

**UNIVERSIDAD DE SANTIAGO DE COMPOSTELA**  
**FACULTAD DE QUÍMICA**  
**DEPARTAMENTO DE QUÍMICA INORGÁNICA**



**Diseño, síntesis y propiedades de nuevos  
receptores aza-, oxaaza- y tioaza-  
macrocíclicos y de sus complejos metálicos**

**Cristina Núñez González**

**Junio 2009**



Memoria presentada por la graduada *Cristina  
Núñez González* para la obtención del Grado de  
Doctor por la Universidad de Santiago de  
Compostela





Dña M<sup>a</sup> RUFINA BASTIDA DE LA CALLE, CATEDRÁTICA, DEL DEPARTAMENTO DE QUÍMICA INORGÁNICA DE LA UNIVERSIDAD DE SANTIAGO DE COMPOSTELA, Dña. LAURA M<sup>a</sup> VALENCIA MATARRÁNZ, DOCTORA, DEL DEPARTAMENTO DE QUÍMICA INORGÁNICA DE LA UNIVERSIDAD VIGO

**HACEN CONSTAR:**

Que el trabajo que se recoge en la memoria titulada DISEÑO, SÍNTESIS Y PROPIEDADES DE NUEVOS RECEPTORES AZA-, OXAAZA- Y TIOAZA-MACROCÍCLICOS Y DE SUS COMPLEJOS METÁLICOS, fue realizado, bajo nuestra dirección, por la Graduada en Química Dña. Cristina Núñez González, en el Departamento de Química Inorgánica de la Universidad de Santiago de Compostela, y que autorizamos su presentación como Tesis Doctoral, para la obtención del grado de Doctora en Química por parte de la interesada.

Santiago de Compostela, 18 de Marzo de 2009

Fdo: M<sup>a</sup> Rufina Bastida de la Calle

Fdo: Laura M<sup>a</sup> Valencia Matarránz

Fdo: Cristina Núñez González



## *Agradedimientos*

En primer lugar, quiero mostrar mi agradecimiento a mis directoras de tesis, *Rufina Bastida de la Calle* y *Laura María Valencia Matarránz*, por integrarme en el grupo de investigación, por la dirección y gran apoyo en la realización de esta Tesis. Sin vuestra ayuda la consecución de este trabajo hubiera sido imposible. Muchas gracias de todo corazón a las dos porque para mí es una satisfacción haber contado con vuestra confianza a lo largo de todos estos años.

Al profesor *Alejandro Macías Luaces*, por la ayuda prestada y la paciencia durante todo este tiempo. Quiero agradecer también al profesor *Adolfo Rodríguez* la amabilidad y buen humor.

A todos los profesores del Departamento de Química Inorgánica por la ayuda prestada durante la realización de este trabajo.

A mis compañeras del grupo de investigación: *Anxela* y *Verónica*, quiero agradeceros todas las horas que hemos pasado juntas, vuestros ánimos y excelente humor.

A todos los compañeros del departamento de Química Inorgánica y en especial a: *Migui*, *Madó*, *Daniel*, *Vanesa*, *María José*, *Rosa*, *Ana*, *Adrián*, *Gustavo*, *Jóse Manuel*...y de los que me olvido pero que habéis contribuido a crear ese buen ambiente que siempre hubo y que espero que siempre habrá. A *Juan* y a *Cristina* por intentar solucionar mis problemas con la mejor intención y amabilidad.

A mis amigos de Santiago: *Patricia*, *Ana*, *Rosa*, *Martha*, *Migui*, por compartir conmigo tantos momentos buenos y ayudarme aún más en los malos. No sabéis lo importante que fue para mí que me escucharáis y aconsejaráis a lo largo de todos estos años.

A mis amigas de toda la vida: *Soraya*, *Vanesa*, *Patricia* y *María*, porque habéis estado ahí durante mucho tiempo y seguís estando.

A todos aquellos que se alegran de que hayan llegado a buen puerto tantos años de trabajo, y espero sinceramente no olvidarme de nadie.

También deseo mostrar mi gratitud a las personas de los servicios generales de la Universidad de Santiago de Compostela, por los análisis y espectros realizados, especialmente a *Ramón* y *Mencha* de RMN y a toda la gente de rayos X.

I would like to thank *Teresa Avilés* for accepting me in his laboratory and for his assistance and hospitality during the months I have spent in the Chemistry Department, Faculdade de Ciências e Tecnologia (Universidade Nova de Lisboa), Monte de Caparica, Portugal.

Al profesor José Luis Capelo por la ayuda en la interpretación de las medidas realizadas por MALDI-TOF-MS. A los profesores Alberto Rizzi, Joan Ribas y Luis Lezama por la ayuda en la interpretación de las medidas magnéticas.

*Por último, quiero mostrar mi agradecimiento y cariño, de forma especial, a las personas más importantes, sin las cuales esta tesis no habría llegado a su fin:*

*A Carlos Lodeiro. En primer lugar el haberme aceptado en tu grupo de investigación en la Universidade Nova de Lisboa para desenvolver gran parte de este trabajo; en segundo lugar, la ayuda y el interés prestado en mi trabajo, y por último, y no por ello menos importante, la comprensión y el apoyo que me diste a lo largo de todo este tiempo que hizo que llegare hasta aquí.*

*A Marta Mato. Por estar abí siempre que te necesité y aclarar mis infinitas dudas con tanta paciencia. Te deseo de corazón toda la suerte del mundo porque sabes lo mucho que vales.*

*A mis padres, Jesús y Encarna. Es muy difícil resumir en dos o tres líneas todo lo que os tengo que agradecer. Gracias por vuestro apoyo y comprensión en todo momento y por no dejar que tirase la toalla. Sóis los mejores y por eso os quiero tanto.*

*A mi hermana y mi cuñado, María y Miguel. Me habéis hecho la vida más divertida y siempre habéis intentado entenderme, pero sobre todo, que siempre puedo contar con vosotros en los momentos más difíciles.*

*A mis abuelos. Sé que aunque no entendiéis nada de química estáis orgullosos de mí y yo de vosotros.*

*A David. Eres una de las mejores personas que conozco, por toda la paciencia que tuviste durante todos estos años y por toda la que espero que sigas teniendo. Muchas gracias por todo.*

Por último, a la Xunta de Galicia por la financiación de este trabajo a través de los proyectos: “Complejos macrocíclicos con potenciales aplicaciones tecnológicas” PGIDIT04PXIB20901PR, “Nuevos receptores macrocíclicos ditópicos: diseño y aplicaciones” PGIDIT07PXIB209039PR, “Consolidación e estructuración de unidades de investigación competitivas (GI-1962). Programa Xeral de Consolidación e Estructuración do Sistema Galego de I+D+I” INCITE08ENA20904ES; y al Ministerio de Educación y Ciencia. “Acciones Integradas Hispano-Portuguesas” por el proyecto: “Nuevos sensores químicos macrocíclicos fluorescentes de iones metálicos con *pendant-arms* con unidades excitables en el visible: dansilo, indol, rodamina y cumarina” HP2006-0119.

*Esta Tesis está dedicada a mi familia:  
A mis padres, Jesús y Encarna,  
a María y Miguel, y a David*









**ABREVIATURAS**

<b>Ar</b>	Aromático
<b>COSY</b>	Correlation Spectroscopy
<b>DEPT</b>	Distortionless enhancement by polarization transfer
<b>DMSO</b>	Dimetilsulfóxido
<b>EtOH</b>	Etanol
<b>Ec.</b>	Ecuación
<b>FAB</b>	Fast atom Bombardment
<b>HMQC</b>	Heteronuclear Multiple-Quantum Correlation
<b>HSQC</b>	Heteronuclear Single-Quantum Correlation
<b>IR</b>	Infrarrojo
<b>Ln</b>	Lantánido
<b>M</b>	Metal
<b>M:L</b>	Relación estequiométrica entre el metal y el ligando
<b>MB</b>	Magnetones de Bohr
<b>MeOH</b>	Metanol
<b>miba</b>	Alcohol 3-nitrobencílico
<b>Ph</b>	Fenilo
<b>Py</b>	Piridina
<b>RMN</b>	Resonancia Magnética Nuclear
<b>UV-Vis</b>	Ultravioleta-Visible
<b>u.m.a.</b>	Unidades de masa atómica
<b>mmol</b>	Milimoles
<b>Rdto</b>	Rendimiento
<b>T<sup>a</sup></b>	Temperatura
<b>r.m.s.</b>	Desviación cuadrática media



