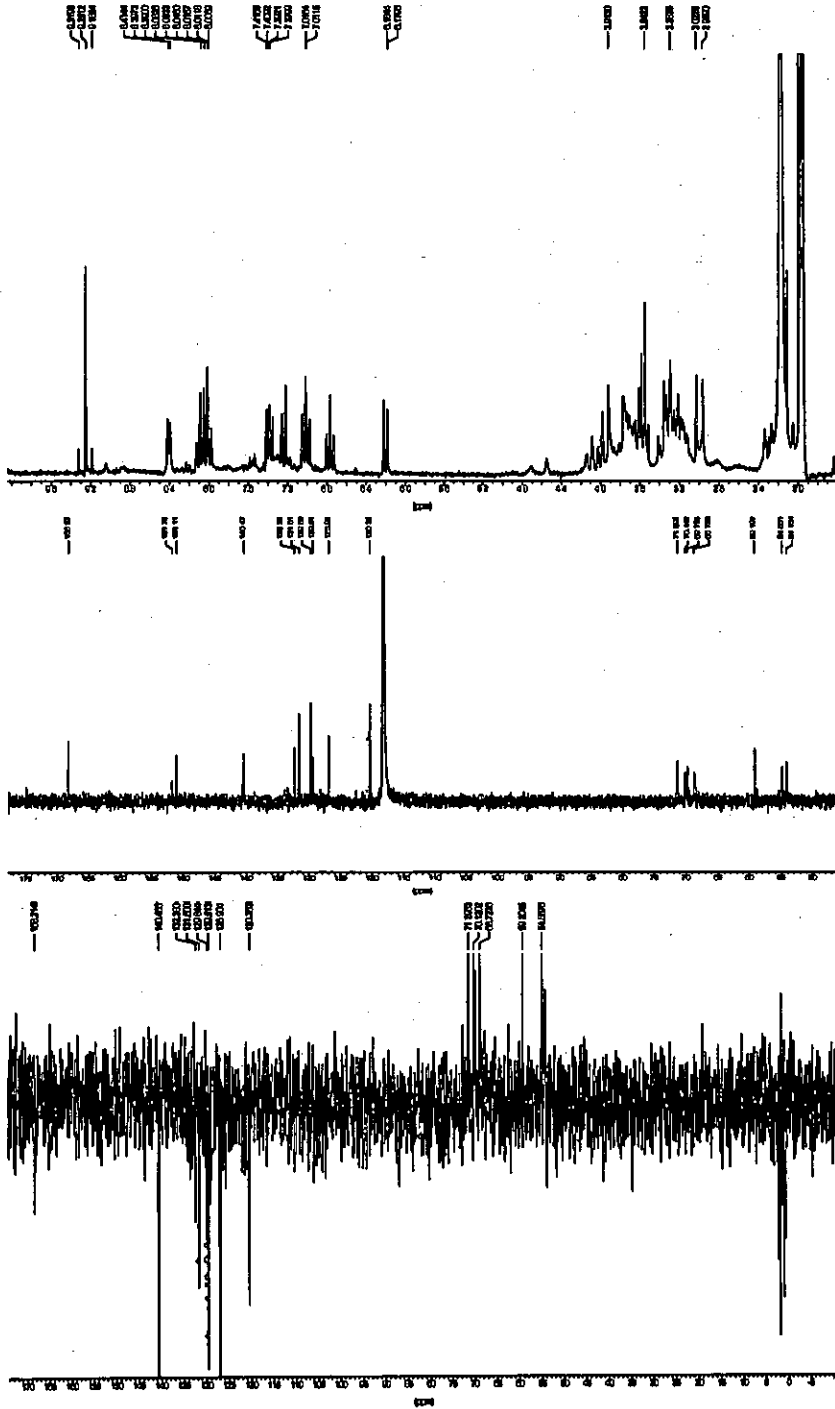
$\text{Pb}(\text{L}^3)(\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{EtOH}$ [3.3.1]



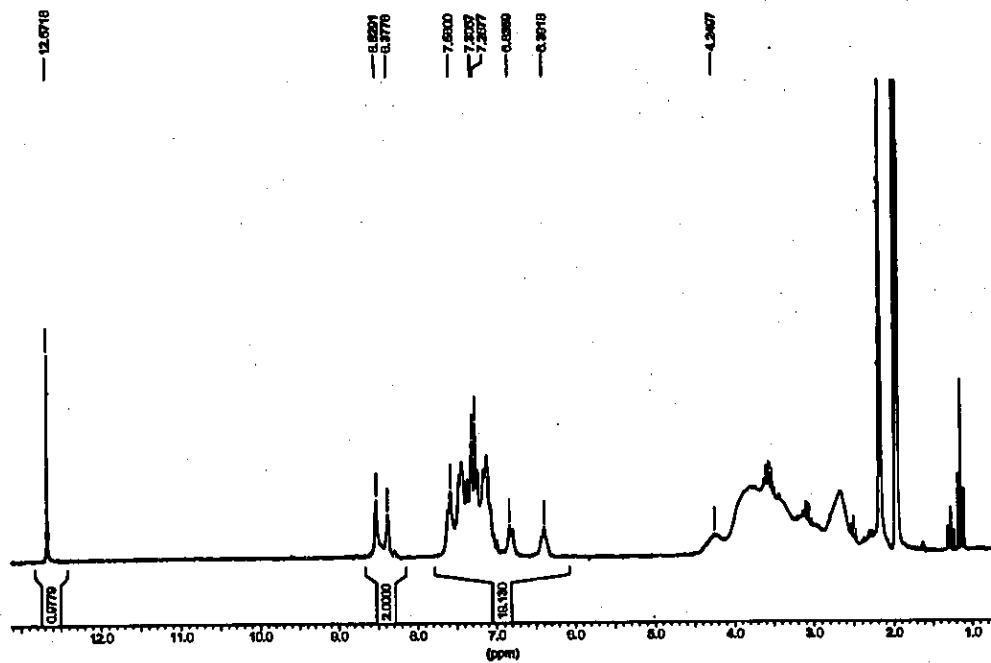
$\text{Pb}(\text{L}^3)(\text{SCN})_2$ [3.3.2]



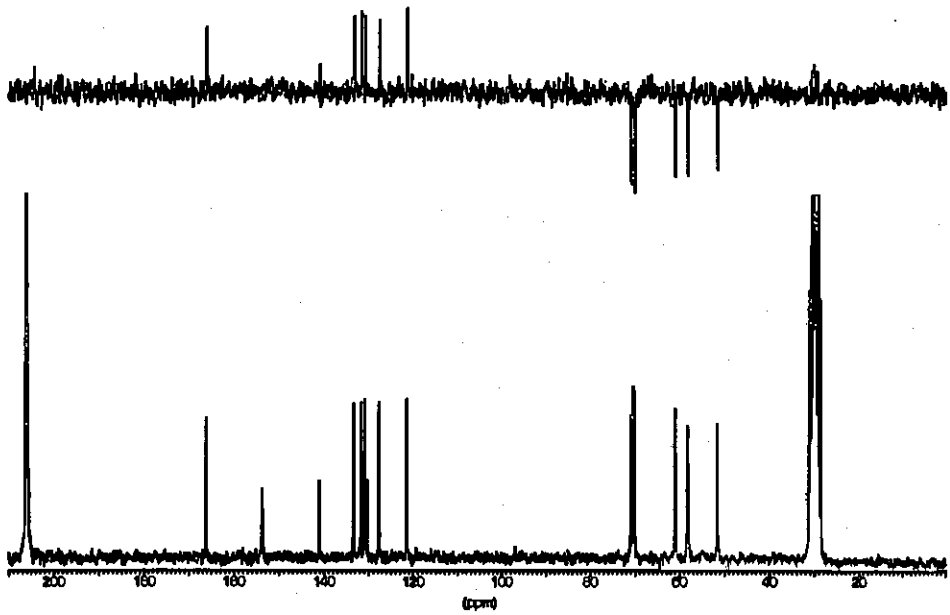
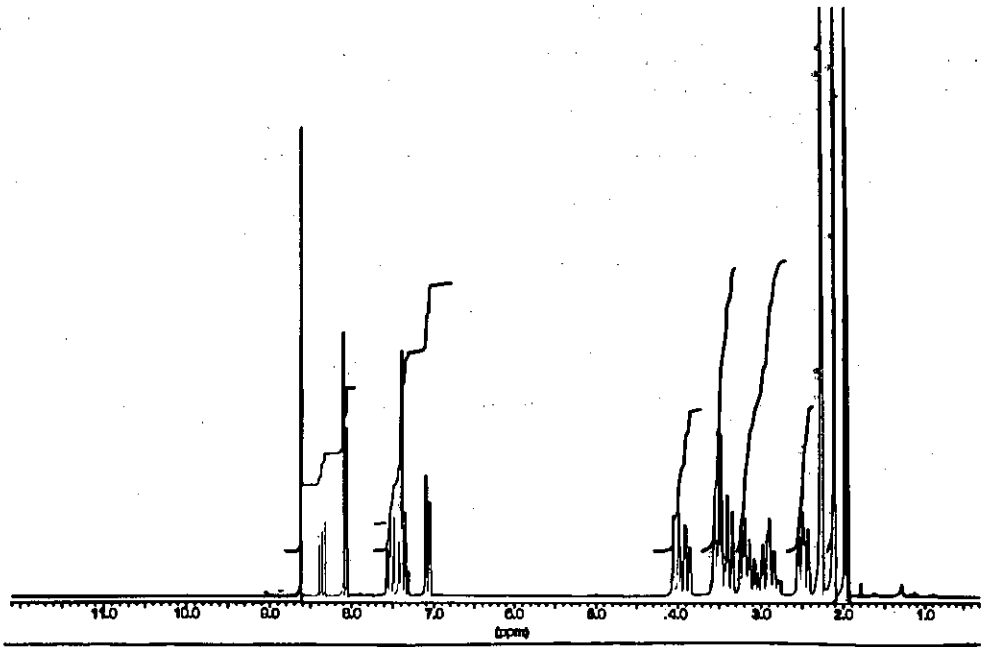
$\text{Pb}(\text{L}^4)(\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [4.3.1]



$\text{Pb(L}^5\text{)(ClO}_4\text{)}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [5.3.1]

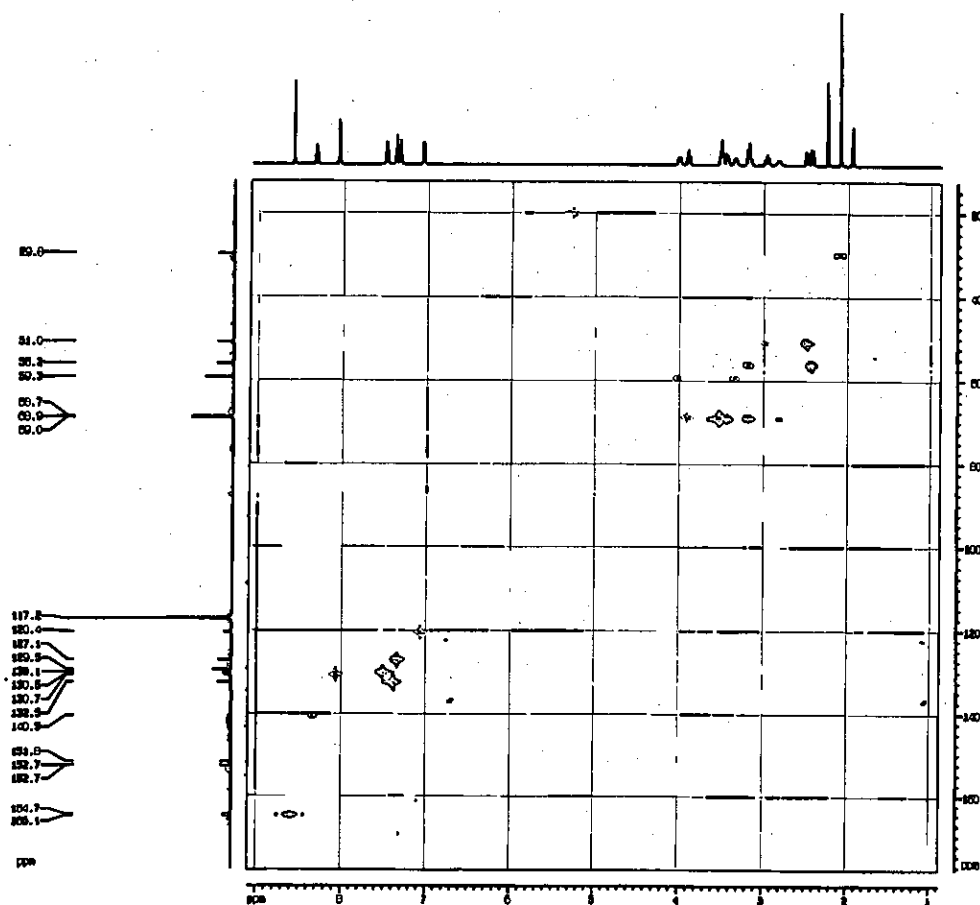


[6.3.2]

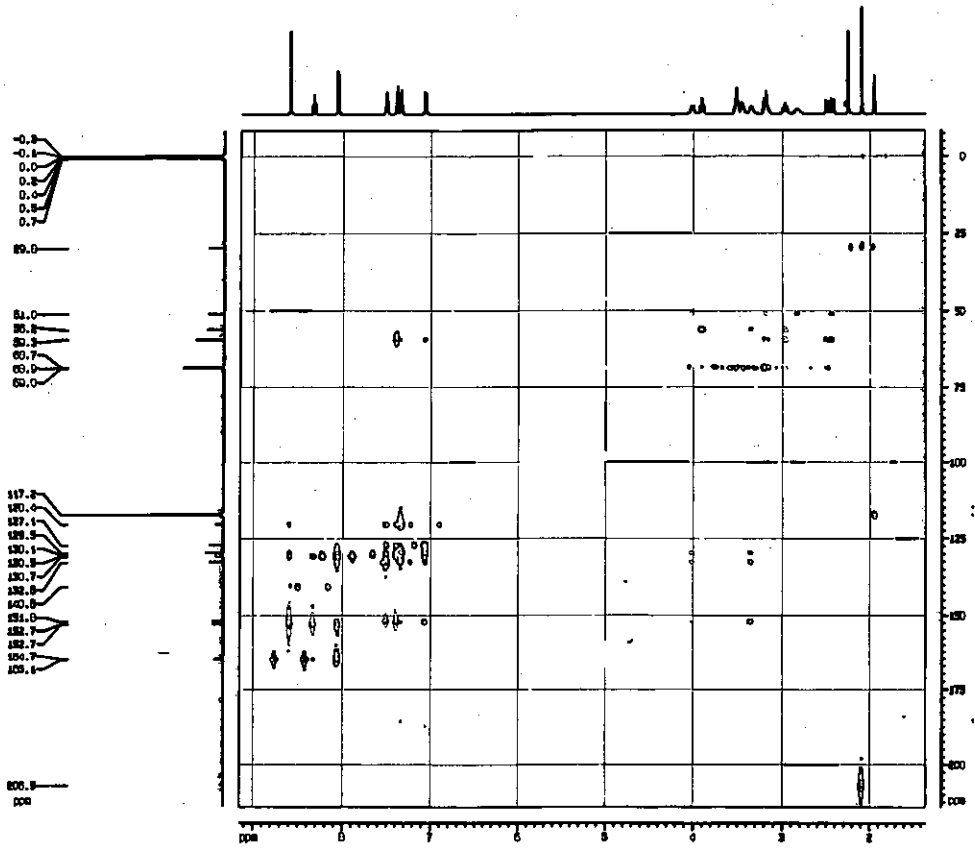


$\text{Ba}(\text{L}^7)(\text{ClO}_4)_2$

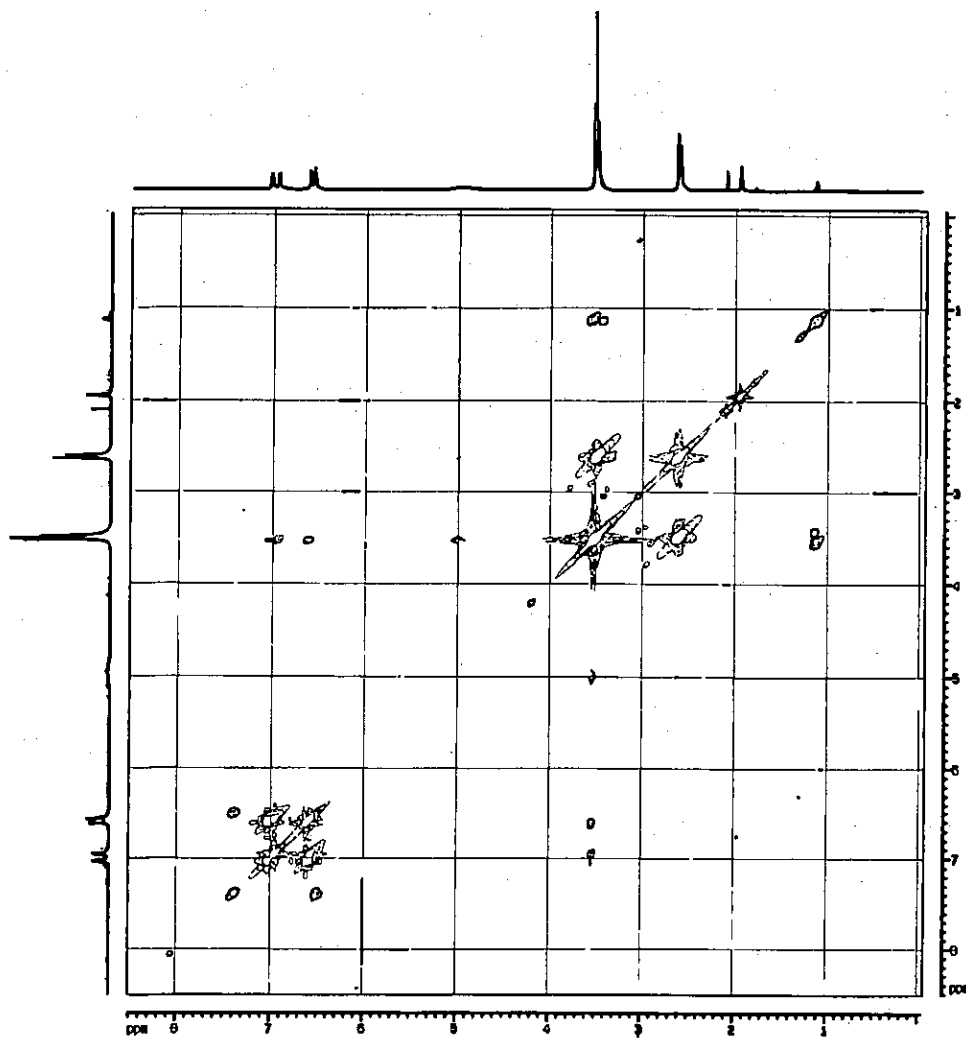
[7.1.1]