**PARTE I: INTRODUCCIÓN**

<b><u>1.- QUÍMICA DE LOS COMPUESTOS MACROCÍCLICOS</u></b>	<b>1</b>
<b>1.1.- Revisión histórica</b>	<b>1</b>
<b>1.2.- Características generales</b>	<b>3</b>
1.2.1.- Clasificación de los sistemas macrocíclicos	3
1.2.2.- El efecto macrocíclico	5
1.2.3.- El tamaño de cavidad y del catión metálico. Hibridación	6
1.2.4.- Otras consideraciones	7
<b>1.3.- Síntesis de los ligandos macrocíclicos</b>	<b>9</b>
1.3.1.- Síntesis directa	9
1.3.2.- Síntesis <i>template</i> o “plantilla”	10
<b>1.4.- Síntesis de complejos con ligandos macrocíclicos</b>	<b>14</b>
<b><u>2.- MACROCICLOS CON <i>PENDANT-ARMS</i></u></b>	<b>15</b>
<b><u>3.- LOS MACROCICLOS Y LA QUÍMICA SUPRAMOLECULAR</u></b>	<b>18</b>
<b><u>4.- CARACTERÍSTICAS GENERALES DE LOS METALES</u></b>	<b>20</b>
<b>4.1.- Co(II)</b>	<b>20</b>
<b>4.2.- Ni(II)</b>	<b>21</b>
<b>4.3.- Cu(II)</b>	<b>22</b>
<b>4.4.- Ag(I)</b>	<b>23</b>
<b>4.5.- Zn(II) y Cd(II)</b>	<b>24</b>
<b>4.6.- Al(III) y Cr (III)</b>	<b>25</b>
<b>4.7.- Espectroscopia UV-Vis</b>	<b>26</b>
4.7.1.- Complejos de Co(II)-d <sup>7</sup>	27
4.7.1.1.- Índice de coordinación 6	27
4.7.1.2.- Índice de coordinación 5	28
4.7.1.3.- Índice de coordinación 4	30
4.7.2.- Complejos de Ni(II)-d <sup>8</sup>	31
4.7.2.1.- Índice de coordinación 6	31

## Índice

---

4.7.2.2.- Índice de coordinación 5	32
4.7.2.3.- Índice de coordinación 4	33
4.7.3.- Complejos de Cu(II)-d <sup>9</sup>	33
4.7.3.1.- Índice de coordinación 6	33
4.7.3.2.- Índice de coordinación 5	34
4.7.3.3.- Índice de coordinación 4	34
<b>4.8.- Medidas magnéticas</b>	<b>35</b>
<b>4.9.- Ln(III)</b>	<b>37</b>
4.9.1.- RMN en complejos paramagnéticos de los lantánidos	39
4.9.1.1.- Desplazamientos inducidos por los lantánidos (LIS)	39
4.9.1.2.- Relaciones inducidas por los lantánidos (LIR)	42
<b><u>5.- APLICACIONES DE LOS LIGANDOS MACROCÍCLICOS Y DE SUS COMPLEJOS METÁLICOS</u></b>	<b><u>45</u></b>
5.1.- Biocatálisis	45
5.2.- Agentes de contraste en Resonancia Magnética de Imagen	46
5.3.- Hidrólisis de ésteres fosfonato en ADN y ARN	48
5.4.- Receptores aniónicos	49
5.5.- Sensores químicos de fluorescencia	51
5.5.1.- El cromóforo naftaleno	56
5.5.2.- El cromóforo 8-hidroxiquinolina	59
5.5.2.1.- Compuestos de coordinación derivados de 8-hidroxiquinolina	60
5.5.2.2.- Receptores macrocíclicos con 8-hidroxiquinolina	63
<b><u>6.- OBJETIVOS Y PLAN DE TRABAJO</u></b>	<b><u>67</u></b>
<b><u>7.- REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA</u></b>	<b><u>73</u></b>
7.1.- Ligandos derivados de L: L <sup>1</sup> , L <sup>2</sup> , L <sup>3</sup>	73
7.2.- Ligandos similares a L <sup>4</sup>	83
7.3.- Ligandos similares a L <sup>5</sup>	91

## *Índice*

---

7.4.- Ligandos derivados de 2,6-bis(2-formilfenoximetil)piridina: L <sup>6</sup> , L <sup>7</sup> , L <sup>8</sup>	94
7.5.- Ligandos derivados de 2,2'-(1,3-fenilenbis(metileno)bis(oxi))dibenzaldehido: L <sup>9</sup> , L <sup>10</sup>	101

### PARTE II: EXPERIMENTAL

---

<b>1.- DISOLVENTES Y REACTIVOS</b>	<b>103</b>
1.1.- Disolventes	103
1.2.- Disolventes deuterados	103
1.3.- Reactivos	104
1.4.- Sales metálicas	105
<b>2.- TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN</b>	<b>106</b>
2.1.- Análisis químico	106
2.2.- Espectroscopia IR	106
2.3.- Espectrometría de masas	106
2.4.- Medidas de conductividad	106
2.5.- Medidas de susceptibilidad magnética	106
2.6.- Espectroscopia UV-Vis	107
2.7.- Espectroscopia de emisión de fluorescencia	107
2.8.- Espectroscopia de resonancia magnética nuclear	107
2.9.- Puntos de fusión	107
2.10.- Difracción de rayos X	107
<b>3.- SÍNTESIS DE LOS PRECURSORES</b>	<b>109</b>
3.1.- 2,6-Diformilpiridina	109
3.2.- 2,6-Bis(clorometil)piridina	109
3.3.- 2,6-Bis(2-formilfenoximetil)piridina	110
3.4.- 2,2'-(1,3-Fenilenbis(metileno)bis(oxi))dibenzaldehido	111

<b>4.- SÍNTESIS DE LOS LIGANDOS</b>	<b>112</b>
<b>4.1.- Síntesis del ligando precursor L</b>	<b>112</b>
<b>4.2.- Síntesis del ligando precursor L'</b>	<b>113</b>
<b>4.3.- Síntesis del ligando precursor L''</b>	<b>114</b>
<b>4.4.- Síntesis del ligando L<sup>1</sup></b>	<b>115</b>
4.4.1.-Síntesis de los complejos de L <sup>1</sup>	116
<b>4.5.- Síntesis del ligando L<sup>2</sup></b>	<b>118</b>
4.5.1.-Síntesis de los complejos de L <sup>2</sup>	119
<b>4.6.- Síntesis del ligando L<sup>3</sup></b>	<b>121</b>
4.6.1.-Síntesis de los complejos de L <sup>3</sup>	122
<b>4.7.- Síntesis del ligando L<sup>4</sup></b>	<b>124</b>
4.7.1.-Síntesis de los complejos de L <sup>4</sup>	125
<b>4.8.- Síntesis de los ligandos [H<sub>4</sub>L<sup>5</sup>]Cl<sub>4</sub> y L<sup>5</sup></b>	<b>126</b>
4.8.1.-Síntesis de los complejos de L <sup>5</sup>	128
4.8.1.1.- Nitrato- y perclorato-complejos	128
4.8.1.2.- Tetrafluoroborato-complejos	128
4.8.1.3.- Síntesis de compuestos derivados del complejo [Ni <sub>2</sub> L <sup>5</sup> ](BF <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O	129
<b>4.9.- Síntesis del ligando L<sup>6</sup></b>	<b>130</b>
4.9.1.-Síntesis de los complejos de L <sup>6</sup>	131
<b>4.10.- Síntesis del ligando L<sup>7</sup></b>	<b>132</b>
<b>4.11.- Síntesis del ligando L<sup>8</sup></b>	<b>133</b>
<b>4.12.- Síntesis del ligando L<sup>9</sup></b>	<b>134</b>
<b>4.13.- Síntesis del ligando L<sup>10</sup></b>	<b>135</b>
<b>4.14.- Síntesis de los complejos con los ligandos imínicos L<sup>7</sup> y L<sup>9</sup></b>	<b>136</b>
<b>4.15.- Síntesis de los complejos con los ligandos amínicos L<sup>8</sup> y L<sup>10</sup></b>	<b>136</b>