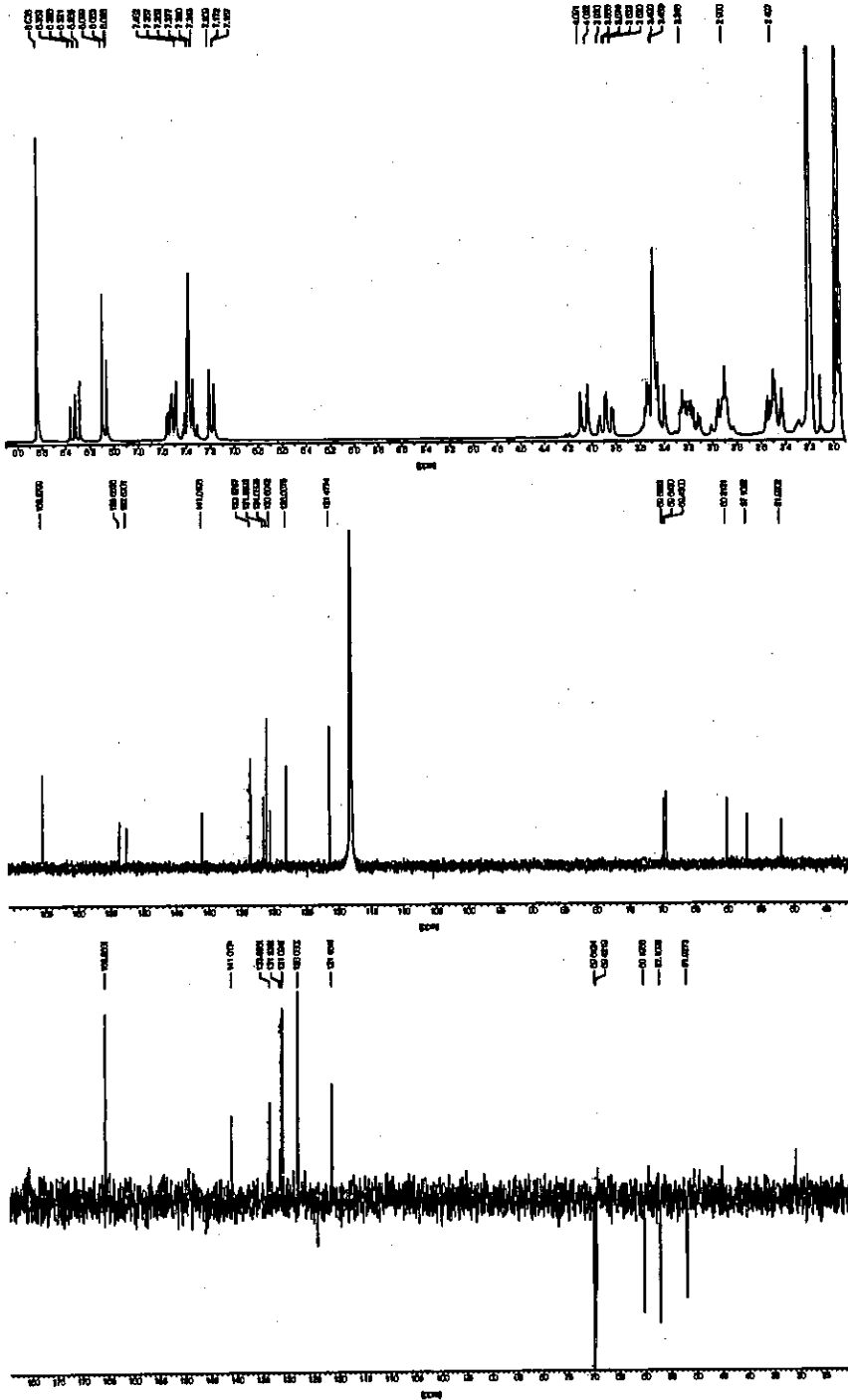
$\text{Ba}(\text{L}^7)(\text{ClO}_4)_2$ [7.1.1] HMQC



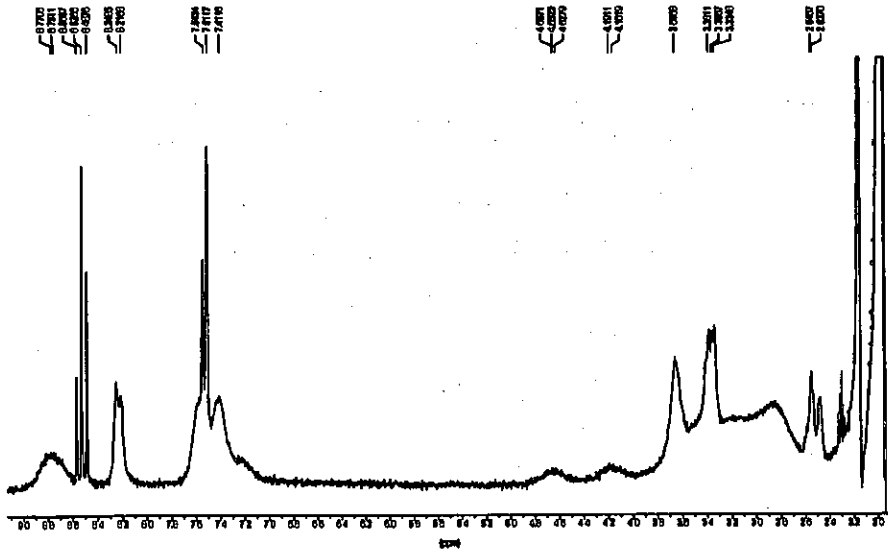
Ba(L⁷)(ClO₄)₂ [7.1.1] HMBC



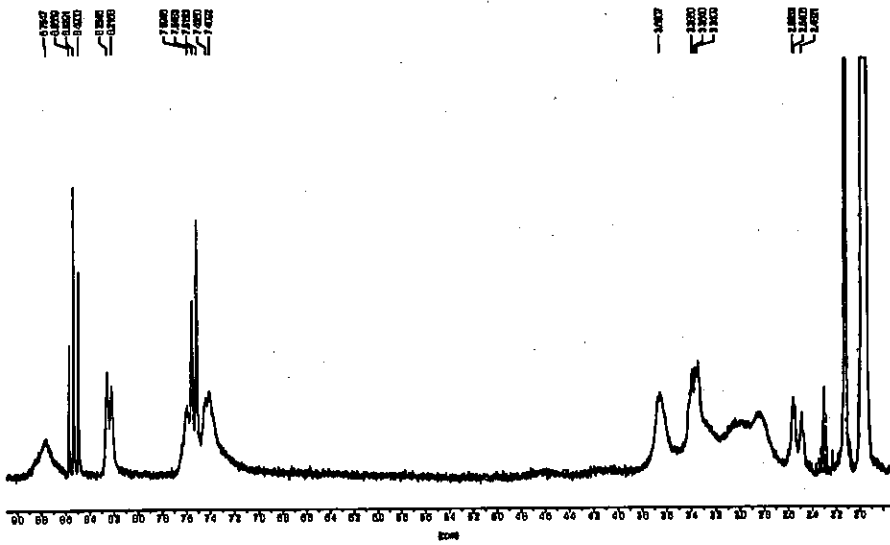
$\text{Ba}(\text{L}^7)(\text{ClO}_4)_2$ [7.1.1] COSY $^1\text{H}-^1\text{H}$



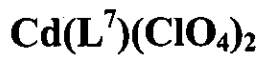
$\text{Ba(L}^7\text{)(SCN)}_2$ [7.1.2]



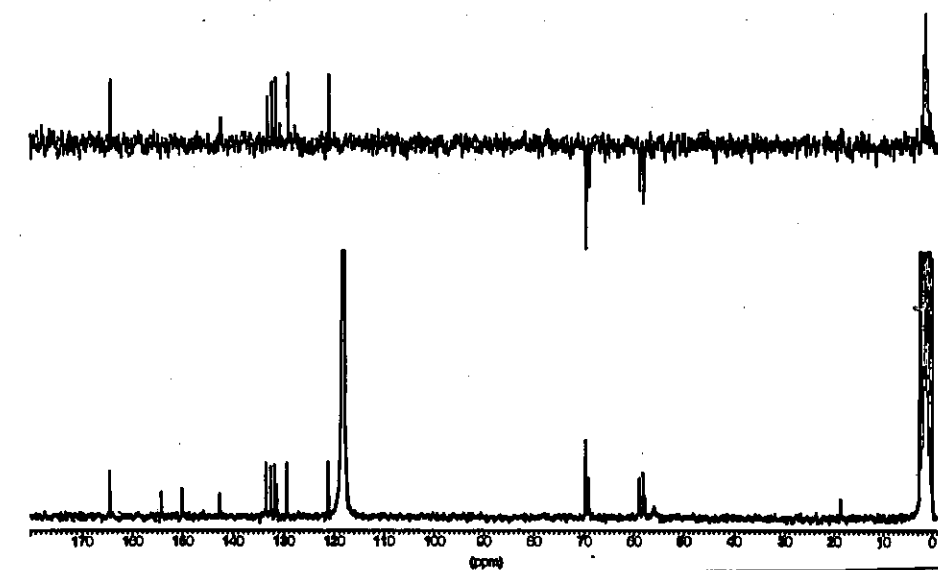
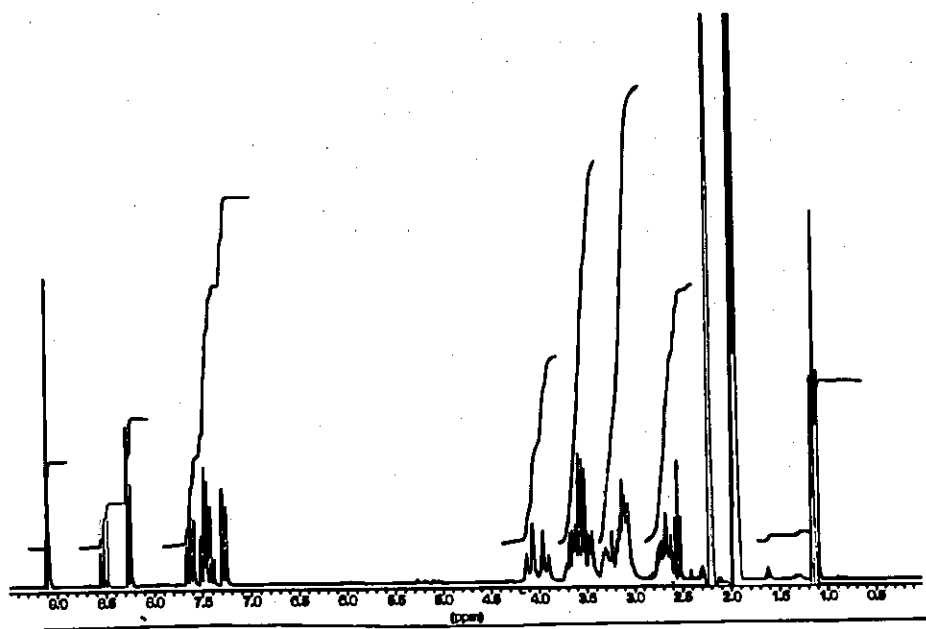
298 K



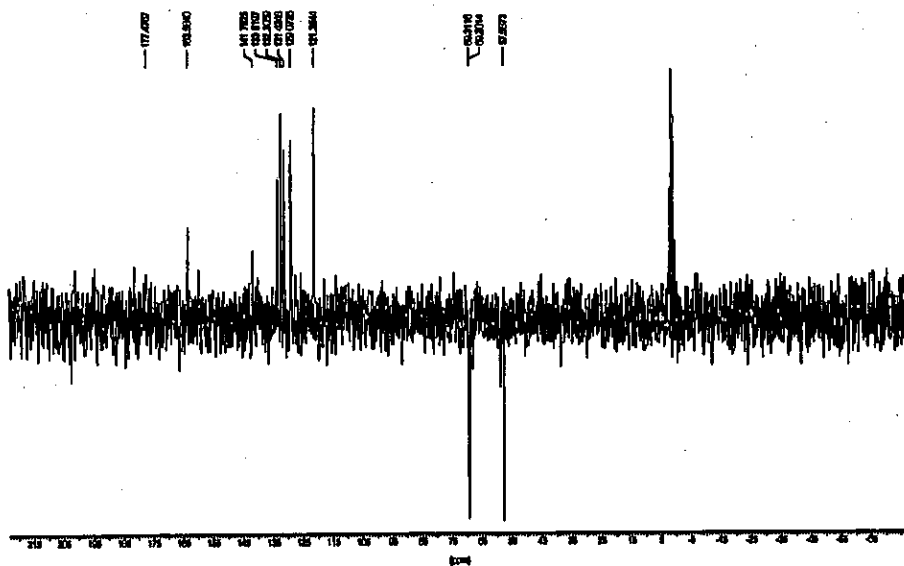
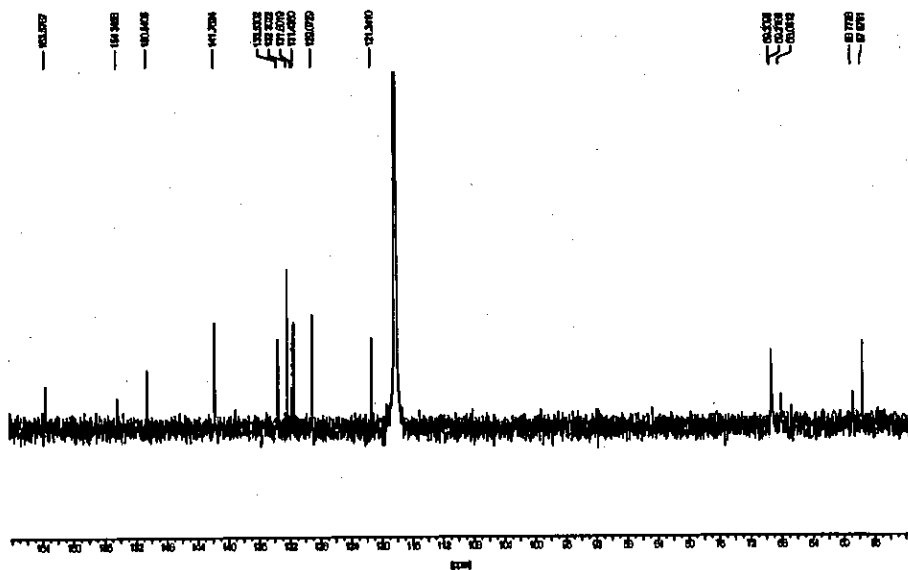
348 K



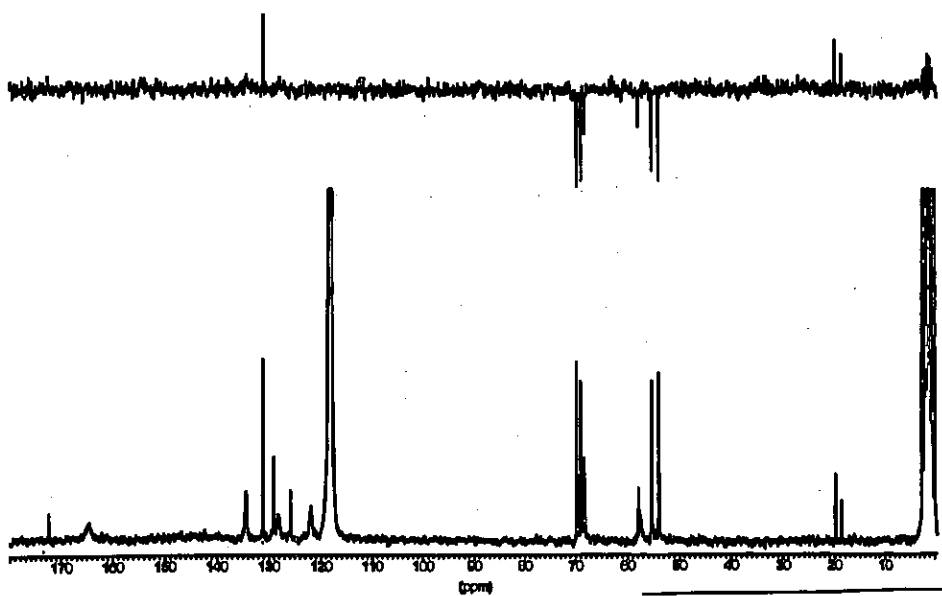
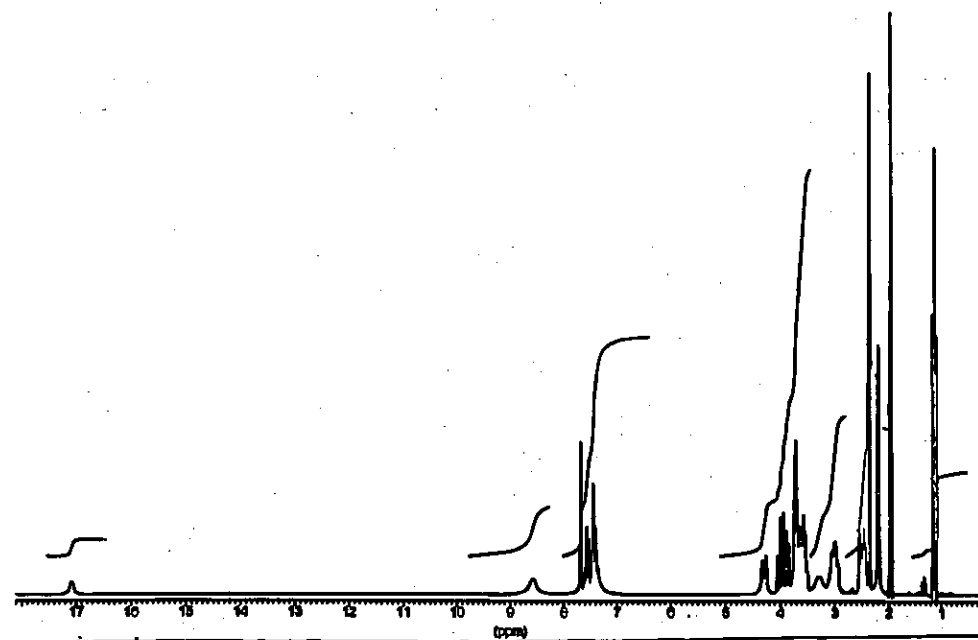
[7.2.1]



$\text{Pb}(\text{L}^7)(\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{EtOH}$ [7.3.1]

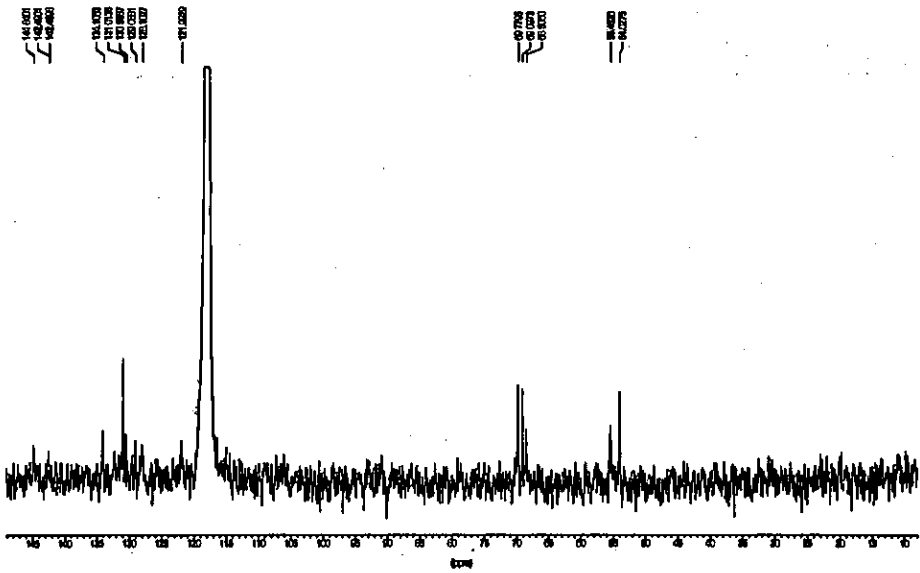
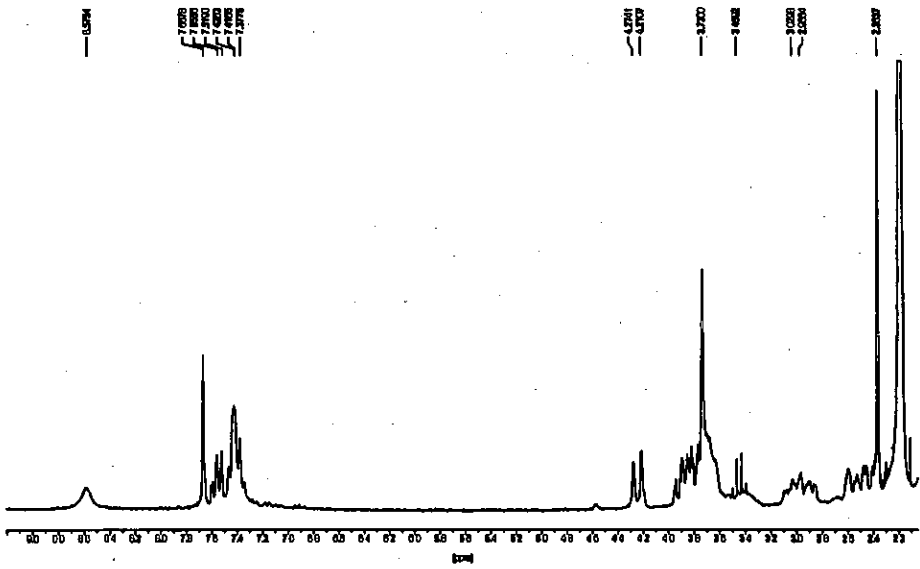


$\text{Pb}(\text{L}^7)(\text{SCN})_2 \cdot \text{EtOH}$ [7.3.2]

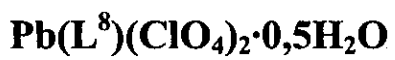
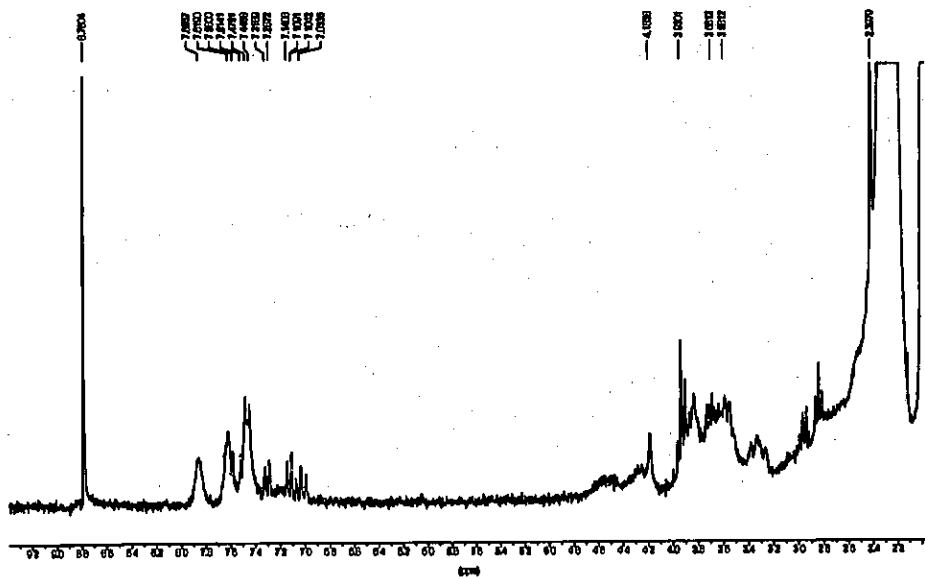


$\text{Ba}(\text{L}^8)(\text{ClO}_4)_2$

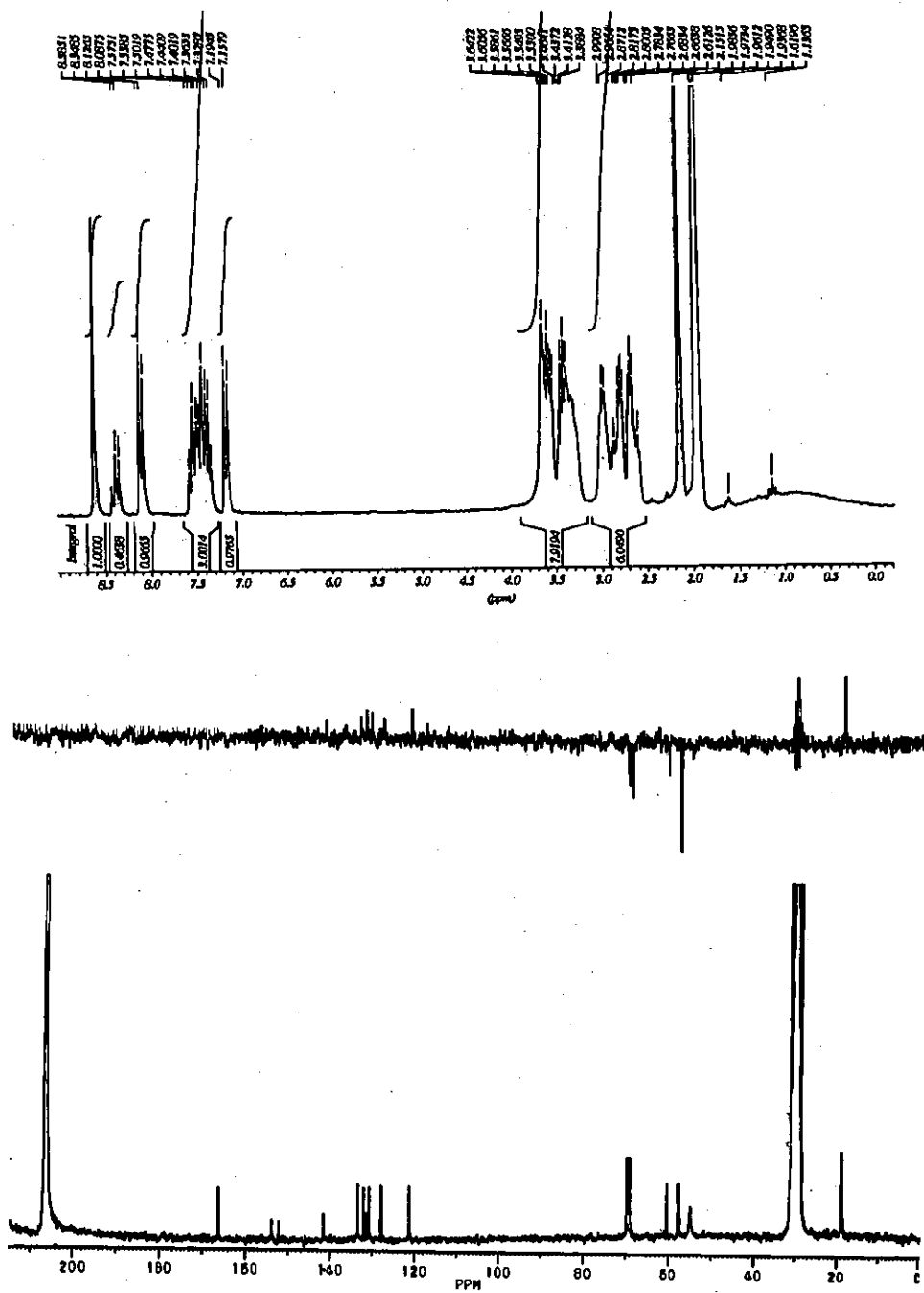
[8.1.1]

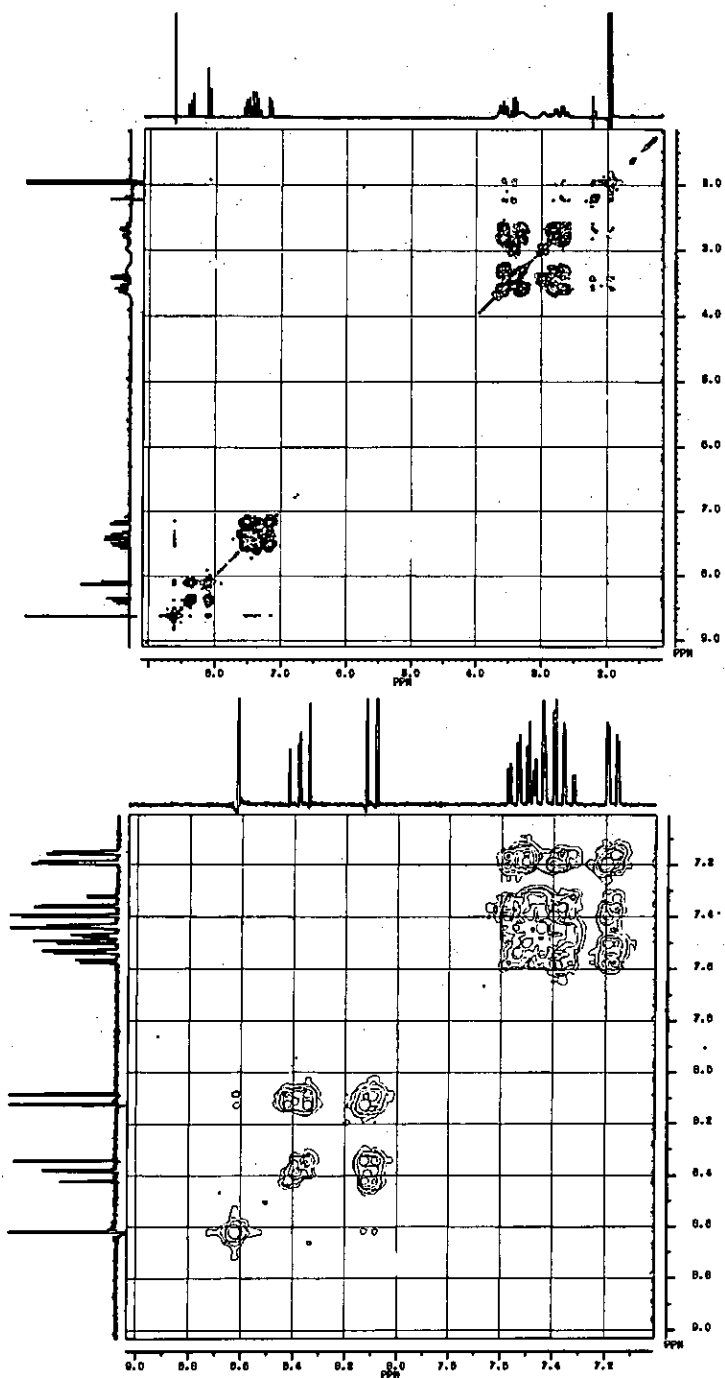


$\text{Ba(L}^8\text{)(SCN)}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [8.1.2]

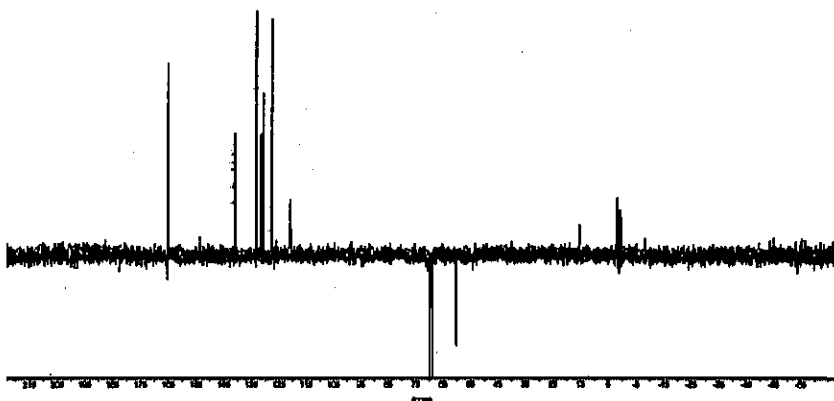
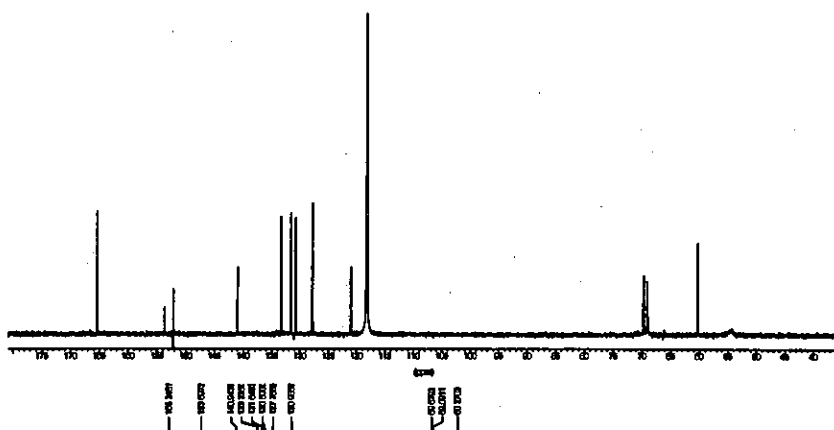
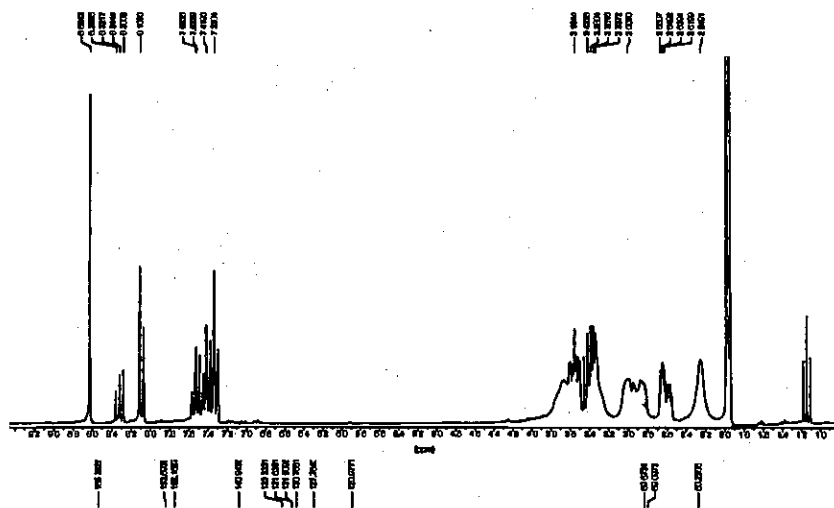


[8.1.1]

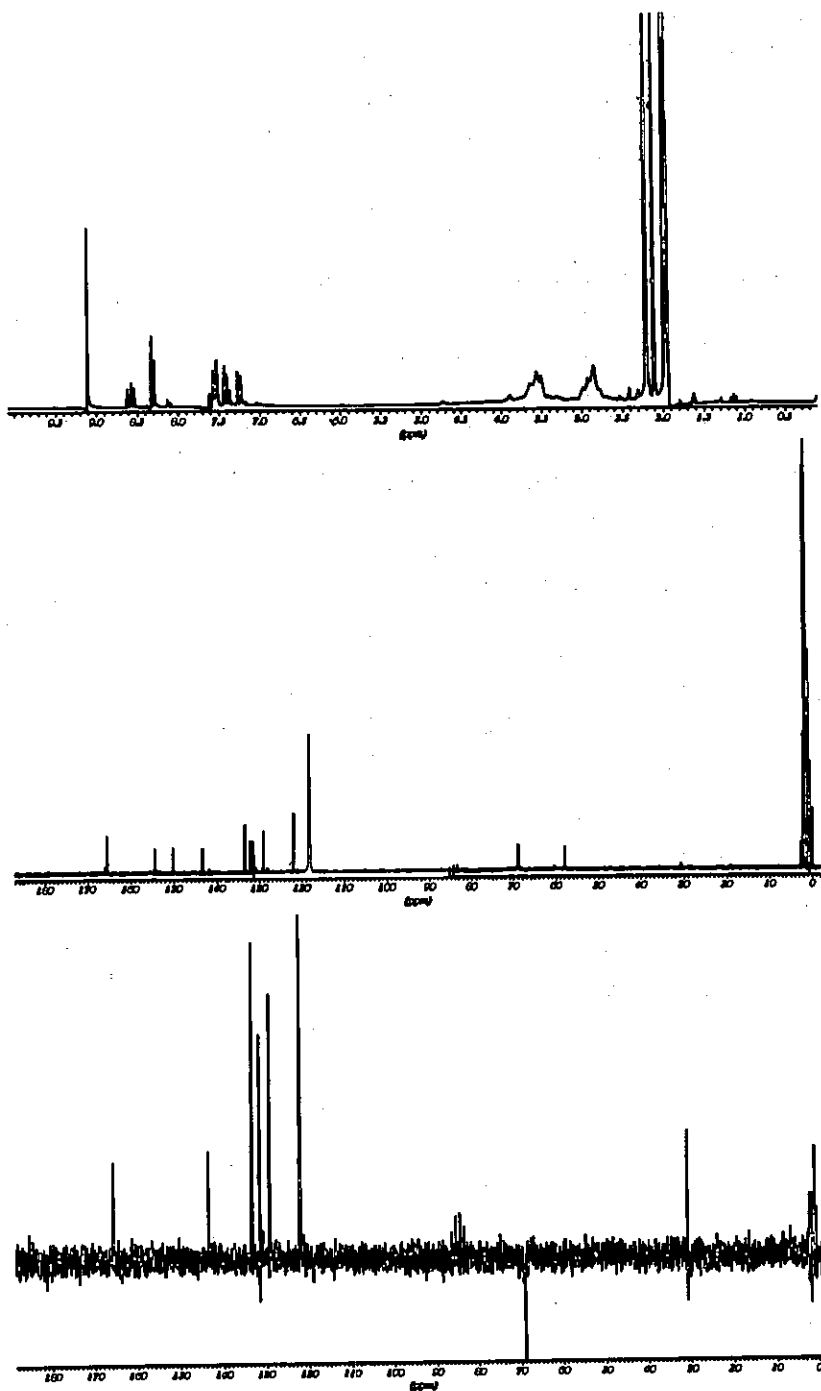




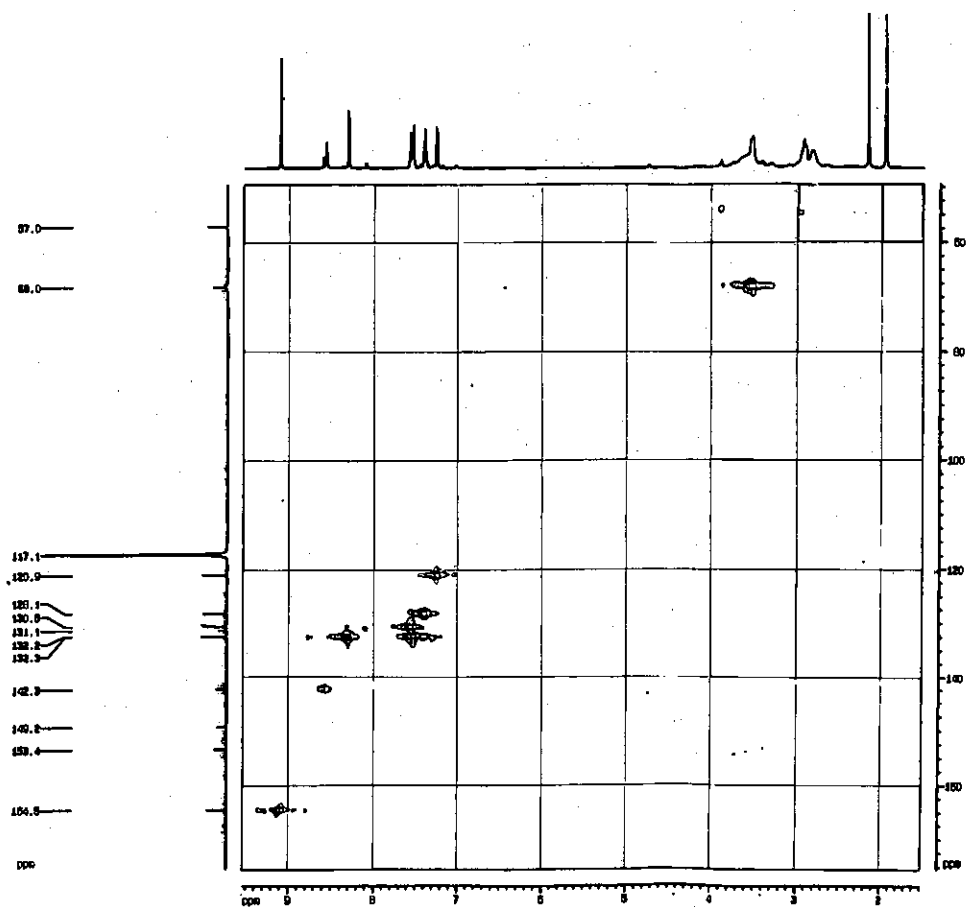
$\text{Ba}(\text{L}^9)(\text{ClO}_4)_2$ [9.1.1] COSY ^1H - ^1H