**PARTE III: DISCUSIÓN DE RESULTADOS**

<b>5.1.- LIGANDO L<sup>1</sup></b>	<b>139</b>
5.1.1.- Síntesis del ligando	139
5.1.2.- Estructura cristalina del ligando L <sup>1</sup>	143
5.1.3.- Síntesis de los complejos de L <sup>1</sup>	146
5.1.4.- Espectroscopia IR	147
5.1.5.- Espectrometría de masas	151
5.1.6.- Medidas de Conductividad	153
5.1.7.- Estructura cristalina del complejo [Ag <sub>2</sub> L <sup>1</sup> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	153
5.1.8.- Espectroscopia de RMN	157
5.1.9.- Estudios espectrofotométricos	160
5.1.9.1.- Espectroscopia UV-Vis	160
5.1.9.2.- Espectroscopia de emisión de fluorescencia	161
5.1.9.2.1.- Efecto de la protonación en L <sup>1</sup>	162
5.1.9.2.2.- Efecto de la adición de iones metálicos en la fluorescencia de L <sup>1</sup>	167
5.1.10.- Conclusiones	173
<b>5.2.- LIGANDO L<sup>2</sup></b>	<b>175</b>
5.2.1.- Síntesis del ligando	175
5.2.2.- Estructura cristalina del ligando L <sup>2</sup>	178
5.2.3.- Síntesis de los complejos de L <sup>2</sup>	181
5.2.4.- Espectroscopia IR	182
5.2.5.- Espectrometría de masas	185
5.2.6.- Estructura cristalina del complejo [LaL <sup>2</sup> ]Br <sub>1,5</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>1,5</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub>	187
5.2.7.- Cálculos DFT	191
5.2.8.- Espectroscopia de RMN de <sup>1</sup> H	194
5.2.8.1.- Complejos diamagnéticos	194
5.2.8.2.- Complejos paramagnéticos	197
5.2.8.2.1.- Análisis de los LIS	198
5.2.9.- Espectroscopia UV-VIS	203

## Índice

---

5.2.10.- Conclusiones	206
<b>5.3.- LIGANDO L<sup>3</sup></b>	<b>209</b>
5.3.1.- Síntesis del ligando	209
5.3.2.- Estructura cristalina del ligando [HL <sup>3</sup> ](H <sub>2</sub> O)Br	212
5.3.3.- Síntesis de los complejos de L <sup>3</sup>	215
5.3.4.- Estudios de conductividad	217
5.3.5.- Espectroscopia IR	217
5.3.6.- Espectrometría de masas	220
5.3.7.- Estructura cristalina del complejo [CoL <sup>3</sup> ][CoBr <sub>0,5</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>3,5</sub> ]	222
5.3.8.- Estructura cristalina del complejo CeL <sup>3</sup> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> [[Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>5</sub> (CH <sub>3</sub> CN)](H <sub>4</sub> L <sup>3</sup> ) <sub>0,5</sub> .Br.3CH <sub>3</sub> CN	225
5.3.9.- Estructura cristalina del complejo [H <sub>2</sub> L <sup>3</sup> ][Nd(NO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> ]NO <sub>3</sub> .4,5H <sub>2</sub> O	229
5.3.10.- Espectroscopia de RMN	232
5.3.11.- Conclusiones	235
<b>5.4.- LIGANDO L<sup>4</sup></b>	<b>237</b>
5.4.1.- Síntesis del ligando	237
5.4.2.- Estructura cristalina del ligando L <sup>4</sup>	239
5.4.3.- Síntesis de los complejos de L <sup>4</sup>	242
5.4.4.- Espectroscopia IR	243
5.4.5.- Espectrometría de masas	245
5.4.6.- Medidas de conductividad	247
5.4.7.- Estructura cristalina de los complejos de L <sup>4</sup>	247
5.4.8.- Espectroscopia de RMN de <sup>1</sup> H	258
5.4.8.1.- Complejos diamagnéticos	258
5.4.8.2.- Complejos paramagnéticos	260
5.4.9.- Cálculos DFT	263
5.4.10.- Conclusiones	268



<b>5.5.- LIGANDOS [H<sub>4</sub>L<sup>5</sup>]Cl<sub>4</sub> y L<sup>5</sup></b>	<b>271</b>
5.5.1.- Síntesis del ligando [H <sub>4</sub> L <sup>5</sup> ]Cl <sub>4</sub>	271
5.5.2.- Estructura cristalina del ligando [H <sub>4</sub> L <sup>5</sup> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	274
5.5.3.- Estructura cristalina del complejo [Cu <sub>2</sub> L <sup>5</sup> Cl <sub>2</sub> ].2NO <sub>3</sub>	278
5.5.4.- Síntesis del ligando L <sup>5</sup>	281
5.5.5.- Síntesis de los perclorato- y nitrato-complejos de L <sup>5</sup>	283
5.5.6.- Espectroscopia IR de los perclorato- y nitrato-complejos de L <sup>5</sup>	284
5.5.7.- Espectrometría de masas de los perclorato- y nitrato-complejos de L <sup>5</sup>	286
5.5.8.- Medidas de conductividad de los perclorato- y nitrato-complejos de L <sup>5</sup>	287
5.5.9.- Estructura cristalina del complejo [Cu <sub>2</sub> L <sup>5</sup> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ].(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	288
5.5.10.- Estructura cristalina del complejo [Cu <sub>2</sub> L <sup>5</sup> (μ-OH)](ClO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> .H <sub>2</sub> O	291
5.5.11.- Estructura cristalina del complejo [Zn <sub>2</sub> L <sup>5</sup> (μ-H <sub>2</sub> O)(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> .0,5H <sub>2</sub> O	294
5.5.12.- Propiedades magnéticas	297
5.5.12.1.- Complejo [Cu <sub>2</sub> L <sup>5</sup> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> .2H <sub>2</sub> O	297
5.5.13.- Síntesis de los tetrafluoroborato-complejos de L <sup>5</sup>	300
5.5.14.- Espectroscopia IR de los tetrafluoroborato-complejos de L <sup>5</sup>	301
5.5.15.- Espectrometría de masas de los tetrafluoroborato-complejos de L <sup>5</sup>	302
5.5.16.- Medidas de conductividad de los tetrafluoroborato-complejos de L <sup>5</sup>	303
5.5.17.- Estructura cristalina del complejo [Cu <sub>2</sub> L <sup>5</sup> (μ-OH)](BF <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> .H <sub>2</sub> O.2CH <sub>3</sub> NO <sub>2</sub>	304
5.5.18.- Propiedades magnéticas	307
5.5.18.1.- Complejo [Co <sub>2</sub> L <sup>5</sup> ](BF <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> .8H <sub>2</sub> O	307
5.5.18.2.- Complejo [Cu <sub>2</sub> L <sup>5</sup> ](BF <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> .4H <sub>2</sub> O	308
5.5.19.- Espectroscopia electrónica de los tetrafluoroborato-complejos de L <sup>5</sup>	311
5.5.20.- Síntesis de compuestos derivados del complejo [Ni <sub>2</sub> L <sup>5</sup> ](BF <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O	314

## Índice

---

5.5.20.1.- Características de los complejos planocuadrados de Ni(II)	314
5.5.20.2.- Compuestos derivados del complejo [Ni <sub>2</sub> L <sup>5</sup> ](BF <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O	316
5.5.21.- Espectroscopia IR de los compuestos derivados del complejo [Ni <sub>2</sub> L <sup>5</sup> ](BF <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O	317
5.5.22.- Espectrometría de masas de los compuestos derivados del complejo [Ni <sub>2</sub> L <sup>5</sup> ](BF <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O	319
5.5.23.- Medidas de conductividad de los compuestos derivados del complejo [Ni <sub>2</sub> L <sup>5</sup> ](BF <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O	321
5.5.24.- Estructura cristalina del complejo [Ni <sub>2</sub> L <sup>5</sup> (CH <sub>3</sub> CN) <sub>4</sub> ](BF <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> ·4H <sub>2</sub> O·2CH <sub>3</sub> NO <sub>2</sub>	321
5.5.25.- Estructura cristalina del catión complejo [Ni <sub>2</sub> L <sup>5</sup> (H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> ] <sup>4+</sup>	324
5.5.26.- Estructura cristalina del complejo [Ni <sub>2</sub> L <sup>5</sup> (μ-Cl)(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ](BF <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ·2H <sub>2</sub> O	325
5.5.27.- Propiedades magnéticas	328
5.5.27.1.- Complejo [Ni <sub>2</sub> L <sup>5</sup> ](BF <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O	328
5.5.28.- Espectroscopia electrónica de los compuestos derivados del complejo [Ni <sub>2</sub> L <sup>5</sup> ](BF <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O	329
5.5.29.- Conclusiones	333
<b>5.6.- LIGANDO L<sup>6</sup></b>	<b>337</b>
5.6.1.- Síntesis del ligando	337
5.6.2.- Síntesis de los complejos de L <sup>6</sup>	341
5.6.3.- Espectroscopia IR	342
5.6.4.- Espectrometría de masas	344
5.6.5.- Medidas de conductividad	346
5.6.6.- Espectroscopia de RMN	346
5.6.7.- Estudios espectrofotométricos	346
5.6.7.1.- Efecto de la protonación en L <sup>6</sup>	347
5.6.7.2.- Efecto de la adición de iones metálicos	

## *Índice*

---

en la absorción y en la fluorescencia de L <sup>6</sup>	349
5.6.7.2.1.- Valoraciones con Co(II), Ni(II) y Cu(II)	349
5.6.7.2.2.- Valoraciones con Zn(II) y Cd(II)	351
5.6.7.3.- Valoraciones con aniones	353
5.6.8.- Conclusiones	356
<b>5.7.- LIGANDO L<sup>7</sup></b>	<b>359</b>
5.7.1.- Síntesis del ligando	359
<b>5.8.- LIGANDO L<sup>8</sup></b>	<b>362</b>
5.8.1.- Síntesis del ligando	362
<b>5.9.- LIGANDO L<sup>9</sup></b>	<b>365</b>
5.9.1.- Síntesis del ligando	365
<b>5.10.- LIGANDO L<sup>10</sup></b>	<b>368</b>
5.10.1.- Síntesis del ligando	368
<b>5.11.- SÍNTESIS DE LOS COMPLEJOS DE L<sup>7</sup>, L<sup>8</sup>, L<sup>9</sup> y L<sup>10</sup></b>	<b>371</b>
5.11.1.- Síntesis de los complejos de aluminio de L <sup>7</sup> y L <sup>9</sup>	371
5.11.2.- Espectroscopia IR	371
5.11.3.- Espectrometría de masas	373
5.11.4.- Medidas de conductividad	374
5.11.5.- Síntesis de los complejos de L <sup>8</sup> y L <sup>10</sup>	374
5.11.6.- Espectroscopia IR	375
5.11.7.- Espectrometría de masas	377
5.11.8.- Medidas de conductividad	378
5.11.9.- Espectroscopia de RMN	379
5.11.10.- Estudios espectrofotométricos y espectrométricos	379
5.11.10.1.- Estudios espectrofotométricos.	
Espectroscopia UV-Vis y de emisión de fluorescencia	379

## *Índice*

---

5.11.10.2.- Estudios espectrométricos por espectrometría de masas MALDI-TOF	385
5.11.11.- Conclusiones	389

### **PARTE IV: SUMMARY AND CONCLUSIONS**

<b><u>SUMMARY AND CONCLUSIONS</u></b>	<b><u>391</u></b>
---------------------------------------	-------------------

### **PARTE V: ANEXO**

El anexo se encuentra en el CD adjunto a esta memoria. Incluye el archivo “espectros .pdf”, donde se recogen los espectros de IR, masas, UV-Vis y de RMN de los compuestos descritos en la memoria.

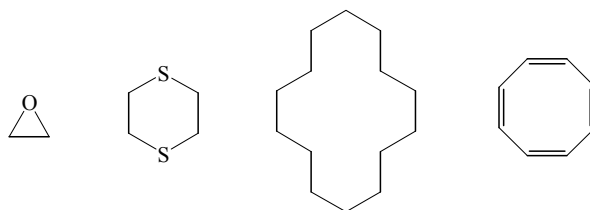
## *I. INTRODUCCIÓN*



## 1. QUÍMICA DE LOS COMPUESTOS MACROCÍCLICOS

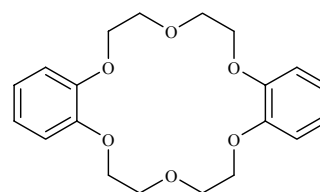
### 1.1. Revisión histórica

Una de las áreas de investigación más importantes de la Química Inorgánica es la Química Supramolecular en la cual juegan un papel importante los compuestos macrocíclicos. Un ligando macrocíclico se puede definir como “una estructura cíclica que posea un mínimo de tres heteroátomos que puedan actuar como dadores en un anillo de al menos nueve miembros”. Aunque esta definición es pragmática y empírica, esencialmente quiere significar que un ligando macrocíclico puede enlazar a un átomo metálico dentro de su cavidad central, con lo que moléculas que son demasiado pequeñas o que no contienen átomos dadores no se ajustan a esta definición (**figura 1**).<sup>1</sup>



**Figura 1.** Algunas moléculas cíclicas que no son consideradas como macrociclos.

Sus inicios se remontan a mediados del siglo XX con la obtención de los primeros macrociclos sintéticos: las *ftalocianinas*,<sup>2,3</sup> cuya síntesis fue controlada mediante iones metálicos y guarda relación con dos porfirinas naturales: *hemoglobina* y *clorofila*. La aparición de estos compuestos cautivó rápidamente a la comunidad científica que advirtió sus posibles aplicaciones como modelos de sistemas



**Figura 2.** Éter corona.

<sup>1</sup> E. C. Constable, “*Coordination chemistry of macrocyclic compounds*”, Oxford University Press, New York, (1999).

<sup>2</sup> Jerry L. Atwood, J. Eric, D. Davies, “*Compreh. Supramol. Chem.*”, Pergamon, 9, (1995), 14.

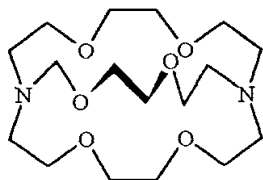
<sup>3</sup> O. Bekaroglu, *Appl. Organomet. Chem.*, 10, (1996), 605.

biológicos. El punto de inflexión de esta incipiente disciplina se produce con la aparición de los éteres corona (**figura 2**) de Pedersen<sup>4</sup> y su complejación con iones de distintos metales.

La segunda mitad de la década de los 60 fue clave para este tipo de química, con la síntesis de estructuras macrocíclicas como agentes de complejación particularmente efectivos y selectivos. El hecho de que complejos de ligandos macrocíclicos estuvieran involucrados en gran número de sistemas biológicos ha servido para reconocer la importancia de

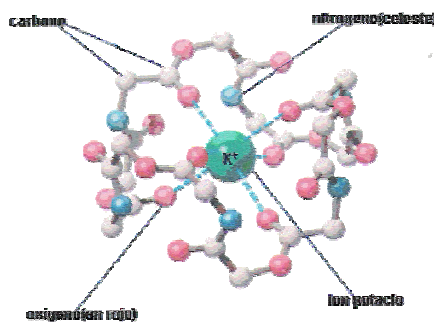
estos compuestos, puesta de manifiesto en procesos tan importantes como la *fotosíntesis* o el *transporte de oxígeno en mamíferos*. Todo esto ha proporcionado una motivación para la investigación de la química de coordinación de estos sistemas.<sup>5</sup>

En esa época e inspirado en los trabajos de Pedersen, J.-M. Lehn desarrolló una gran variedad de agentes complejantes de diferentes iones metálicos, lo que permitió el nacimiento de una nueva disciplina que el propio Lehn denominaría “química supramolecular”.<sup>6</sup> El término supramolecular se refiere a los conjuntos ordenados de moléculas que se mantienen unidos por interacciones no covalentes, como las uniones metal-ligando, enlaces de hidrógeno o las fuerzas de van der Waals. Un ejemplo de este tipo de estructuras se puede encontrar en la naturaleza con la coordinación del ion  $K^+$  a la valinomicina (**figura 3**),<sup>7</sup> la cual transporta selectivamente el ion potasio a través de una membrana celular, destruyendo así el gradiente de concentración de dicho ion.



**Figura 4**

El interés de Lehn en el transporte selectivo de iones metálicos a través de las membranas, fue lo que le llevó a idear los primeros polimacrociclos, llamados criptandos (**figura 4**). Estas estructuras tridimensionales con enlaces éter, aprovechan



**Figura 3.** Complejo de  $K^+$  con el ligando valinomicina.

<sup>4</sup> C. J. Pedersen, *J. Am. Chem. Soc.*, 89, (1967), 7017.