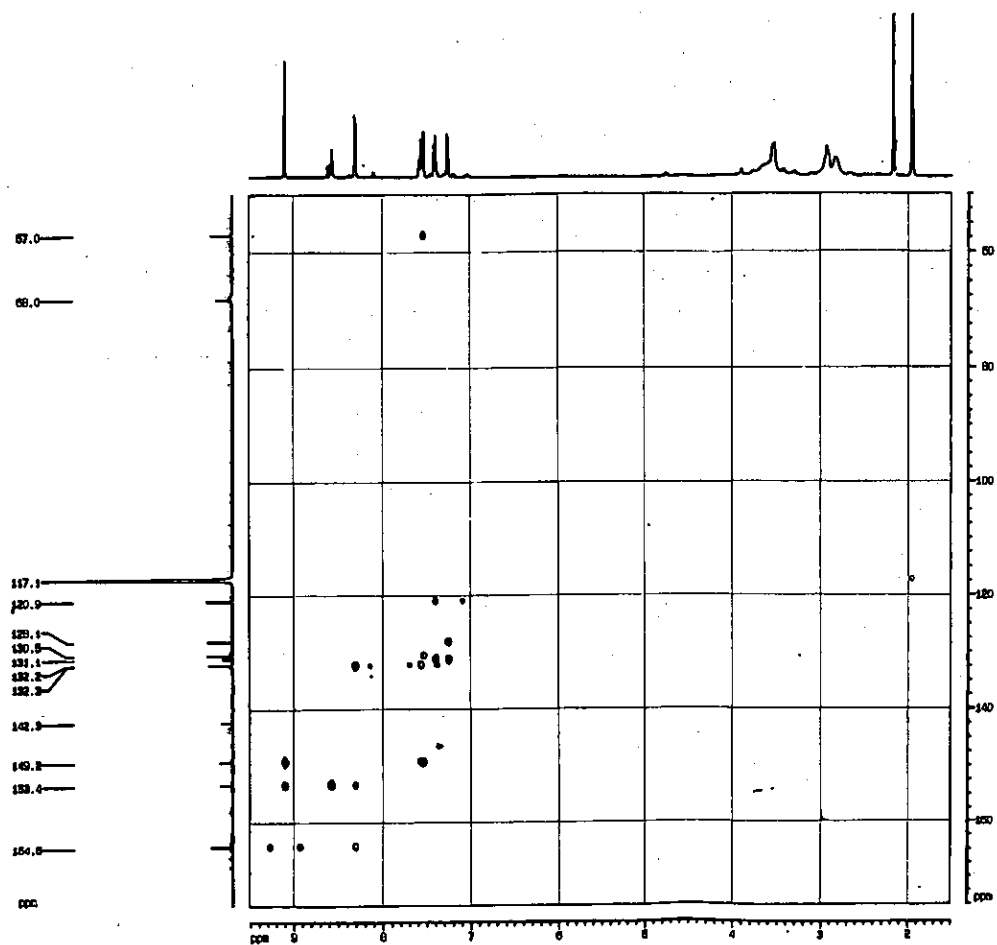
[9.1.2]



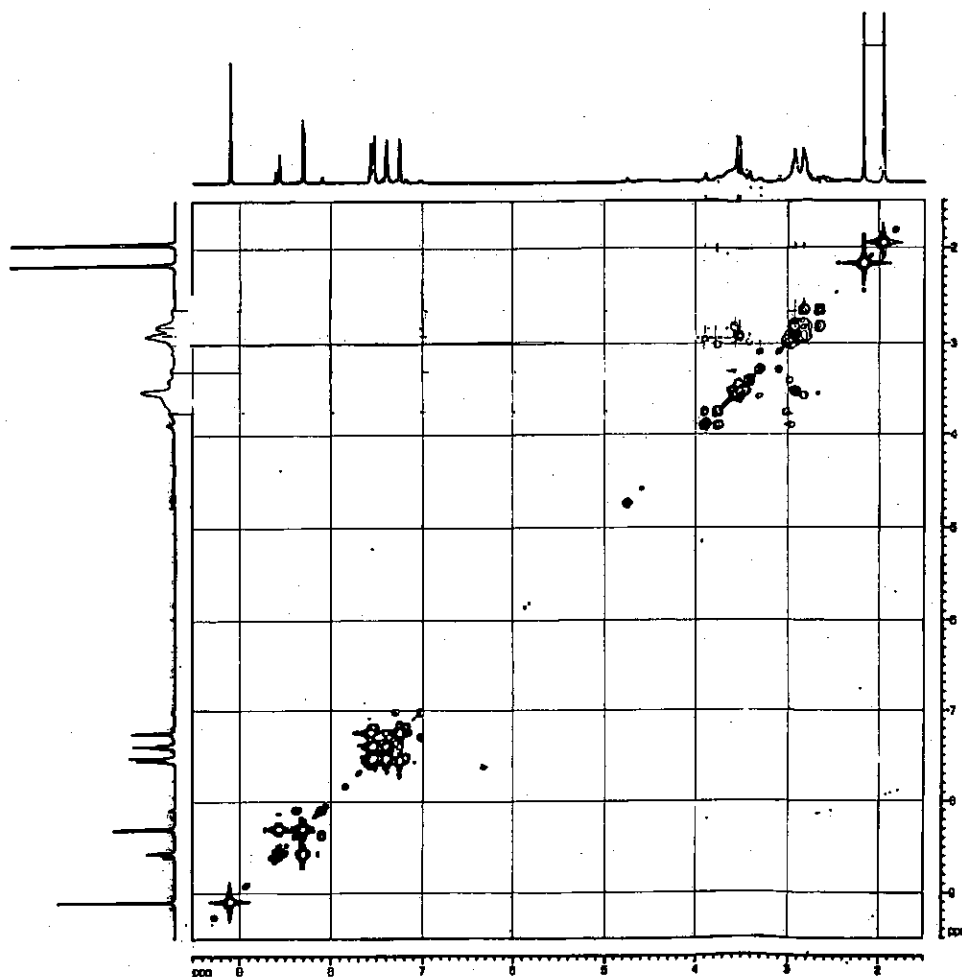
[9.3.1]



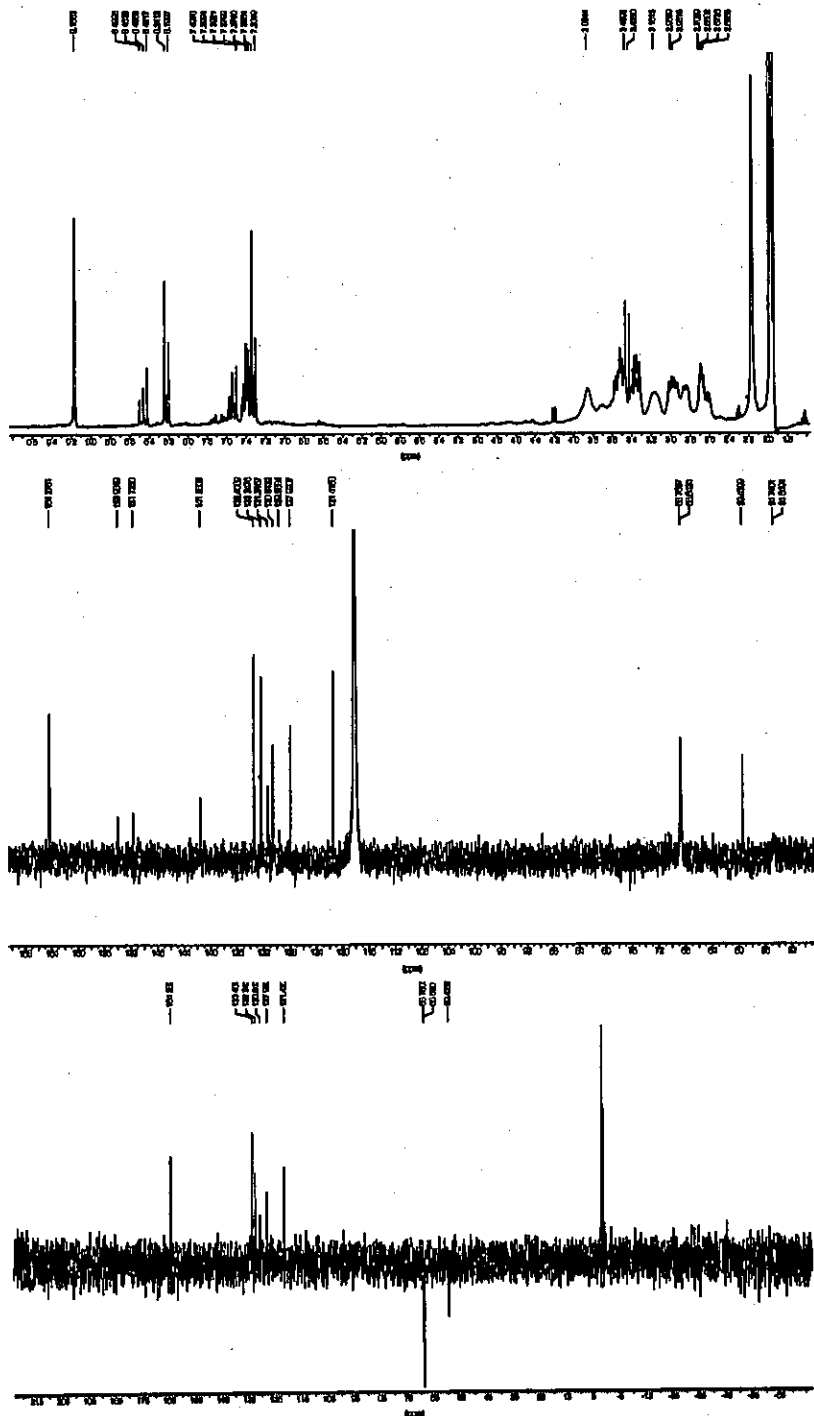
$\text{Pb}(\text{L}^9)(\text{ClO}_4)$ [9.3.1] HMQC



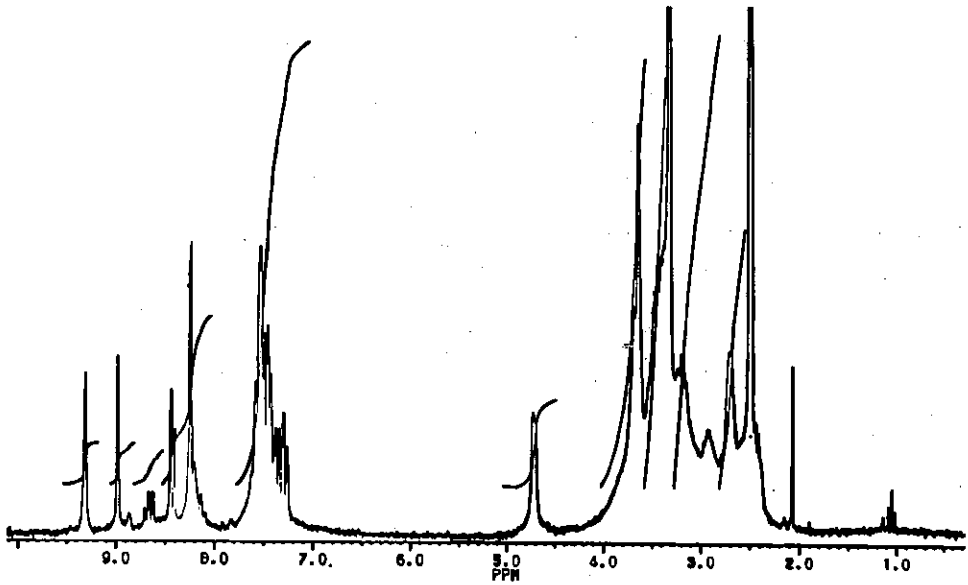
$\text{Pb}(\text{L}^9)(\text{ClO}_4)_2$ [9.3.1] HMBC



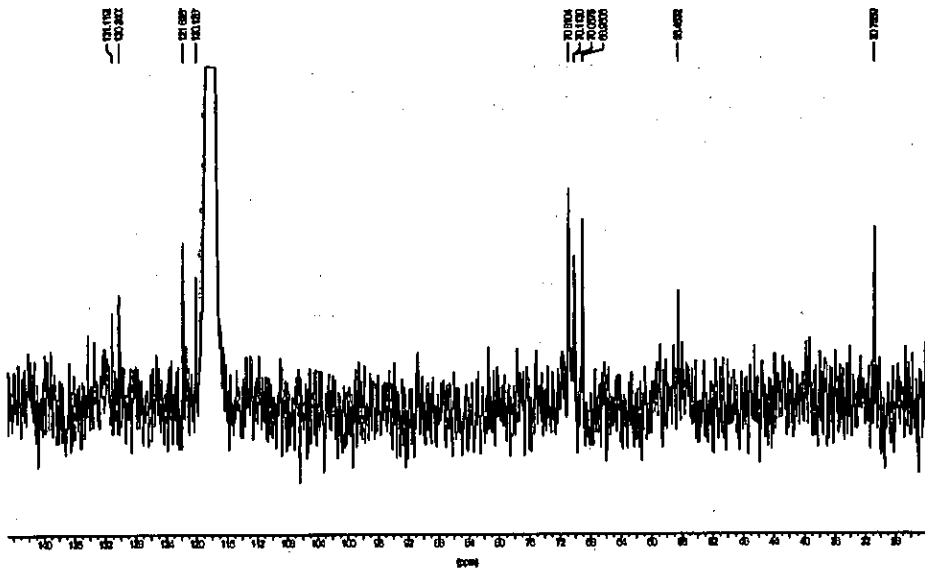
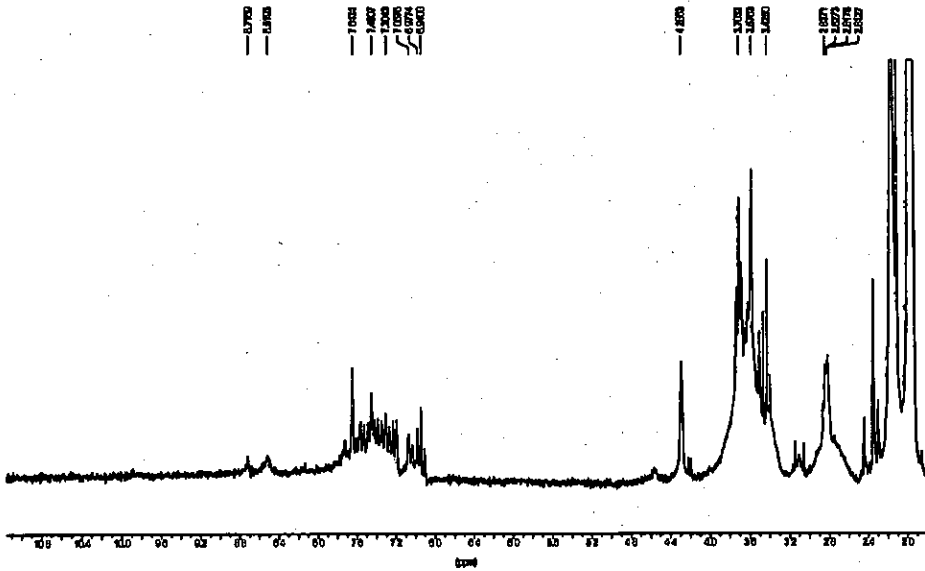
$\text{Pb}(\text{L}^9)(\text{ClO}_4)_2$ [9.3.1] COSY $^1\text{H}-^1\text{H}$



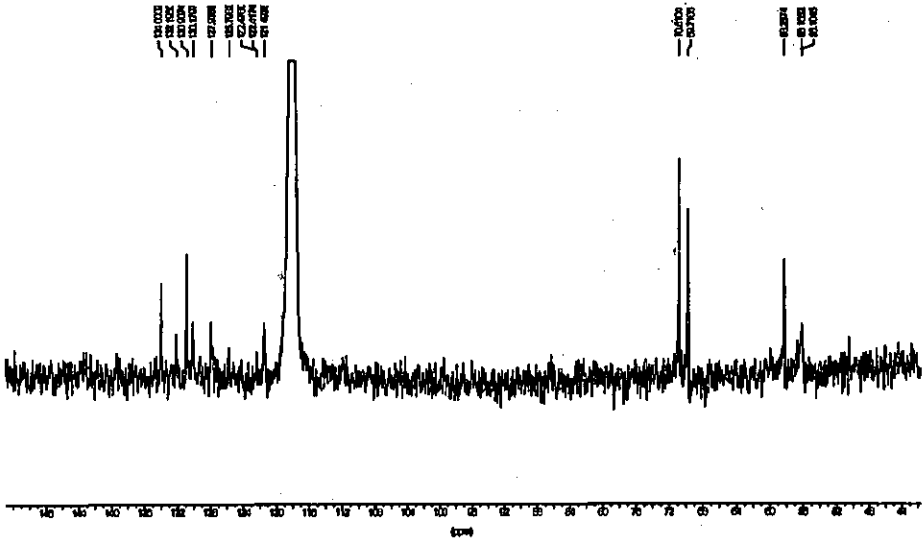
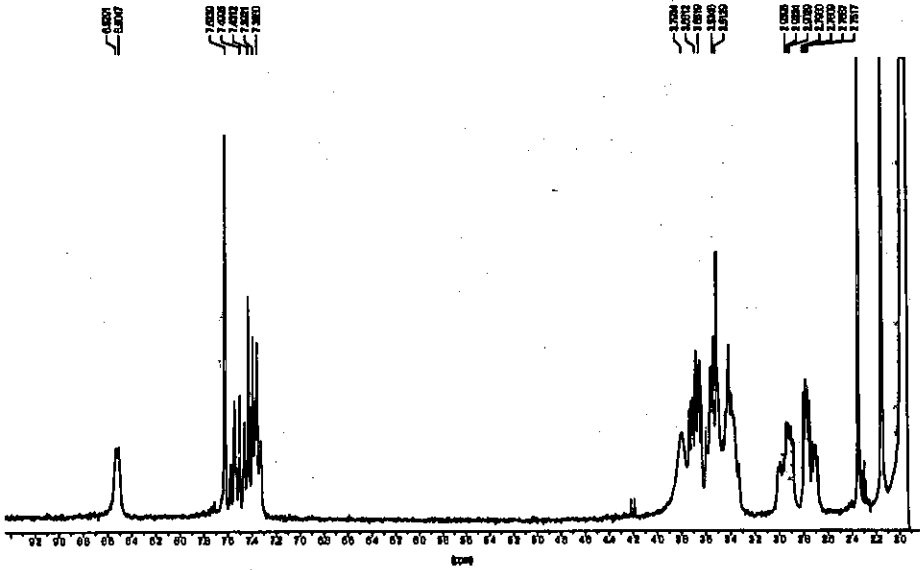
[9.3.2]



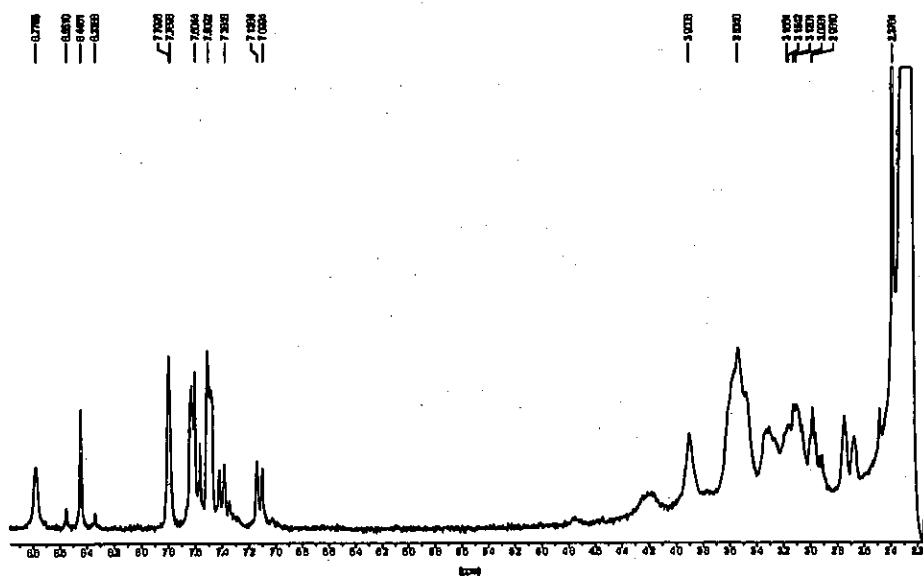
[9.3.3]



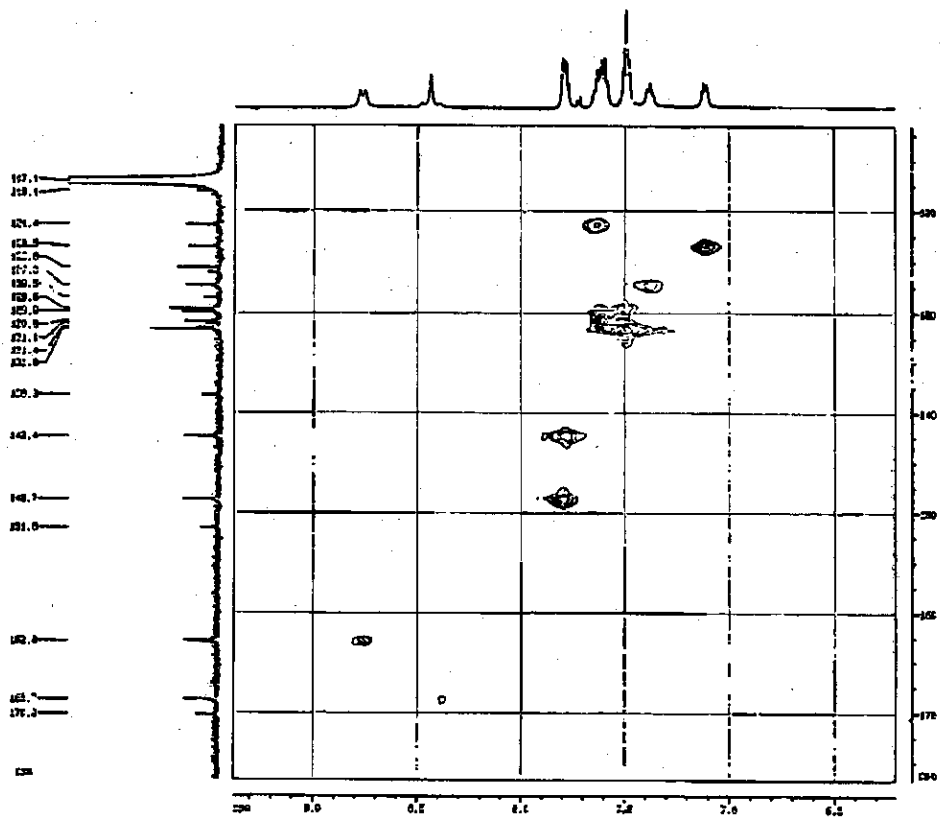
[10.1.1]



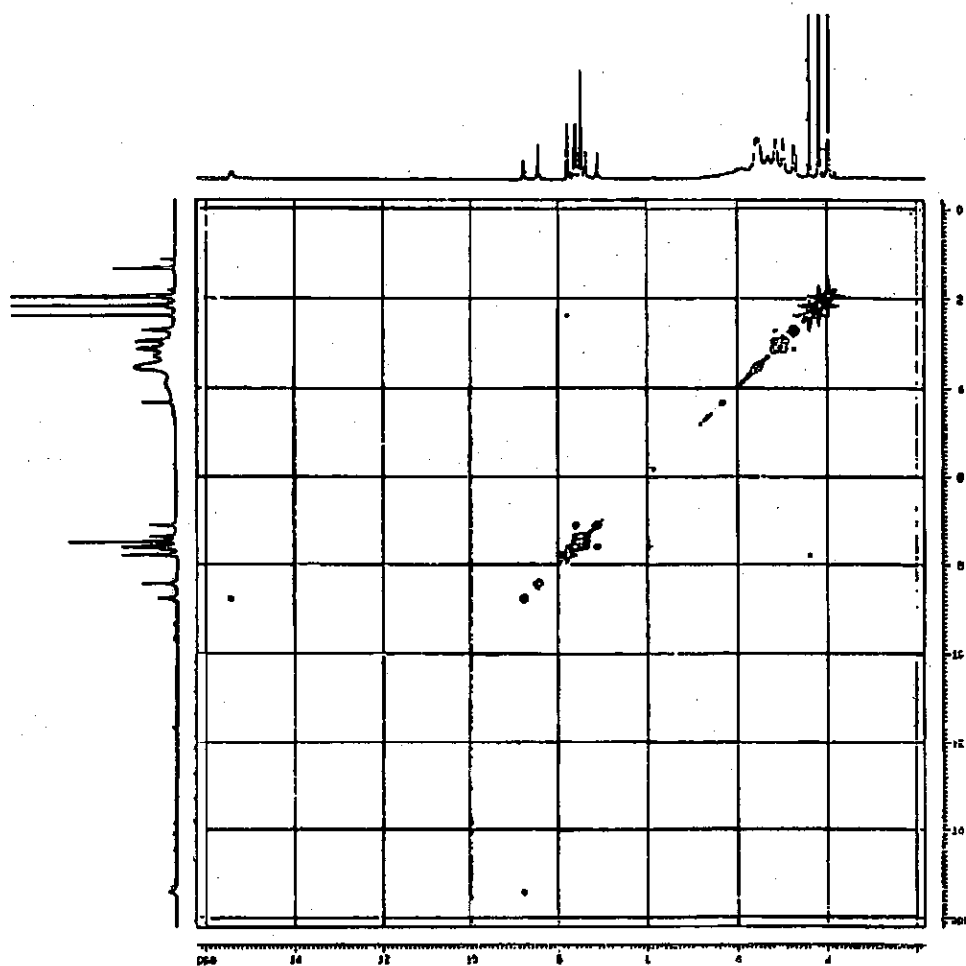
[10.1.2]



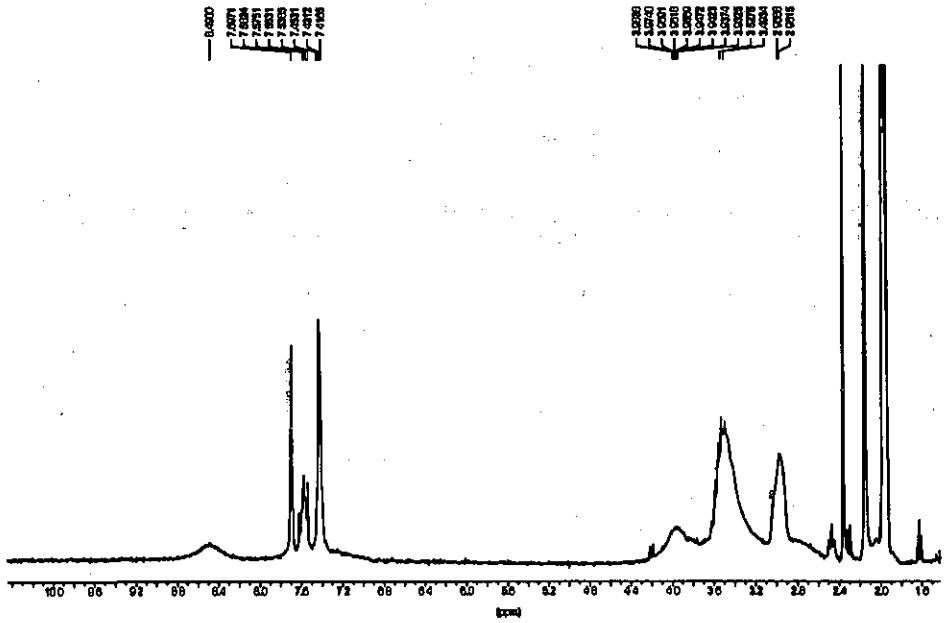
[10.3.1]



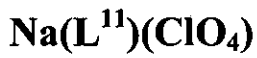
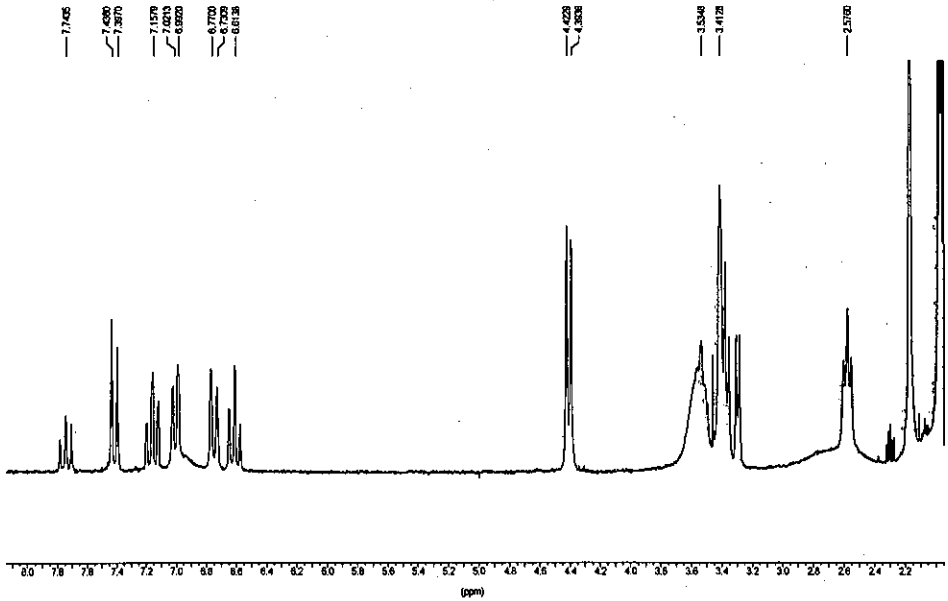
$\text{Pb(L}^{10}\text{)(ClO}_4\text{)}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [10.3.1] HMQC



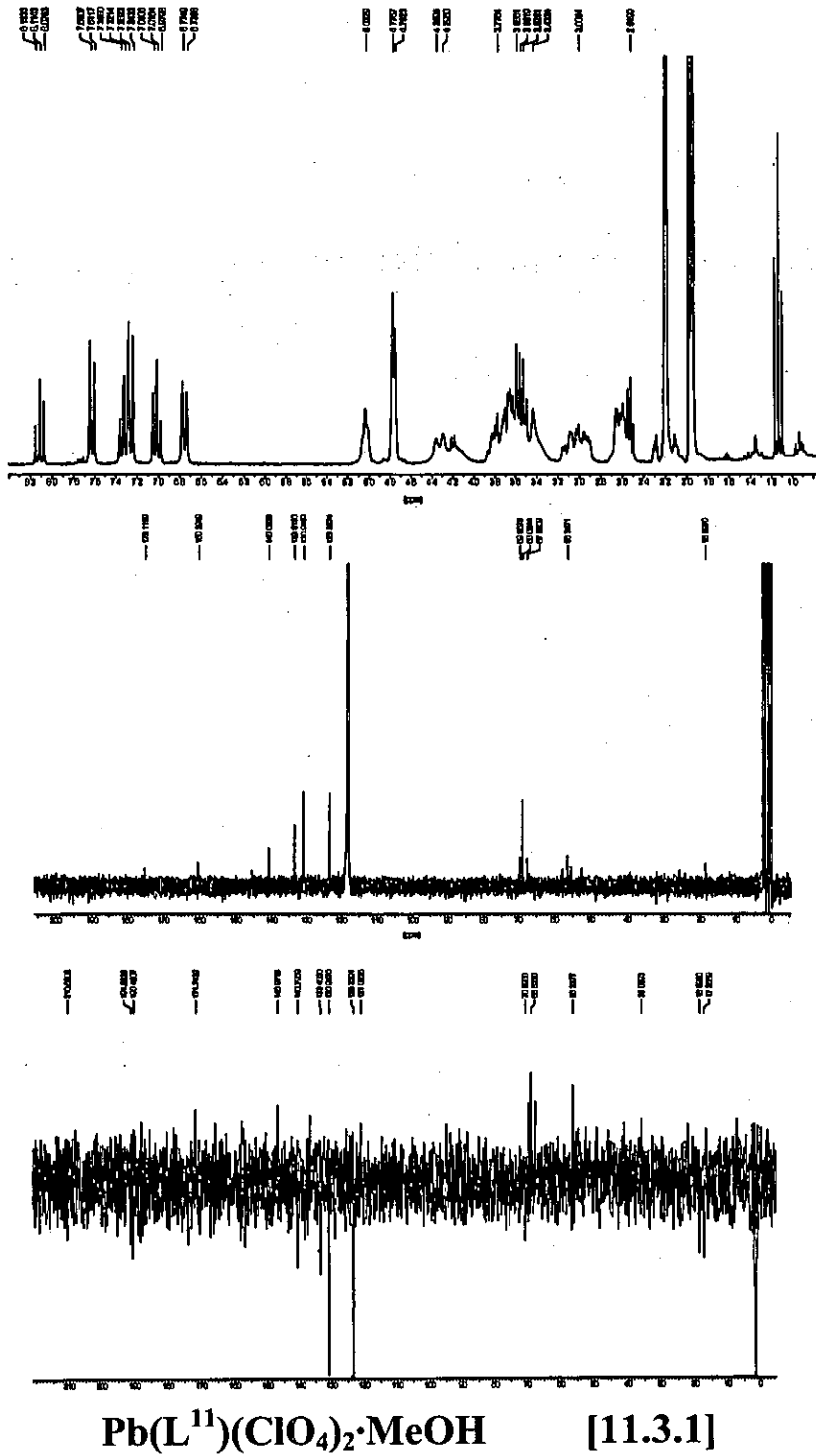
$\text{Pb}(\text{L}^{10})(\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [10.3.1] COSY ^1H - ^1H



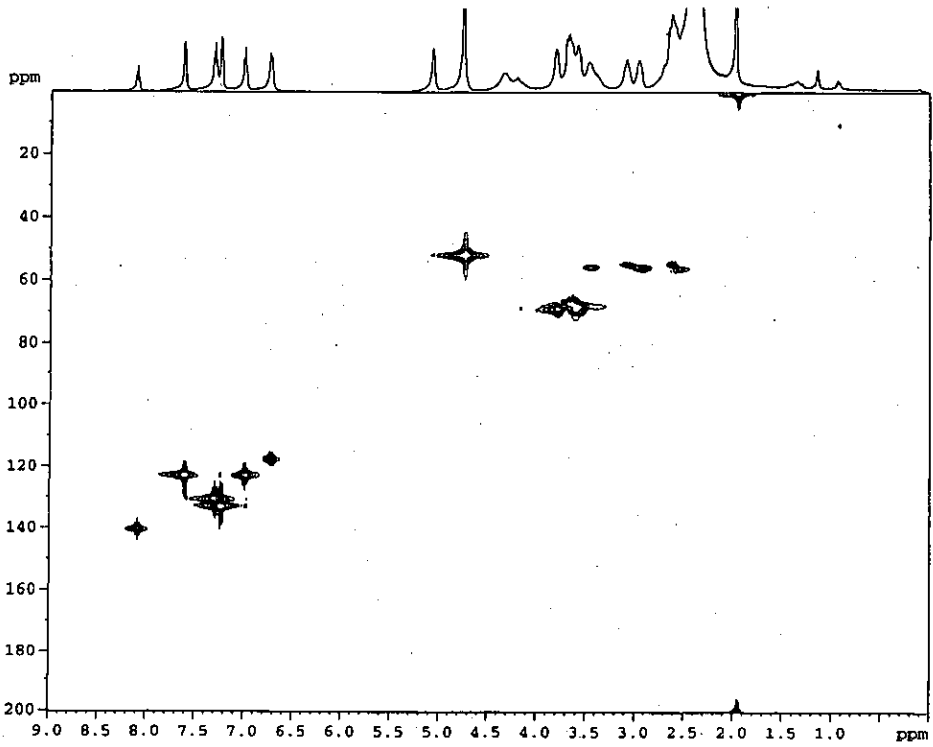
[10.3.2]



[11.4.1]



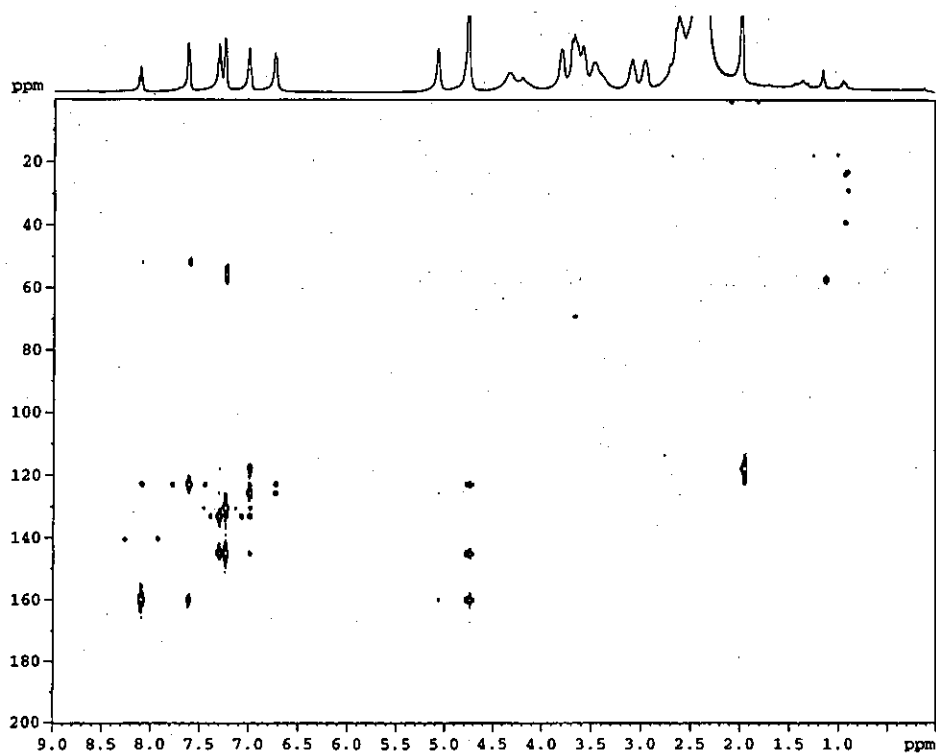
$\text{Pb(L}^{11}\text{)(ClO}_4\text{)}_2 \cdot \text{MeOH}$ [11.3.1]



$\text{Pb(L}^{11}\text{)(ClO}_4\text{)}_2 \cdot \text{MeOH}$

[11.3.1]