<sup>5</sup> D. H. Busch, *Rec. Chem. Prog.*, 25, (1964), 107.

<sup>6</sup> J.-M. Lehn, *J. Inclus. Phenom.*, 6, (1988), 351.

<sup>7</sup> B. Dietrich, P. Viout, J.-M. Lehn “*Macrocyclic Chemistry*”. VCH, Weinheim (Alemania) (1993).



la capacidad de complejación de los éteres corona, para formar estructuras supramoleculares tridimensionales muy estabilizadas debido al mayor carácter encapsulante del ligando formado.

Más recientemente, con el desarrollo de nuevas vías de obtención de dichos ligandos<sup>8</sup> se han podido sintetizar nuevas clases de ligandos macrocíclicos como: poliazamacrociclos saturados, macrociclos imínicos bases de Schiff, polioxa- y polioxaazamacrociclos, criptandos, ciclodextrinas, etc.

En los últimos treinta años, el estudio de la química de coordinación de ligandos macrocíclicos se ha convertido en objeto de importantes investigaciones. Disciplinas tales como la bioinorgánica, catálisis, hidrometalurgia, radioinmunoterapia, etc., han experimentado un considerable estímulo debido al empleo de este tipo de ligandos.

## 1.2. Características generales

### 1.2.1. Clasificación de los sistemas macrocíclicos

Los ligandos macrocíclicos se pueden clasificar en función de los átomos dadores que posean o en base a su topología.

❖ En función de la naturaleza de los átomos dadores,<sup>9</sup> en primer lugar están los sistemas que contienen fundamentalmente nitrógeno, azufre, fósforo o arsénico como átomos dadores, dando lugar a macrociclos que forman complejos muy estables con la mayoría de los metales de transición y metales pesados como Pb, siendo menos estables, en cambio, con metales alcalinos y alcalinotérreos. En segundo lugar están aquellos ligandos macrocíclicos que incorporan átomos de oxígeno, como es el caso de los éteres corona.

Esta clasificación está íntimamente relacionada con el concepto ácido-base, durando introducido por R. G. Pearson.<sup>10</sup> Según la teoría de Pearson, podemos decir que

---

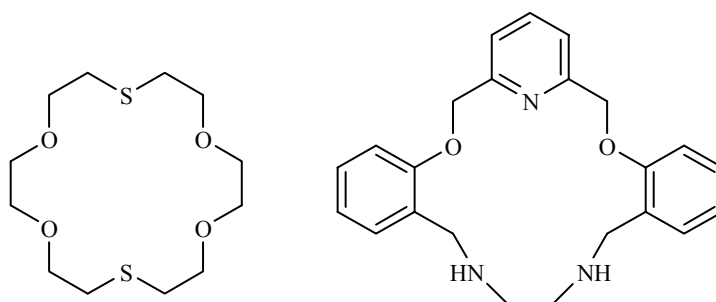
<sup>8</sup> (a) K. Zieglere, *Methoden der Organischen Chemie* (Houben Wegl), Geoge Thieme Verlag, Stuttgart, 4/2, (1955), 729. (b) G. A. Melson, Ed., *Coordination Chemistry of Macrocyclic Compounds*, Plenum Press, New York, (1979).

<sup>9</sup> L. F. Lindoy, *"The Chemistry of Macrocyclic Ligand Complexes"*, Cambridge University Press, Cambridge (1989).

<sup>10</sup> R. G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.*, 85, (1983), 3533.

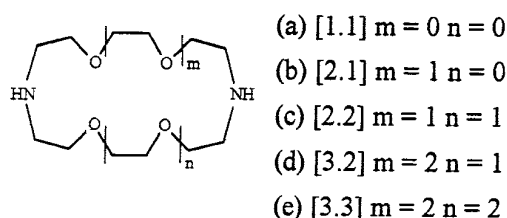
los ligandos con átomos dadores de oxígeno y/o nitrógeno (éste último en menor medida), presentan una mayor afinidad por los cationes metálicos duros como son los alcalinos, alcalinotérreos y lantánidos, mientras que los ligandos que contienen azufre, fósforo o arsénico, tienden a formar complejos más estables con los metales de transición y otros iones de metales pesados.

Es interesante señalar que las diferentes características de los átomos dadores pueden darse al mismo tiempo en un mismo ligando, logrando así una mayor selectividad para coordinar a un sustrato determinado. Este es el caso de los oxatía u oxaaza-macrociclos (**figura 5**).



**Figura 5.** Ejemplos de oxatía- y oxaaza-macrociclos.

Una de las características más importantes de los ligandos oxaaza-macrociclos, es que poseen propiedades intermedias entre los éteres corona y los poliaza-macrociclos. El primer ejemplo de un oxaaza-macrociclo (**figura 6**) fue obtenido por J.-M. Lehn y colab.<sup>11</sup>

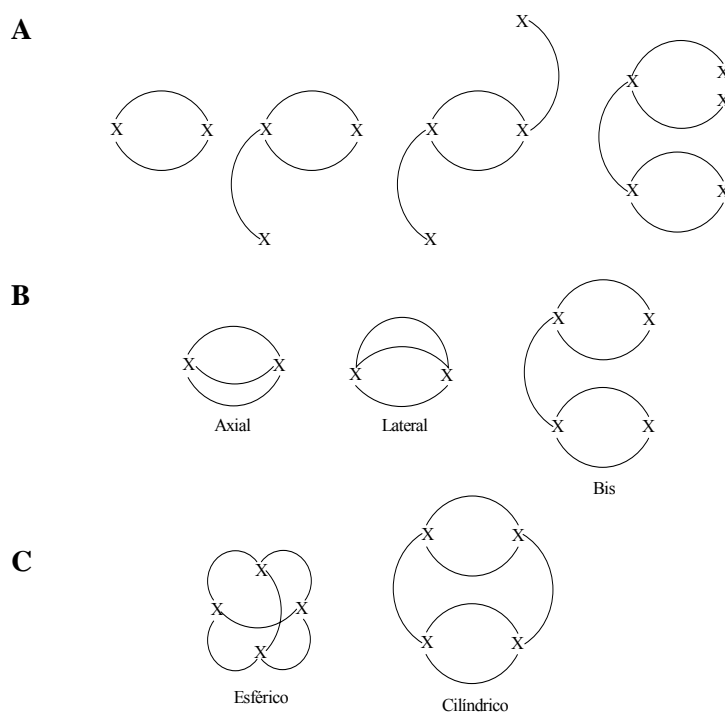


**Figura 6.** Primer ejemplo de oxaaza-macrociclo.

❖ Otra clasificación que se puede hacer de los ligandos macrocíclicos es en base a su topología,<sup>12</sup> de manera que se pueden clasificar en función de los ciclos que los forman, pudiendo ser mono, bi, tri o policíclicos. Sólo los monociclos simples, sin ninguna ramificación, son bidimensionales; el resto tienen una estructura tridimensional (**figura 7**).

<sup>11</sup> B. Dietrich, P. Viout, J.-M. Lehn, "Macrocyclic Chemistry: Aspects of Organic and Inorganic Supramolecular Chemistry", Weinheim, New York, Basel, Cambridge: VCH (1992).

<sup>12</sup> J. M. Lehn, *Acc. Chem. Res.*, 11(2), (1978), 49.



**Figura 7.** Topología de los ligandos macrocíclicos: A) Monociclos, B) Biciclos y C) Triciclos.

### 1.2.2. El efecto macrocíclico

Este término se refiere a una estabilidad adicional, cinética y termodinámica que se presenta en los complejos de los ligandos cíclicos respecto a otros complejos con ligandos de cadena abierta. Los primeros autores en señalar este tipo de efecto fueron Cabbiness y Margerum,<sup>13</sup> describiendo que la estabilidad de los ligandos tetraamínicos cíclicos era 10 veces mayor que el efecto quelato observado para complejos de Cu(II) con aminas monodentadas y multidentadas.

A pesar de la unanimidad entre los autores con respecto a la existencia del efecto macrocíclico, no está del todo definido cuál es el origen termodinámico de dicho efecto, ya que unos autores afirman que se debe a factores entrópicos,<sup>14</sup> mientras que otros apuntan a un origen entálpico del efecto macrocíclico.

<sup>13</sup> D. K. Cabbiness, D. W. Margerum, *J. Am. Chem. Soc.*, 91, (1969), 6540.

<sup>14</sup> D. Munro, *Chem. Br.*, 13, (1977), 100.

Además de los factores mencionados anteriormente, existen otros que también pueden afectar a la estabilidad termodinámica de los complejos macrocíclicos, como son los cambios de los reactivos y productos en solución, diferencias en las interacciones de enlace de hidrógeno entre las aminas cíclicas y sus homólogos abiertos, etc.

También se puede hablar de un efecto macrocíclico cinético ya que normalmente las reacciones de complejación y disociación son más lentas en compuestos macrocíclicos que en ligandos análogos de cadena abierta.

### 1.2.3. El tamaño de la cavidad y del catión metálico. Hibridación

El tamaño de la cavidad de un ligando macrocíclico es un parámetro estructural de gran importancia, ya que influye de forma notable en las propiedades de los complejos cíclicos y esto repercute en su selectividad.

Los átomos dadores se encuentran espaciados de tal manera que cuando coordinan forman anillos quelato de cinco, seis e incluso de siete miembros. De esta forma, un macrociclo con tres átomos dadores presentará cavidades de entre nueve y trece miembros, uno con cuatro de entre doce y diecisiete, y otro de seis entre dieciocho y veinticinco miembros.

La naturaleza de los átomos dadores y su hibridación también afecta al tamaño de la cavidad macrocíclica, pudiéndose producir expansiones o contracciones del anillo como consecuencia de la coordinación de iones metálicos cuyos radios son mayores o menores que el tamaño del hueco natural del macrociclo.<sup>15</sup>

El cambio de un átomo dador pequeño por otro de mayor tamaño afecta a la cavidad disponible, reduciéndola. Pero este efecto tiene como contrapartida el incremento de la circunferencia del anillo macrocíclico que provoca de la formación de enlaces más largos con el átomo de mayor tamaño. Así, esto es lo que suele ocurrir cuando se sustituye un átomo de nitrógeno por uno de azufre.

La hibridación del átomo dador es otro factor que influye en el tamaño del hueco del anillo macrocíclico. Los ligandos a los que se les sustituye un determinado átomo

---

<sup>15</sup> M. G. Drew, J. Nelson, S. M. Nelson, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1685, (1981).

dador de tipo amina ( $sp^3$ ) por otro tipo imino ( $sp^2$ ) tienden a reducir la cavidad del anillo al disminuir la distancia entre los átomos dadores contiguos. Pero este efecto se ve compensado por el menor volumen de los híbridos  $sp^2$ . El solapamiento con el orbital del metal conduce a una disminución de la longitud de enlace M – N( $sp^2$ ).

Cuando el radio del ion metálico y el radio de la cavidad son adecuados, el ion metálico puede situarse en el centro de la cavidad del ligando y en su mismo plano, de manera que las distancias entre el centro metálico y los átomos dadores del ligando son óptimas. Esto permite la obtención de un complejo en el que la estabilidad es máxima.

Si la cavidad del ligando es muy pequeña, son otros los factores que cobran importancia a la hora de determinar la estabilidad de los complejos. Del mismo modo, cuando la cavidad del ligando es demasiado grande, la correspondencia entre el tamaño del catión y el tamaño de la cavidad, deja de ser un factor determinante en la estabilidad del complejo formado.

#### 1.2.4. Otras consideraciones

Cram<sup>16</sup> fue el primer autor en emplear el término “*química receptor-sustrato*”, para describir el campo, hasta entonces relativamente nuevo, de la química de complejación ejemplificada por los éteres corona y criptandos. Cram comprobó que tanto unos como otros, cuando se encontraban en su forma libre, no disponían de una cavidad apropiada para alojar al ion metálico, ni tenían sus átomos dadores dispuestos adecuadamente para poder coordinar al metal. En estos casos, la complejación de un catión metálico por parte de un ligando macrocíclico debe de ir precedida por la reorganización y desolvatación del mismo, con lo que se produciría una disminución de la estabilidad del complejo resultante. Por este motivo, se enunció el *principio de complementariedad* y el *principio de preorganización* para aplicarlos en el diseño y síntesis de nuevos receptores moleculares.

---

<sup>16</sup> D. J. Cram, J. M. Cram, *Science*, 183, (1974), 803.

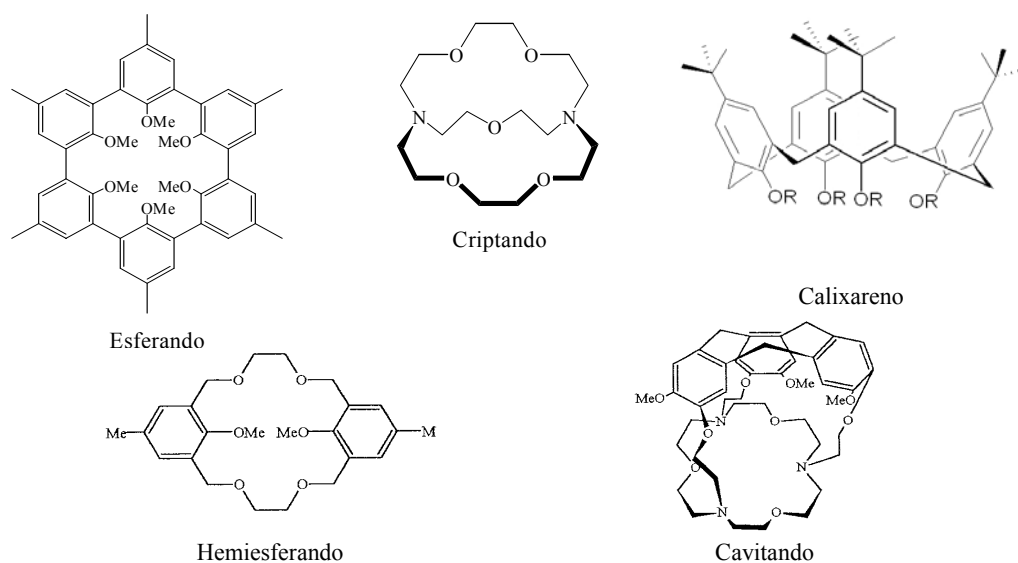
### ❖ Principio de complementariedad

El reconocimiento estructural de una molécula receptora hacia un sustrato determinado viene regido por el principio de complementariedad. Este principio viene a decir básicamente que en un complejo, la molécula receptora debe poseer unos puntos de enlace que puedan contactar y atraer al sustrato, sin que se generen repulsiones internas. Para conseguir esto, es necesario obtener un ligando (receptor) que se enlace perfectamente al sustrato, es decir, que se adapte de forma óptima a los requerimientos del sustrato, en términos de tamaño, número, tipo y distribución de los átomos dadores, conformación, compatibilidad esférica de grupos vecinos, etc.

### ❖ Principio de preorganización

Un ligando se dice que está preorganizado cuando la conformación que adopta al enlazarse a un sustrato es prácticamente idéntica a la que tiene en estado libre. Cuanto menos solvatado y más organizado esté un ligando antes de la complejación, más estables serán los complejos formados.

Hoy en día existe una gran cantidad de receptores macrocíclicos, muchos de los cuales han sido diseñados específicamente para que posean unas propiedades determinadas. A continuación se muestra de forma resumida y muy esquemática, algunas de las clases de macrociclos más representativas (**figura 8**).

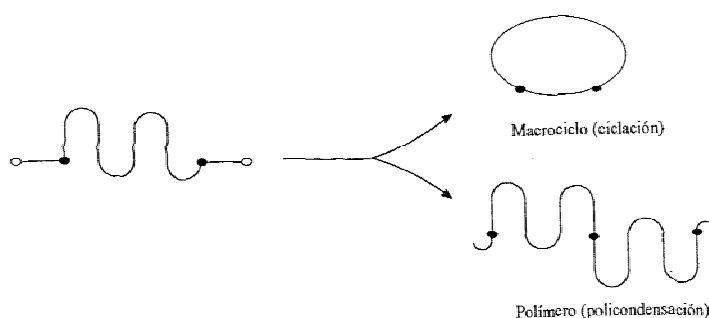


**Figura 8**

### 1.3. Síntesis de ligandos macrocíclicos

En la síntesis de un ligando macrocíclico el paso más importante es la conexión entre los terminales de una cadena, ésta puede ser el material de partida, o bien el resultado del ensamblaje *in situ* de unidades bifuncionales.