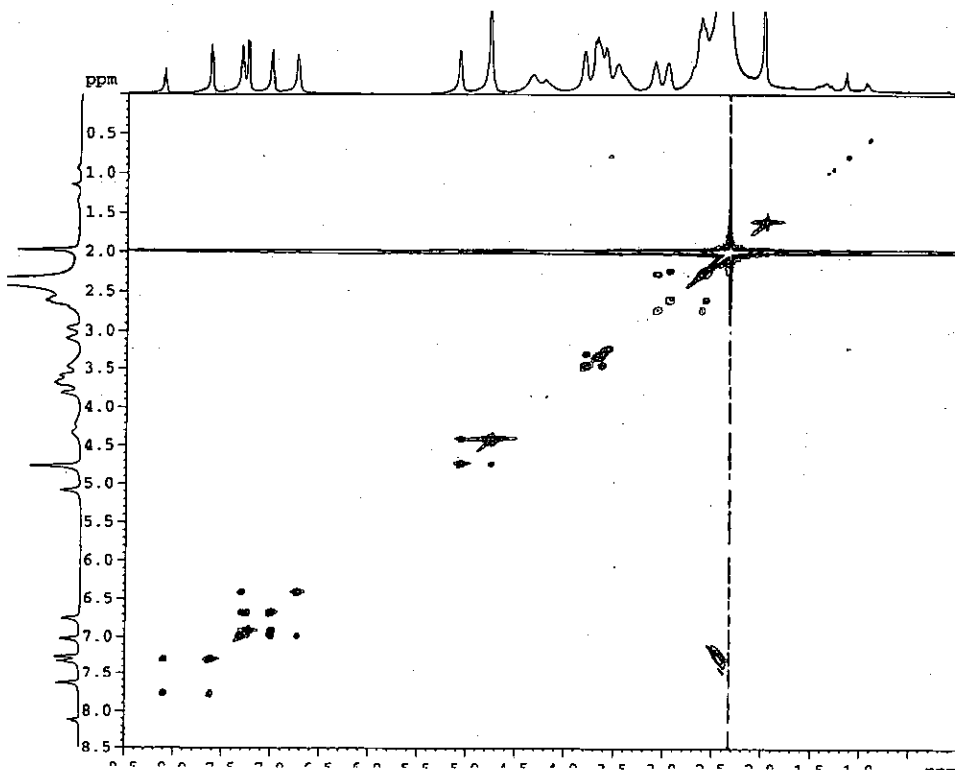
HMQC



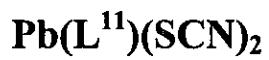
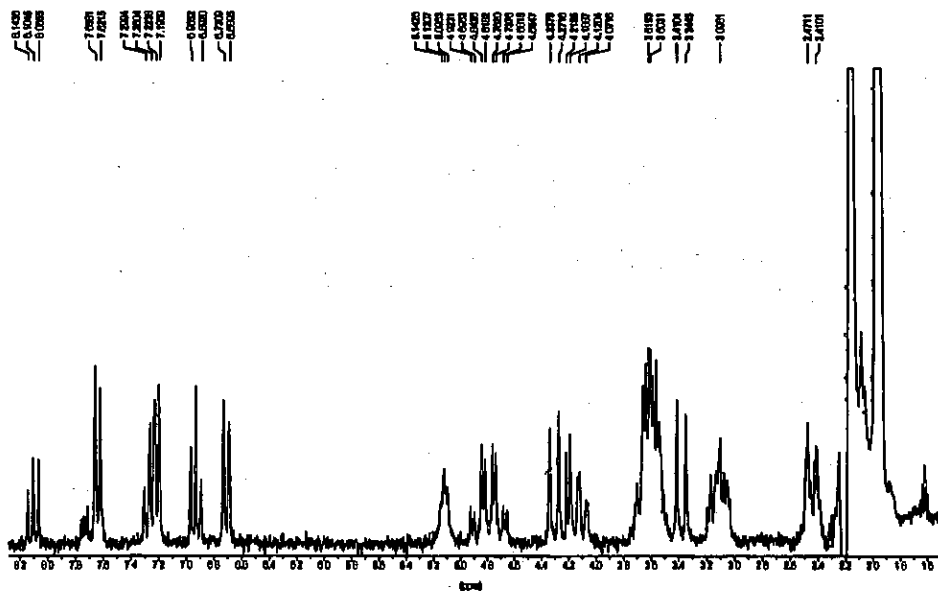
$\text{Pb}(\text{L}^{11})(\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{MeOH}$

[11.3.1]

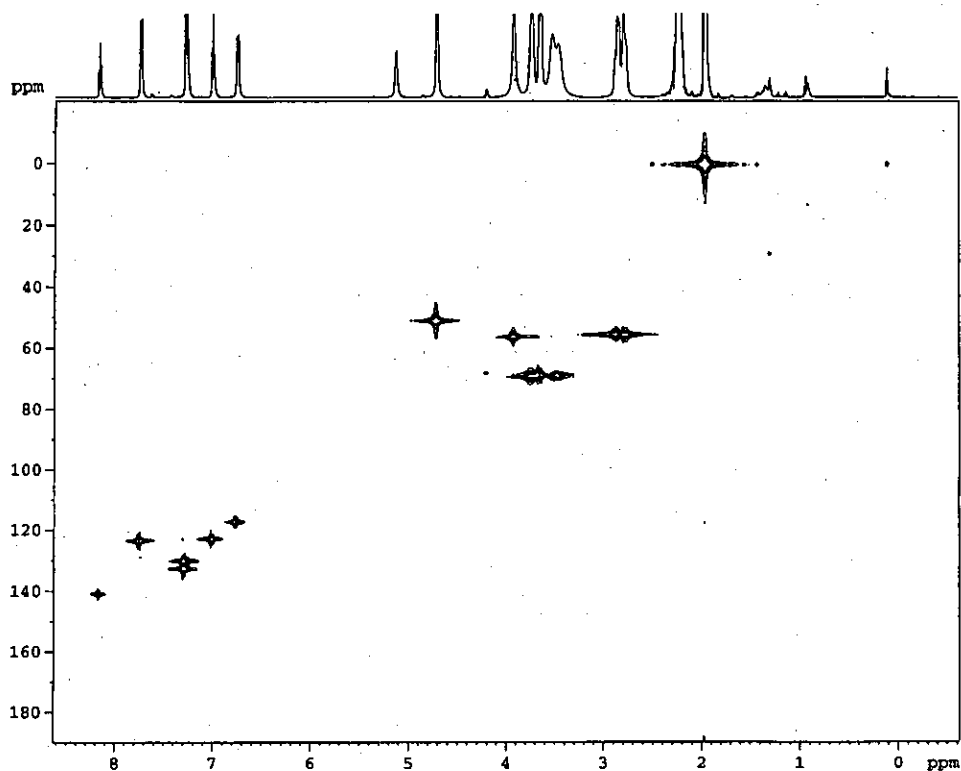
HMBC



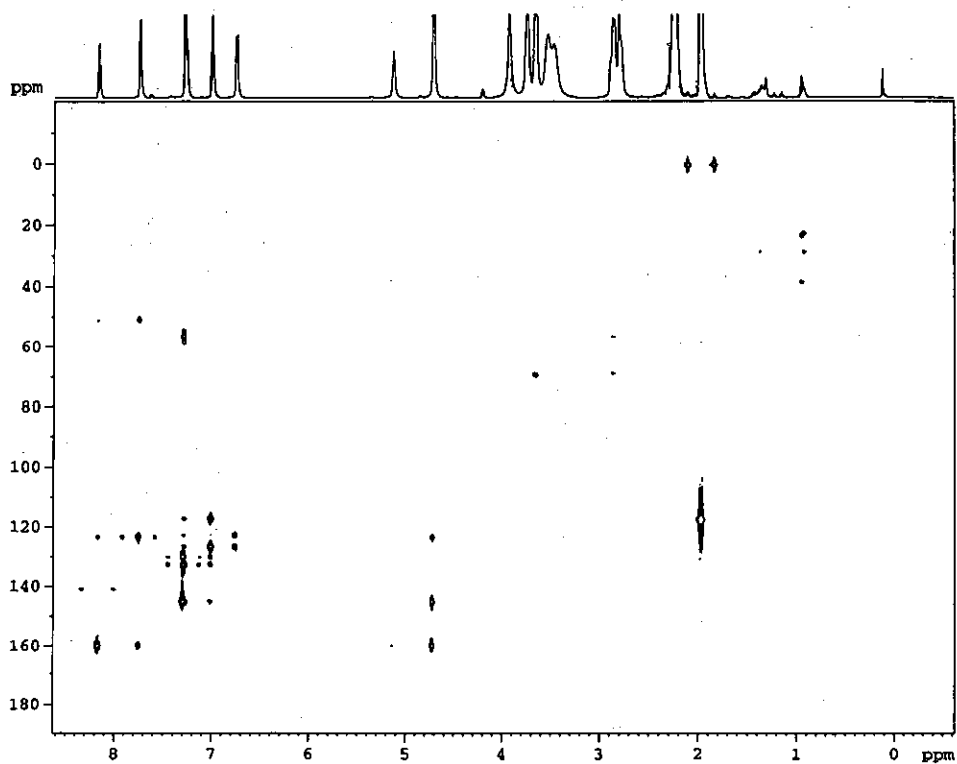
Pb(L¹¹)(ClO₄)₂·MeOH [11.3.1] COSY ¹H-¹H



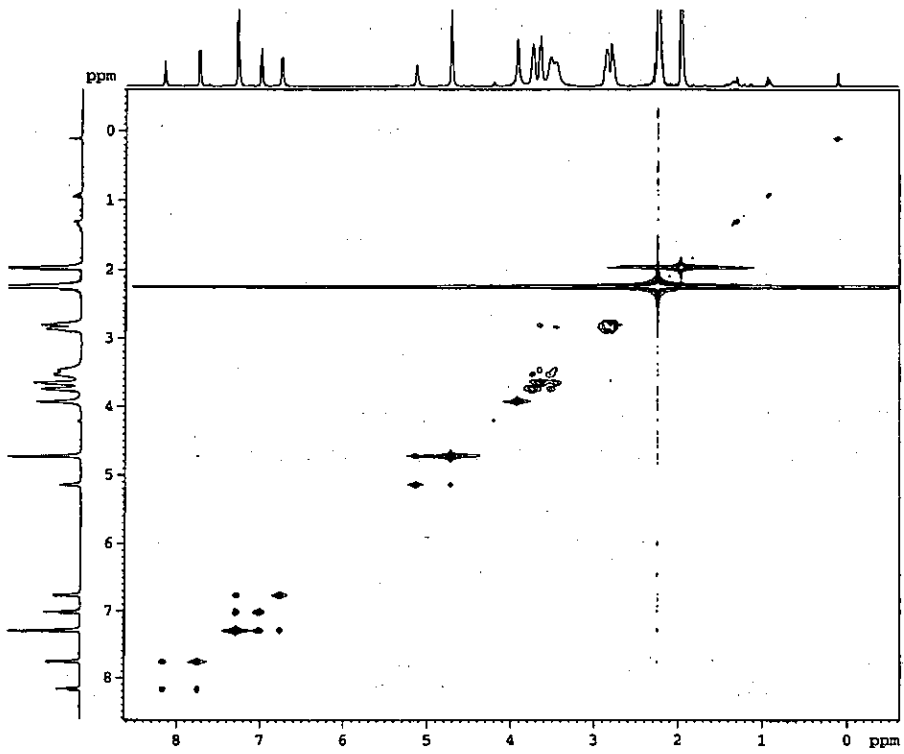
[11.3.2]



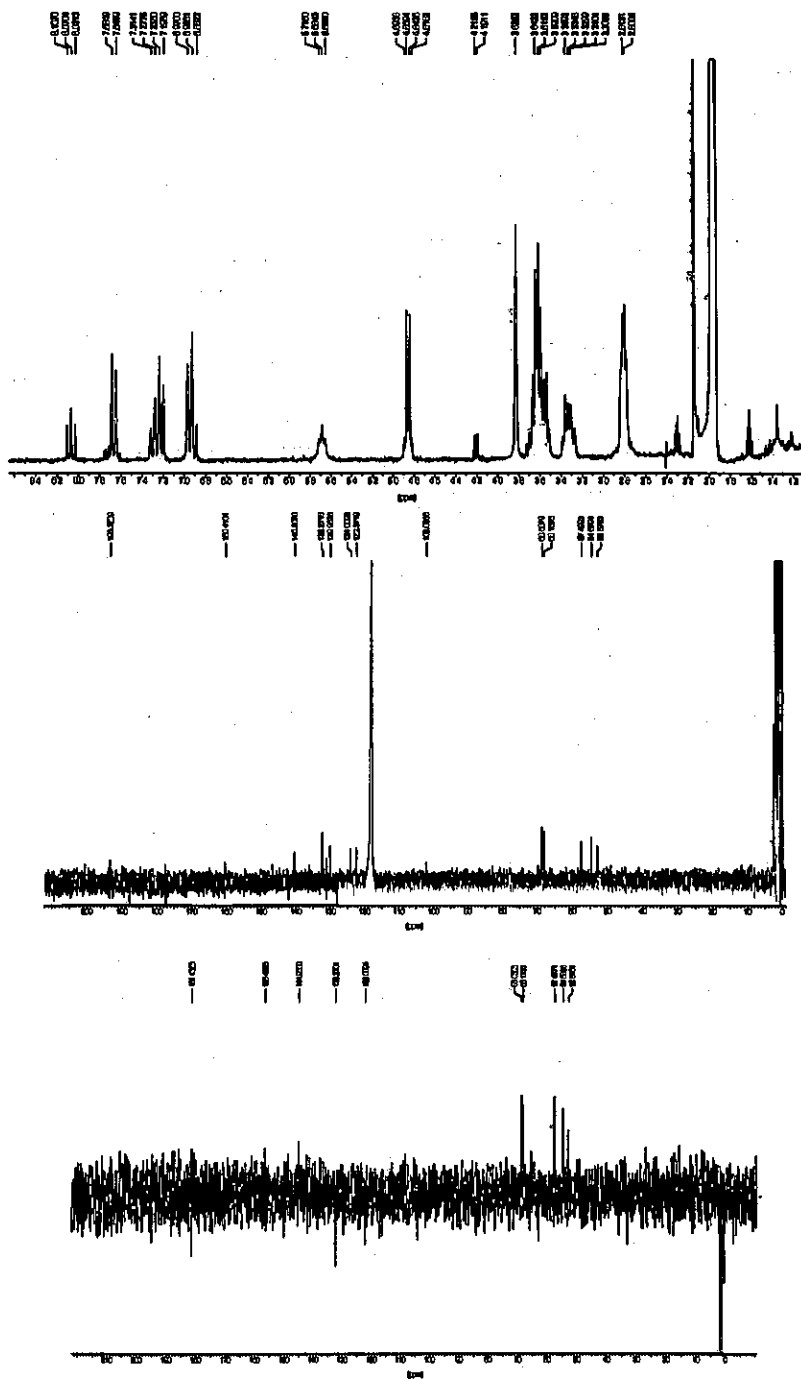
$\text{Pb}(\text{L}^{13})(\text{ClO}_4)_2$ [13.3.1] HMQC



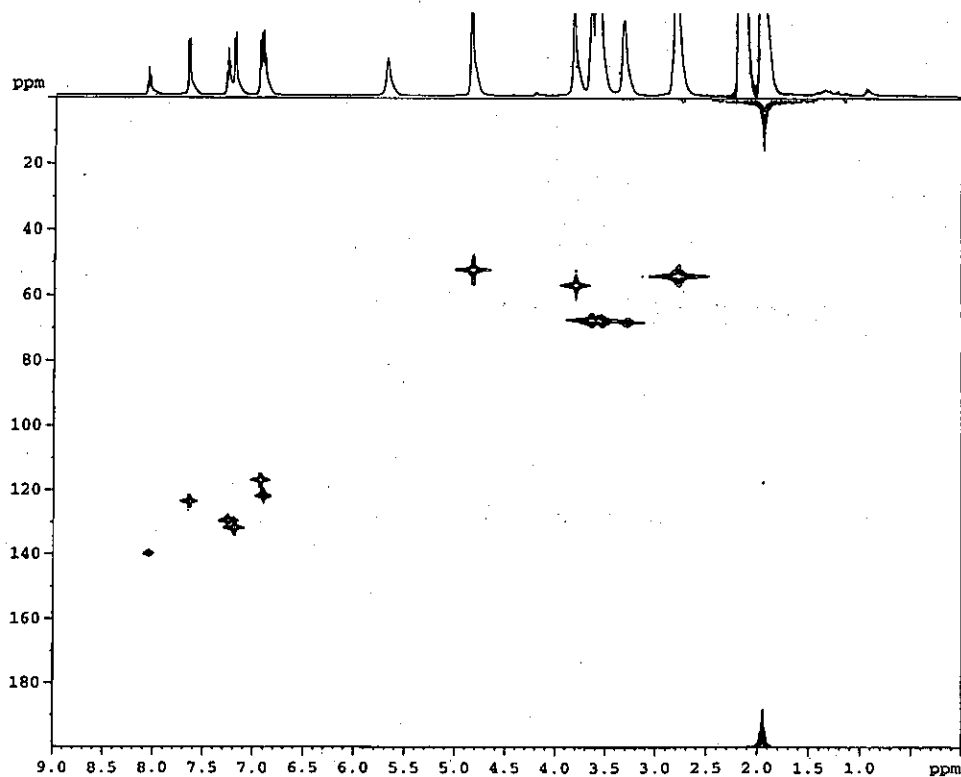
$\text{Pb}(\text{L}^{13})(\text{ClO}_4)_2$ [13.3.1] HMBC



$\text{Pb}(\text{L}^{13})(\text{ClO}_4)_2$ [13.3.1] COSY $^1\text{H}-^1\text{H}$



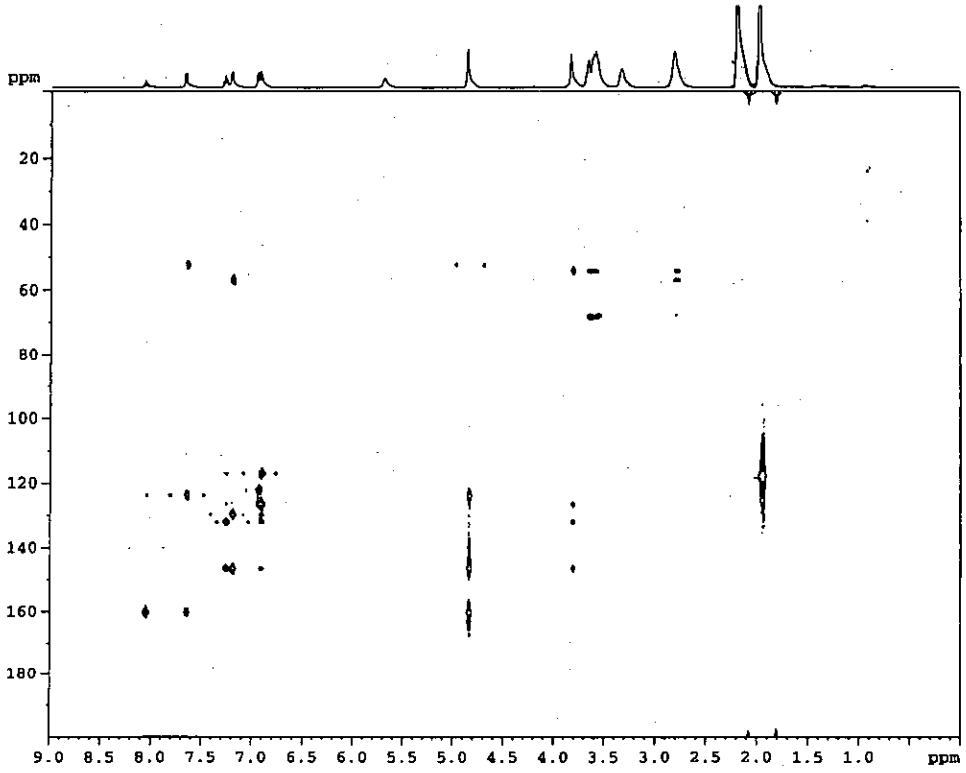
$\text{Pb(L}^{13}\text{)(SCN)}_2 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ [13.3.2]



$\text{Pb}(\text{L}^{13})(\text{SCN})_2 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$

[13.3.2]