La preparación de ligandos grandes ha sido un problema sintético durante muchos años. El origen del mismo está en que la reacción de ciclación es entrópicamente desfavorable, debido a la baja probabilidad de que dos terminales de una misma cadena se encuentren para formar una molécula cíclica. En general, el proceso de condensación intermolecular para dar lugar a productos de policondensación (oligómeros y/o polímeros) es mucho más favorable. Para la síntesis de un ligando dado es necesario favorecer la condensación intramolecular (ciclación) frente a la reacción intermolecular (policondensación).



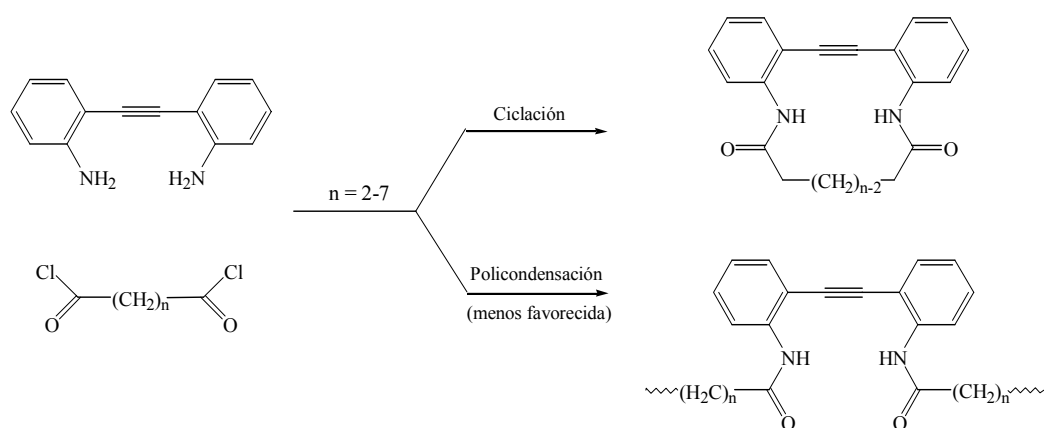
**Figura 9.** Reacción de ciclación frente a una de polimerización.

Los procedimientos de síntesis de ligandos macrocíclicos son muchos y muy variados, sin embargo los principales procesos se pueden dividir en dos grupos: *la síntesis directa* y *la síntesis template* o “plantilla”.

#### 1.3.1. Síntesis directa

Este tipo de síntesis consiste en la reacción entre los extremos funcionalizados de dos fragmentos para cerrar el anillo macrocíclico. Es importante que, al menos, uno de estos fragmentos conste de rigidez, porque de no ser así, surge la competencia de la ciclación con la policondensación, entendida esta última como la reacción de los dos

extremos funcionalizados de un fragmento con extremos de moléculas diferentes. Para evitarlo, Ruggli<sup>17</sup> en 1912, propuso la técnica de *alta dilución*, que propone ir disminuyendo la concentración para favorecer la ciclación sobre la reacción de policondensación. Este hecho se puede explicar desde el punto de vista cinético (**figura 10**).



**Figura 10.** Reacciones de ciclación y policondensación en la síntesis de amidas cíclicas.

Teniendo en cuenta que la velocidad de reacción de ciclación es proporcional a la concentración (1<sup>er</sup> orden), y la velocidad de reacción de polimerización es proporcional al cuadrado de la concentración (2<sup>o</sup> orden), el incremento de concentración de reactivos favorecerá la reacción de polimerización, donde aumenta la velocidad en mayor medida que en el caso de la ciclación.

### 1.3.2. Síntesis *template* o “plantilla”

Este método consiste en realizar el proceso de ciclación en presencia de un ion metálico, consiguiéndose en general una notable mejora en el rendimiento del producto cíclico.

La síntesis *template* implica el acercamiento *in situ* de los fragmentos que componen el macrociclo, en presencia de un catión metálico que actúa como “plantilla”

<sup>17</sup> P. Ruggli, *Ann.*, 392, (1912), 92; 399, (1913), 174; 412, (1917), 1.



en la formación del ligando. Se dice entonces que el sustrato metálico es un *agente template* y su influencia en el curso de la reacción se denomina *efecto metálico template*.<sup>18</sup>

El agente *template* favorece la reacción de ciclación por dos razones:<sup>19</sup>

- Se coordina al macrociclo desplazando el equilibrio hacia la formación del complejo metálico (*efecto termodinámico*).
- Controla la estereoquímica en los intermedios de reacción, de manera que la ciclación es la ruta preferida (*efecto cinético*).

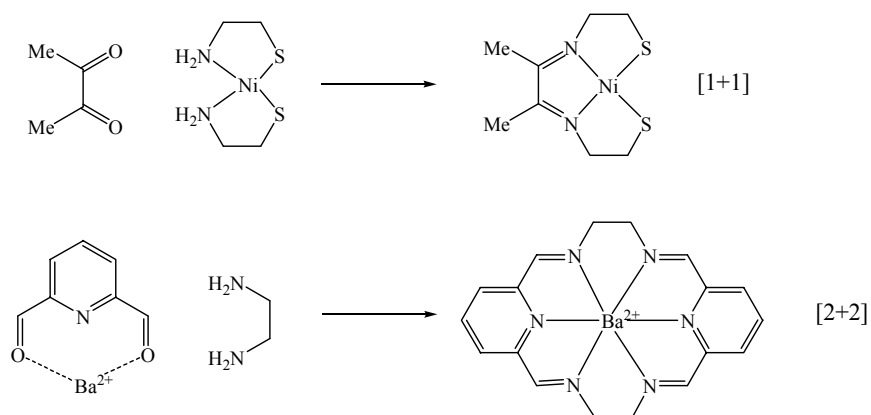
Uno de los pioneros en el uso de esta técnica fue N. F. Curtis, con la síntesis de complejos tetraaza-macrocíclicos utilizando Ni(II) como *agente template*.<sup>20</sup> La reacción *template* es muy utilizada cuando los precursores orgánicos empleados no son estables por ellos mismos o cuando no se puede preparar el ligando macrocíclico libre por competencia de otras reacciones con la reacción de ciclación. Sin embargo, este método únicamente es útil para la síntesis de complejos macrocíclicos de iones metálicos que puedan actuar como agentes *template*, y este hecho depende esencialmente del tamaño de la cavidad macrocíclica y de la naturaleza de los átomos dadores. Además, no es un método útil en la síntesis de macrociclos libres ya que la desmetalación de este tipo de complejos no es sencilla debido a que los enlaces con el metal no suelen ser lábiles.

Dentro de las reacciones *template*, las ciclaciones [1+1] y [2+2] son las más comunes y suelen implicar la formación de enlaces imínicos (**figura 11**).

<sup>18</sup> L. F. Lindoy, D. H. Busch, *Preparative Inorganic Reactions*, vol. 6. Wiley-Interscience, New York, (1971).

<sup>19</sup> M. C. Thompson, D. H. Busch, *J. Am. Chem. Soc.*, 86(18), (1964), 3651.

<sup>20</sup> N. F. Curtis, *J. Chem. Soc.*, 4409, (1960).



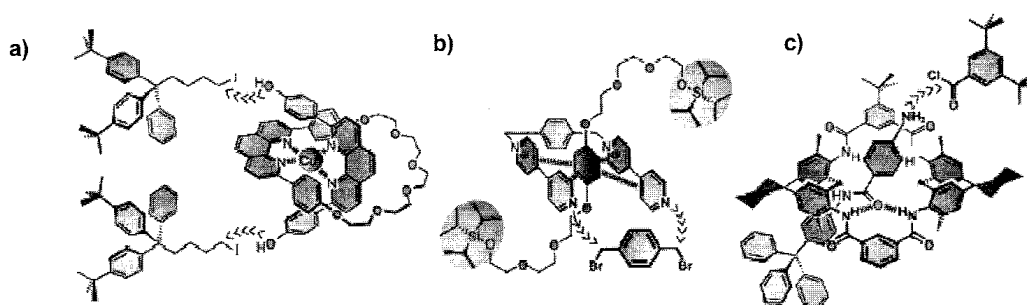
**Figura 11.** Síntesis *template* [1+1] y [2+2].