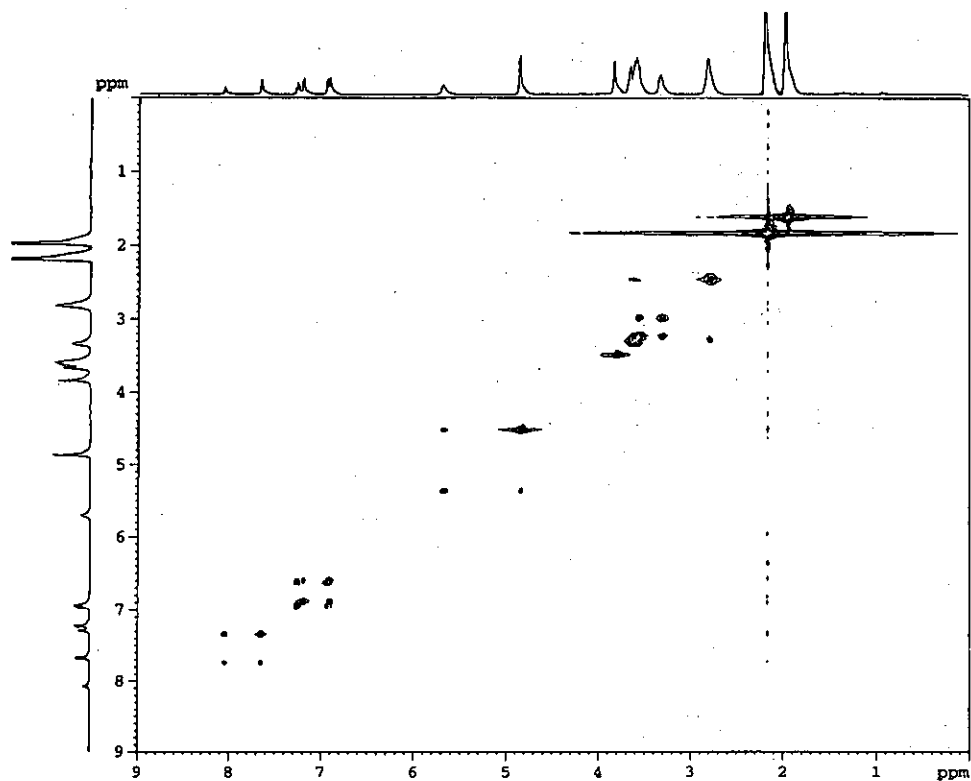
HMQC



$\text{Pb(L}^{13}\text{)(SCN)}_2 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$

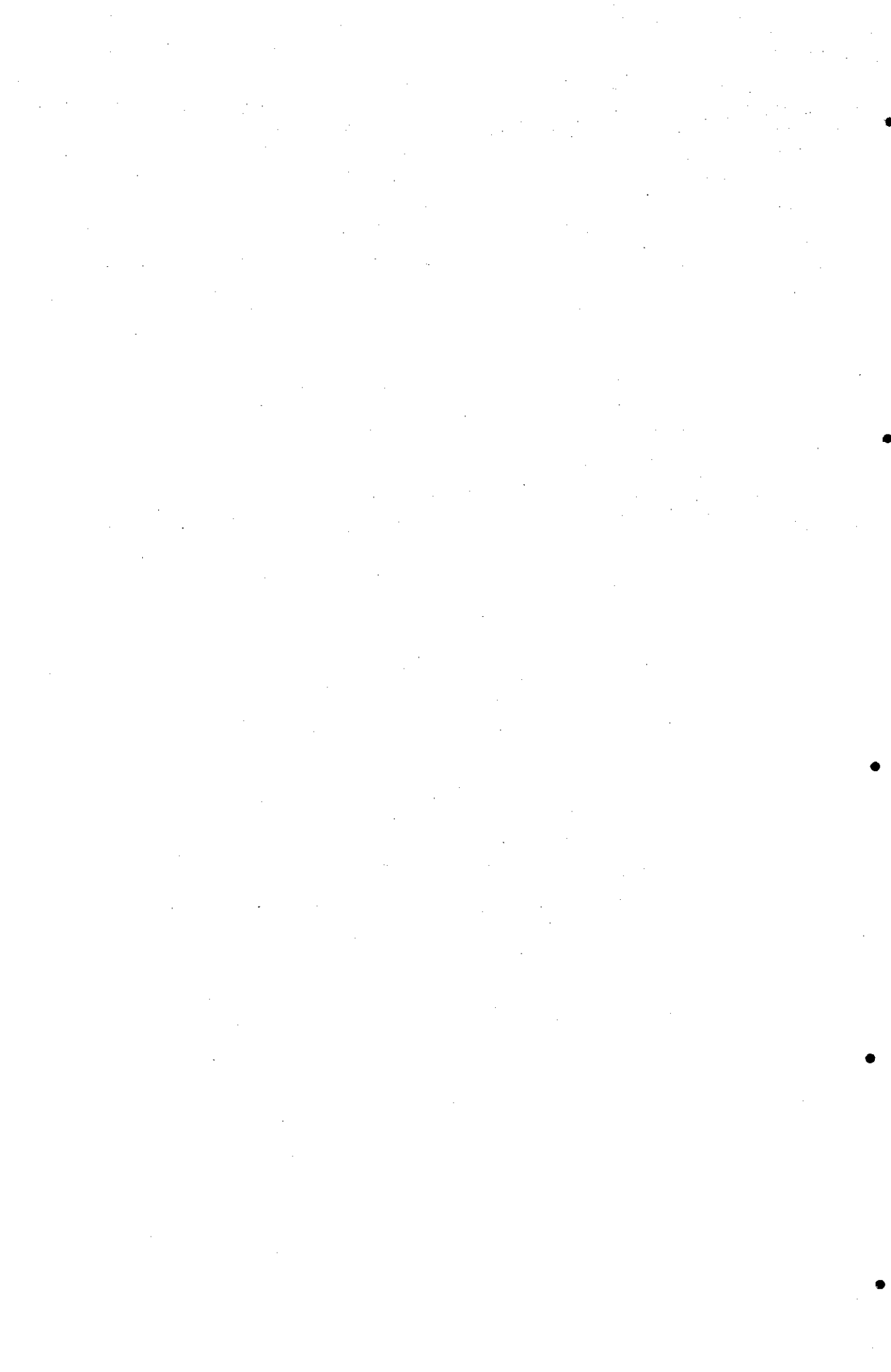
[13.3.2]

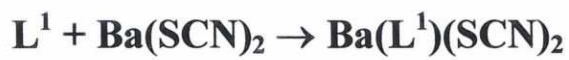
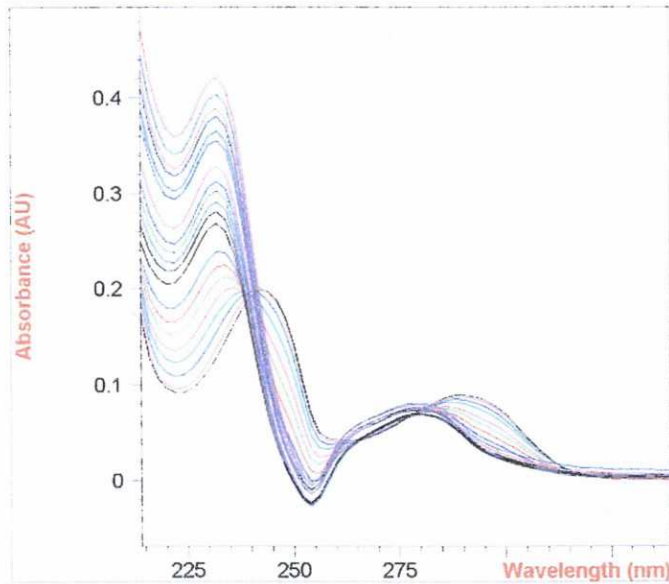
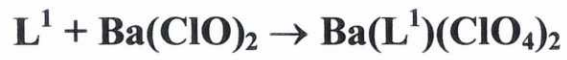
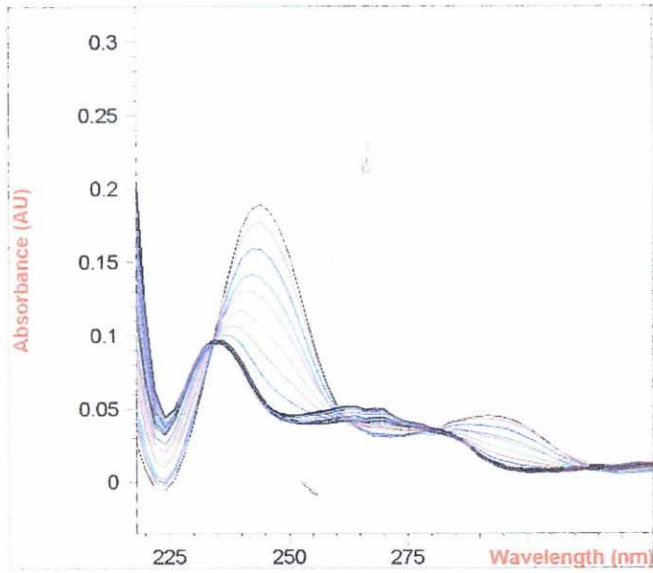
HMBC

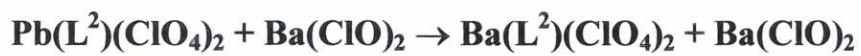
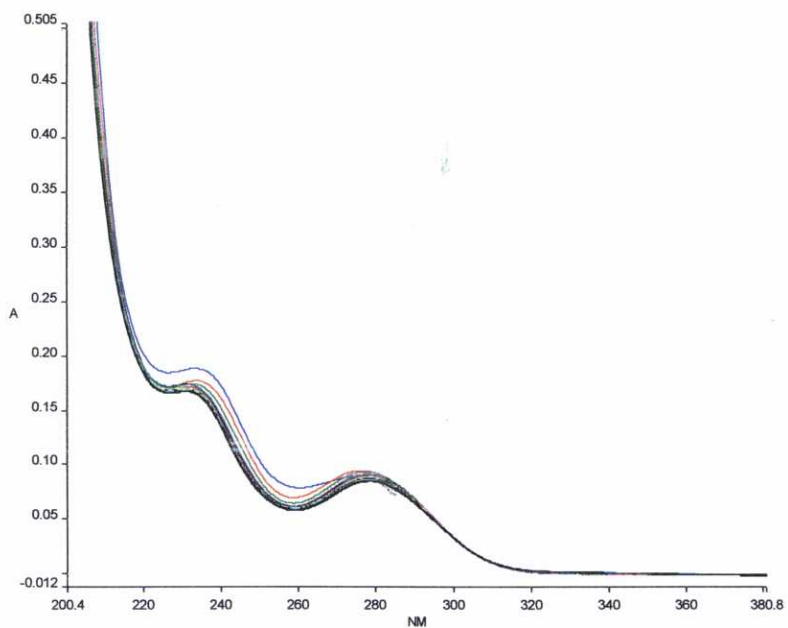


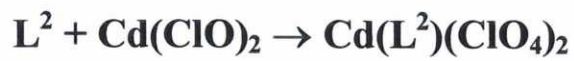
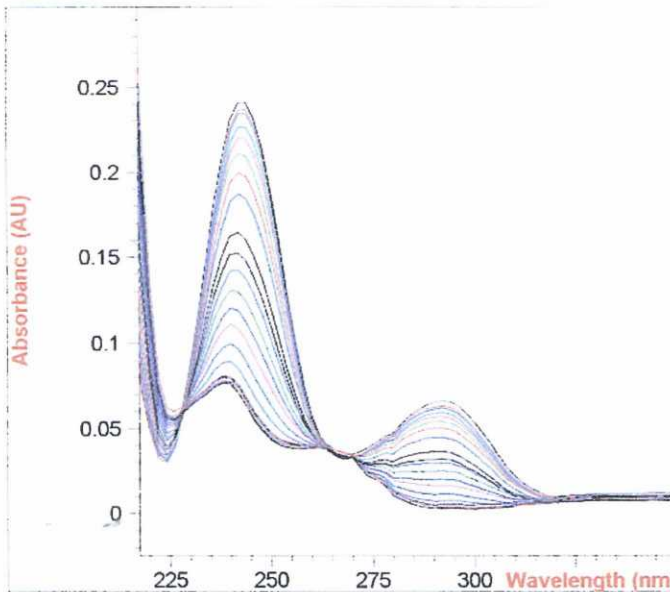
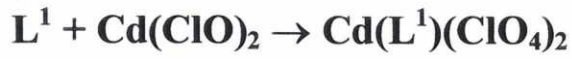
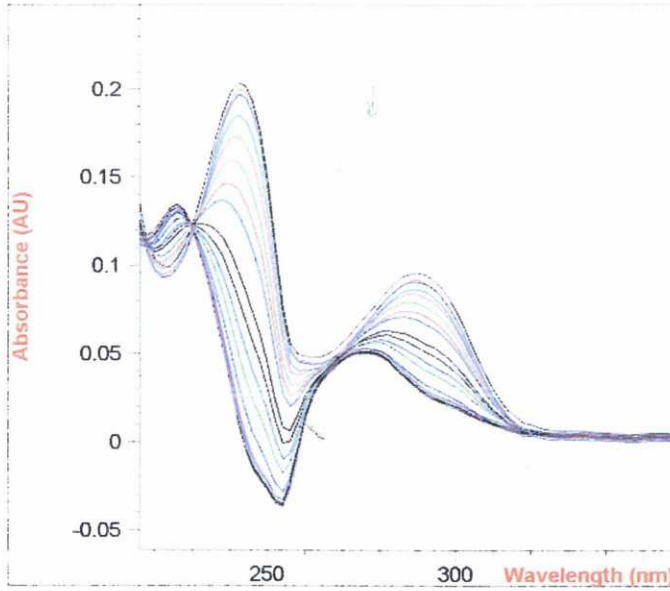
Pb(L¹³)(SCN)₂·0,5H₂O [13.3.2] COSY ¹H-¹H

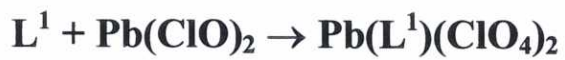
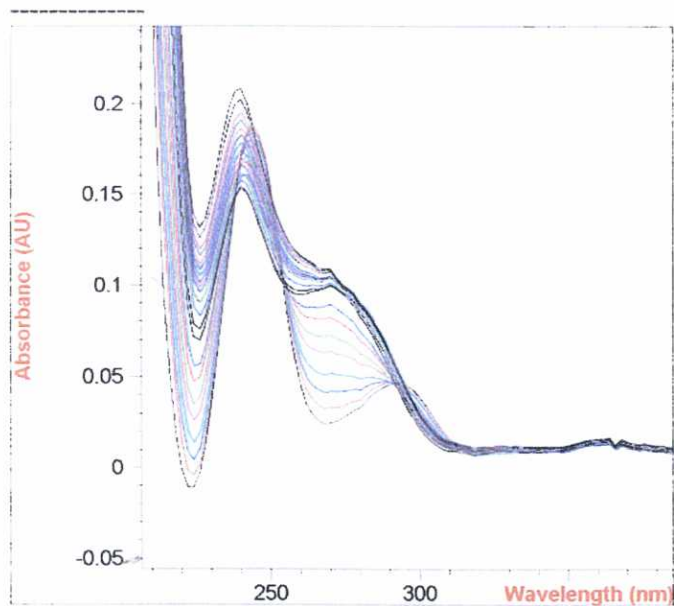
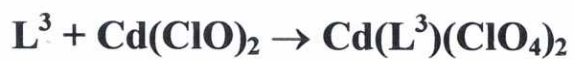
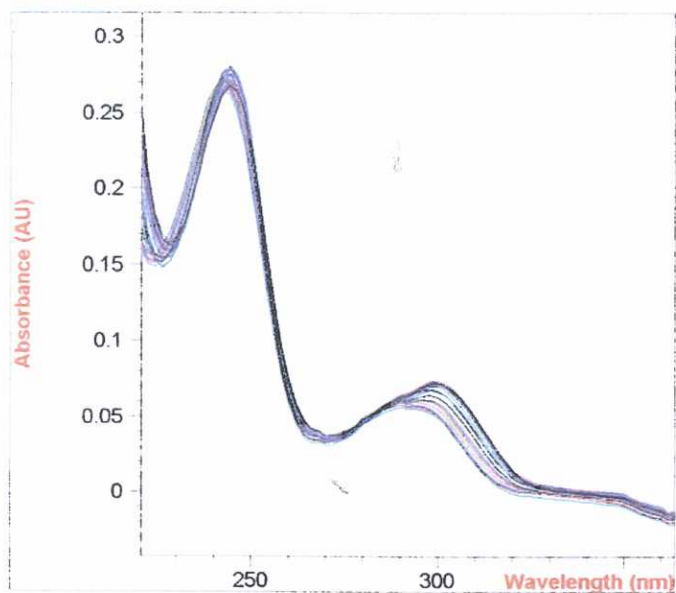
VALORACIONES ESPECTROFOTOMÉTRICAS

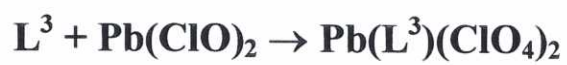
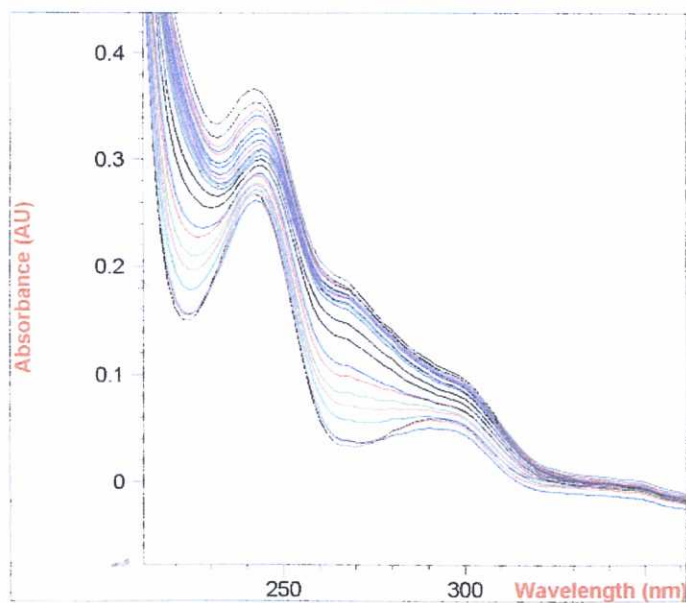
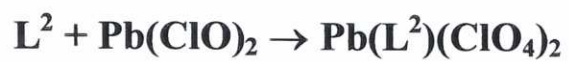
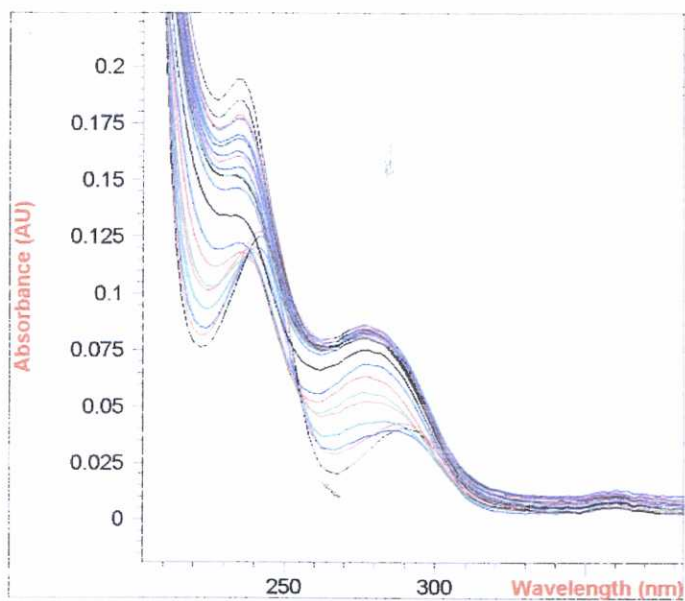


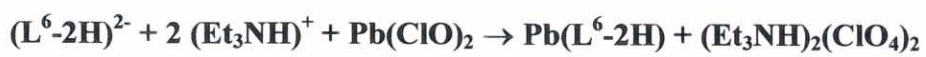
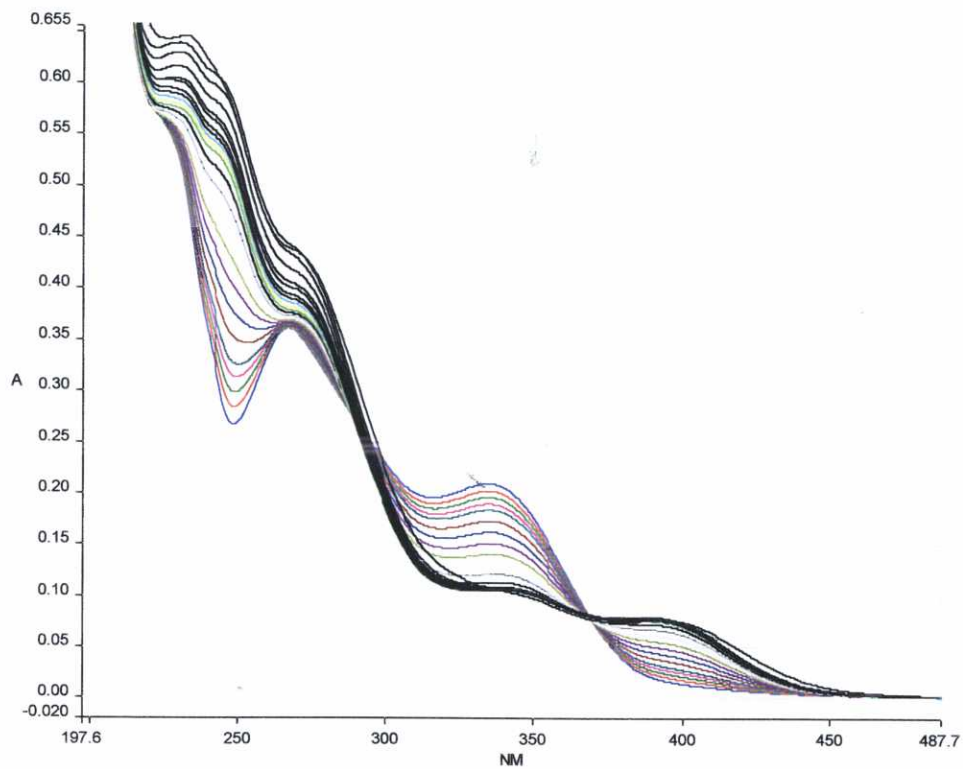


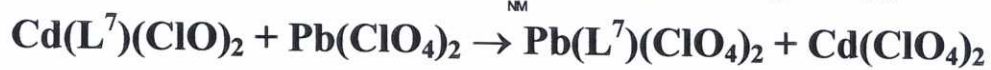
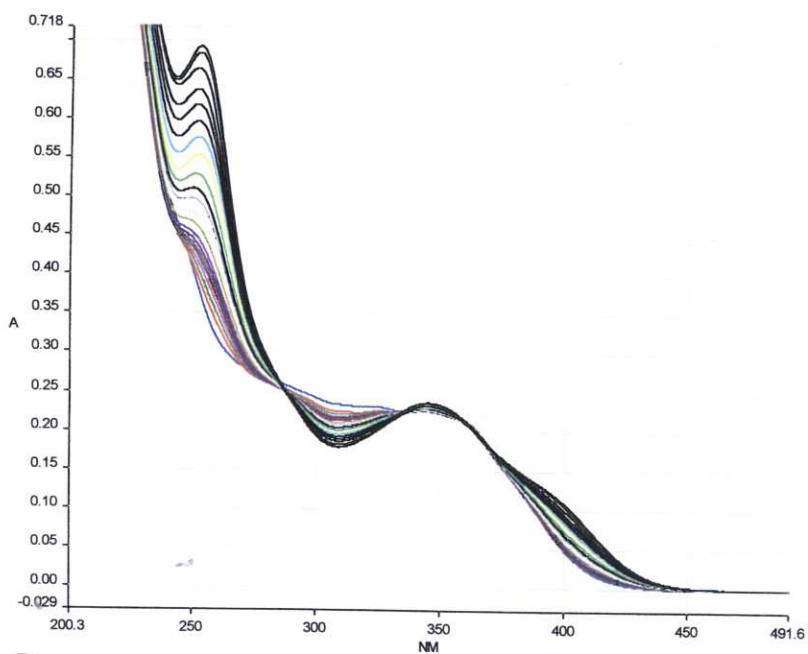
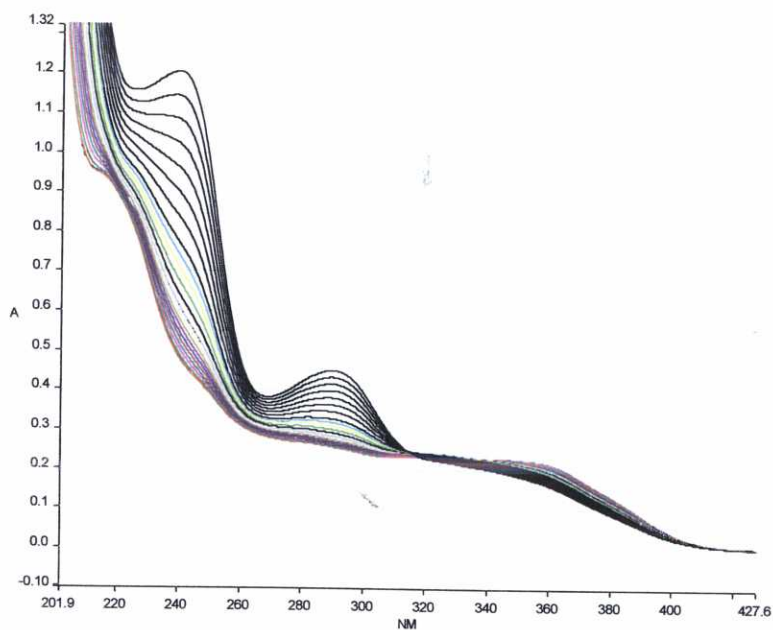


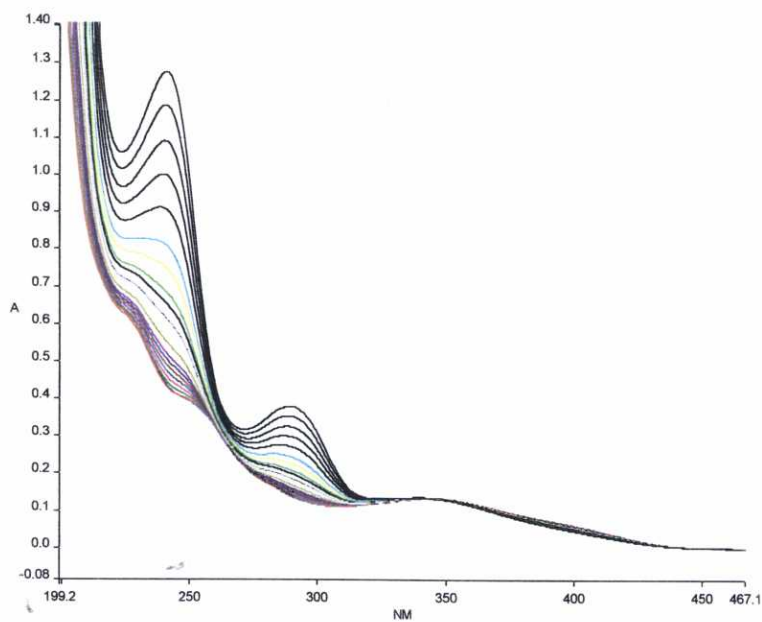
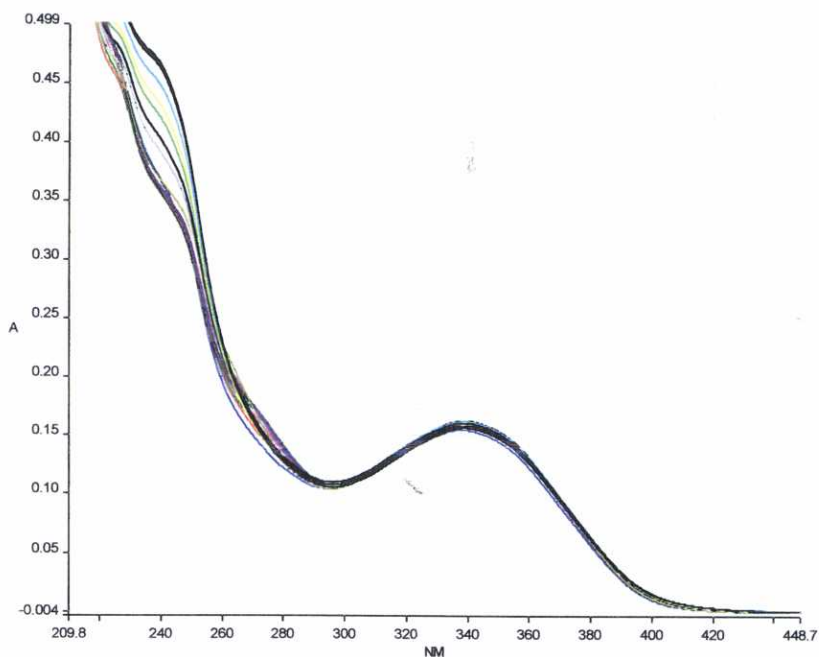


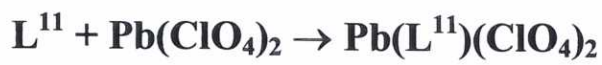
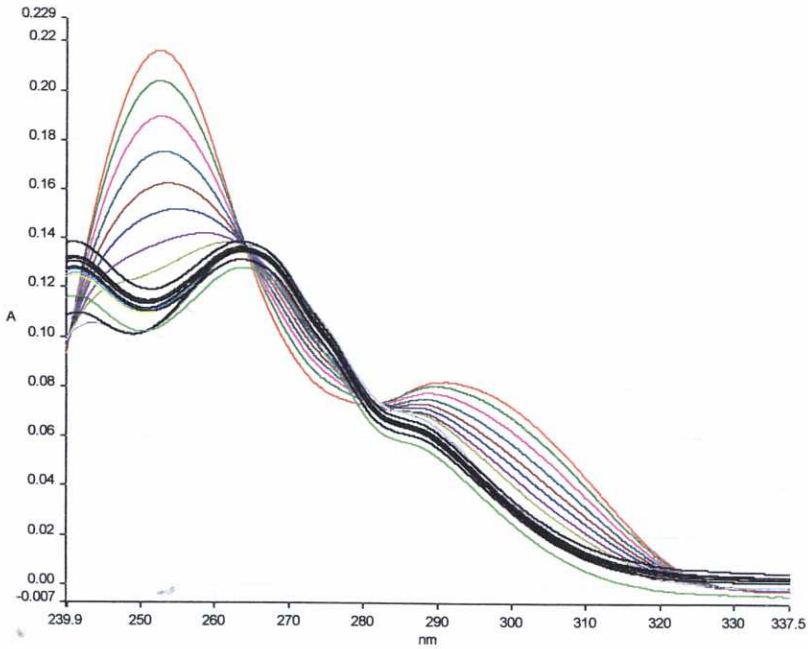
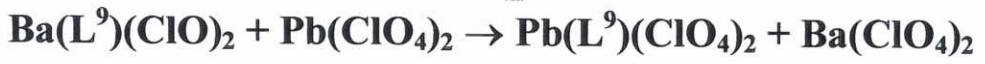
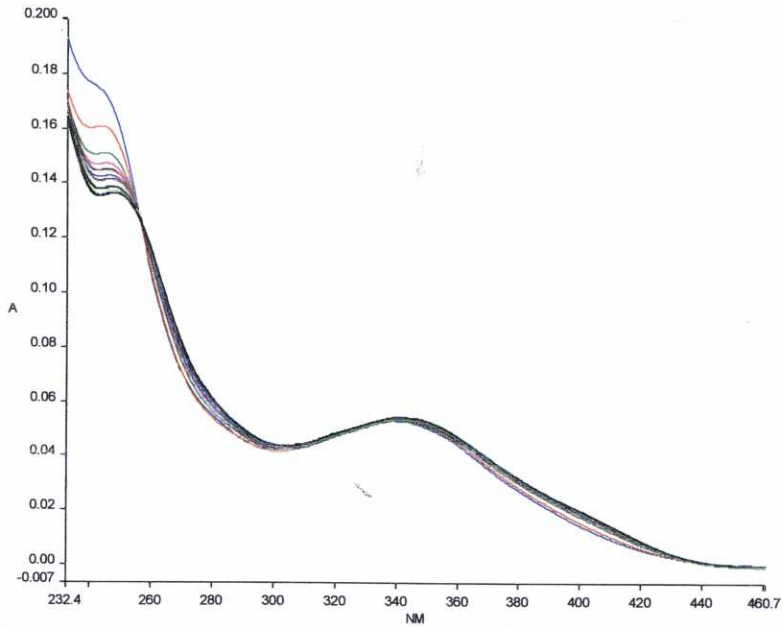


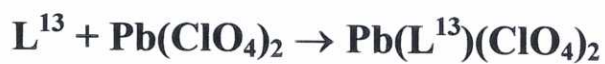
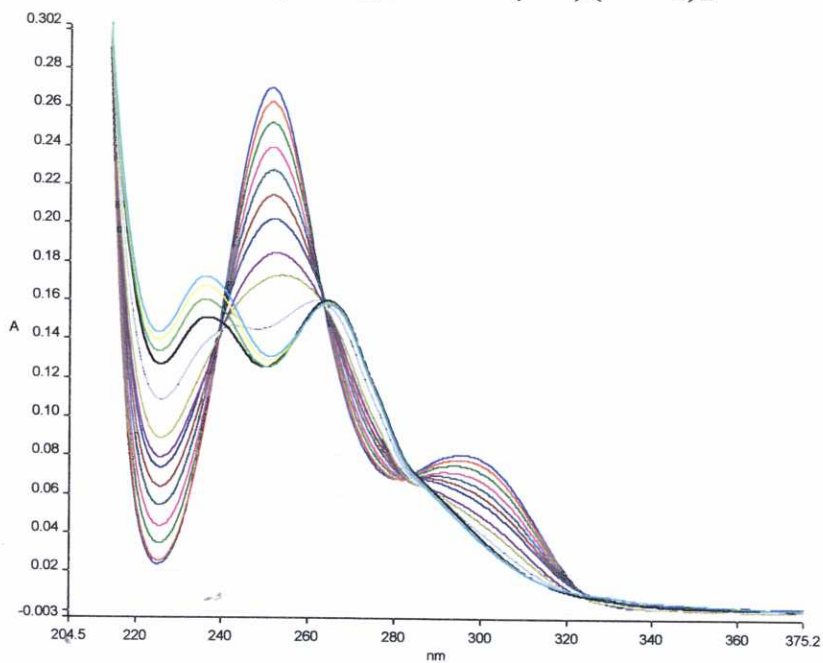
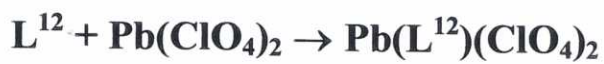
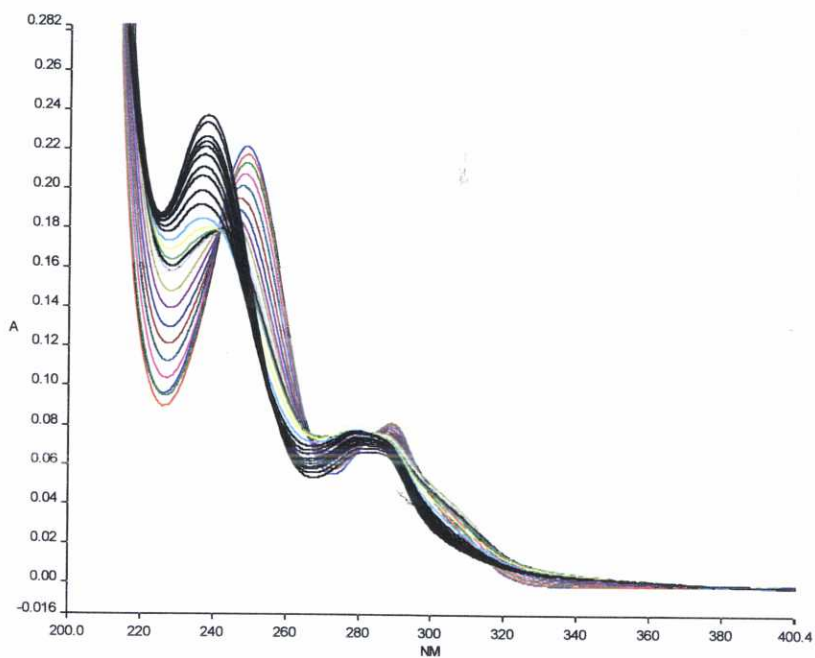


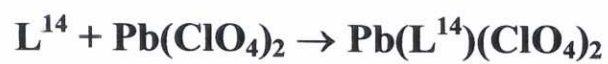
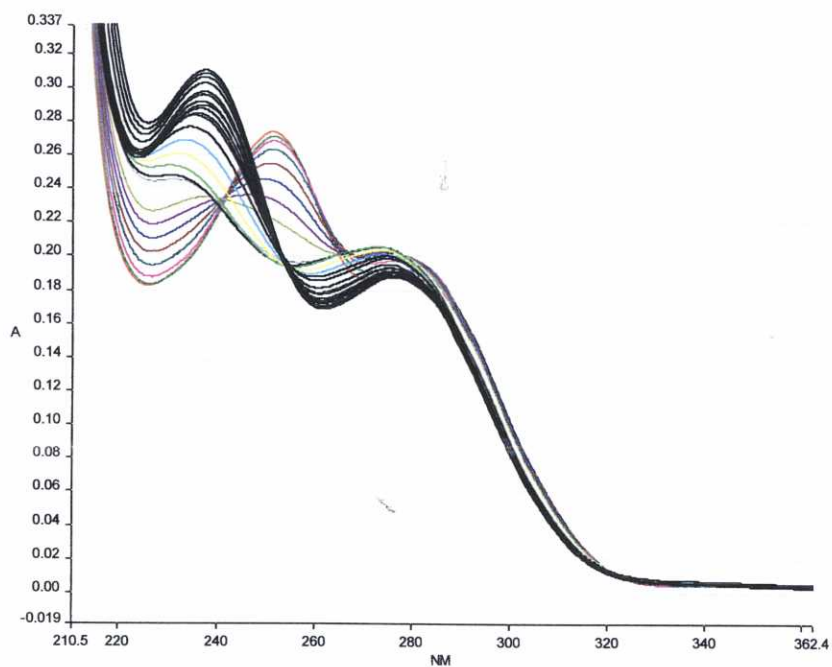






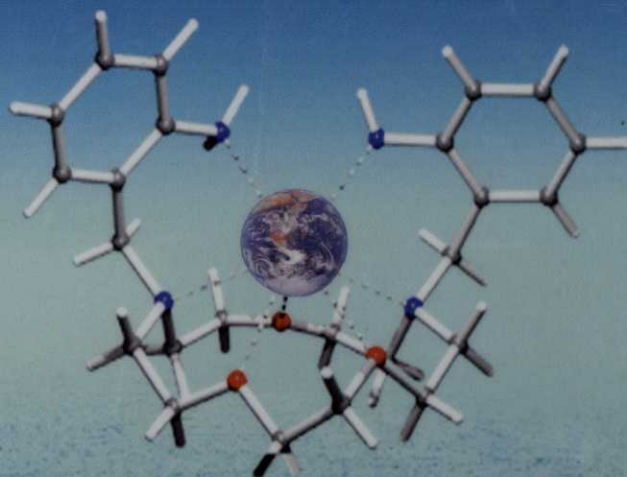








Facultade de Ciencias
UNIVERSIDADE DA CORUÑA



UNIVERSIDADE DA CORUÑA
Servicio de Bibliotecas



1700744319