Una vez obtenido el complejo macrocíclico por síntesis *template* es posible aislar el ligando libre por diferentes métodos:

- ♦ La adición de ácidos a macrociclos que contienen grupos amino quelatados puede causar su desmetalación.
- ♦ La adición de un ligando competidor fuerte, puede desplazar el macrociclo de su coordinación con el ion metálico.
- ♦ Disolviendo el complejo en un disolvente más coordinante en el cual el ligando sea poco soluble.
- ♦ Llevando a cabo una reducción del complejo metálico, siempre y cuando el ion metálico sea cinéticamente inerte en su estado de oxidación original.

Es interesante destacar que no sólo la presencia de un átomo metálico puede promover la formación de un macrociclo de forma mayoritaria. En los últimos años se han desarrollado otras estrategias para llevar a cabo la síntesis *template*, donde se emplean diferentes tipos de interacciones no covalentes que mejoran los rendimientos y evitan la formación de productos secundarios.

Para conseguir la preorganización de los reactivos, Stoddart y colaboradores usaron las interacciones  $\pi$ -aceptor  $\pi$ -dador.<sup>21</sup> Como ejemplo, la interacción entre precursores macrocíclicos electrónicamente pobres e hidroquinonas o naftoquinonas ha sido usada convenientemente para mejorar esa preorganización (**figura 12b**).



**Figura 12.** Diferentes estrategias de síntesis *template*: a) Iones metálicos, b) Interacciones  $\pi$ -aceptor  $\pi$ -dador y c) Enlaces de hidrógeno.

Debido al carácter direccional de los enlaces de hidrógeno son usados en síntesis *template* de moléculas entrelazadas (**figura 12c**).<sup>22</sup> Esto puede ser de gran interés debido a que permite usar agentes *template* que no sean iónicos. En resumen, la formación de enlaces de hidrógeno intramoleculares puede obligar a los precursores a adoptar una conformación determinada, algunos autores lo denominan *efecto template interno*.<sup>23</sup>

El efecto *template* descubierto más recientemente, es el inducido por el uso de aniones.<sup>24</sup> Este tipo de agente *template* se utiliza fundamentalmente para la obtención de rotaxanos. Se obtiene un resultado sorprendente y fructífero cuando el control de la síntesis *template* es ejercido por una amida, este tipo de síntesis también resulta ser exitosa cuando se usan ésteres y acetales.<sup>25</sup>

<sup>21</sup> F. M. Raymo, J. F. Stoddart, "Organic Template Directed Synthesis of Catenanes, Rotaxanes and Knots".

<sup>22</sup> (a) A. G. Kolchinski, D. H. Busch, N. W. Alcock, *Chem. Comm.*, 1289, (1995); (b) P. R. Ashton, P. J. Campell, E. J. T. Chrystal, P. T. Glink, S. Menzer, D. Philp, N. Spencer, J. F. Stoddart, P. A. Tasker, D. J. Williams, *Angew. Chem.*, 107, (1995), 1997, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 34, (1995), 1865.

<sup>23</sup> R. Anunziata, F. Montaneri, S. Quici, M. T. Vitali, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 777, (1981).

<sup>24</sup> G. M. Hübner, J. Gläser, C. Seel, F. Vögtle, *Angew. Chem.*, 111, (1999), 395; *Angew. Chem. Int. Ed.*, 38, (1999), 383.

<sup>25</sup> (a) C. Reuter, W. Wienand, G. M. Hübner, C. Seel, F. Vögtle, *Chem. Eur. J.*, 5, (1999), 2692; (b) X. Y. Li, J. Illigen, M. Nieger, S. Michel, C. A. Schalley, *Chem. Eur. J.*, 9, (2003), 1332.

## 1.4. Síntesis de complejos con ligandos macrocíclicos

Debido a la importancia que han adquirido los complejos con ligandos macrocíclicos, los investigadores han hecho grandes esfuerzos para optimizar las rutas de síntesis más adecuadas para su obtención.

Principalmente, se pueden obtener de dos maneras al igual que ocurría en los ligandos, una es por reacción entre el ligando macrocíclico presintetizado y el ion metálico en solución (síntesis directa del complejo) y la otra se basa en una síntesis *in situ* del complejo (síntesis *template*).

La síntesis directa de un complejo con un ligando macrocíclico requiere que el ligando sea obtenido previamente en su forma libre. El ligando una vez purificado se hace reaccionar con diferentes sales metálicas en disolución. La relación molar metal:ligando, se elige en función del tipo de complejo que se quiera obtener: mono, di, trinuclear, etc., teniendo siempre en cuenta el tamaño del catión y de la cavidad macrocíclica, factores que serán comentados en los apartados siguientes.

La síntesis *template* además de servir como método de síntesis del ligando macrocíclico en presencia del ion metálico, como ya se ha comentado en el apartado anterior, es un método que ha sido ampliamente utilizado para hacer una síntesis *in situ* del complejo metálico deseado.

Otro método de obtención de complejos macrocíclicos, además de la síntesis *template*, es la *transmetalación directa*. Así, se encontró que en general los cationes de los metales de transición no son efectivos en la síntesis de los macrociclos base de Schiff de mayor tamaño. Sin embargo, el uso de metales alcalinos, alcalinotérreos y otros cationes de los grupos principales como agentes *template* permitieron la síntesis de los correspondientes complejos de los metales de transición a través de reacciones de *transmetalación*, aprovechando la labilidad cinética de los complejos de los metales alcalinotérreos.<sup>26</sup>

---

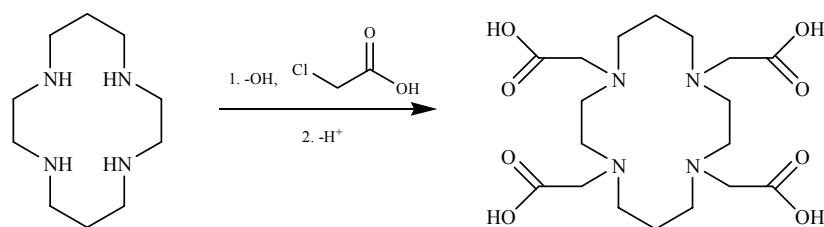
<sup>26</sup> (a) P. Guerreiro, S. Tamburini and P. A. Vigato, *Coord. Chem. Rev.*, 139, (1995), 17-243. (b) D. H. Cook, D. E. Fenton, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 266, (1979).

## 2. MACROCICLOS CON *PENDANT-ARMS*

Aunque el término surge en 1980,<sup>27</sup> fue en el año 1976 cuando se publicó el primer macrociclo con *pendant-arms* o brazos colgantes que incorporan átomos dadores.<sup>28</sup>

Los macrociclos con *pendant-arms* son similares tanto a los macrociclos libres como a los ligandos de cadena abierta. Así por ejemplo, muchos de sus complejos exhiben la inercia cinética característica de los sistemas cíclicos y al mismo tiempo siguen mostrando cierta flexibilidad de coordinación frecuentemente asociada a los ligandos de cadena abierta.

Para elaborar esta clase de compuestos la estrategia sintética más empleada (**figura 13**) consiste en incorporar los brazos directamente sobre un macrociclo previamente sintetizado.



**Figura 13.** Síntesis del primer macrociclo con *pendant-arms*.

Existe gran variedad de compuestos susceptibles de actuar como *pendant-arms*. Estas cadenas pueden tener un único átomo dador o varios, pueden ser rígidas con un elevado número de instauraciones, pueden ser flexibles, largas, cortas, etc. La presencia de átomos dadores en los brazos, confiere a estos ligandos una estabilidad adicional, ya que estos grupos se sitúan al lado del ion metálico facilitando su coordinación. Por otro lado, los grupos *pendant-arms* funcionalizados pueden ser modificados alterando consecuentemente las propiedades del sistema, como puede ser la inserción de fluoróforos o formación de entidades más complejas como son los bismacrociclos.

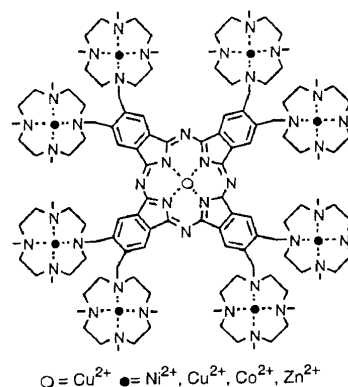
<sup>27</sup> K. P. Wainwright, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1980), 2117.

<sup>28</sup> H. Setetter, W. Frank, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 15, (1976), 686.

Una propiedad clave a tener en cuenta es la solubilidad. Así, para el uso industrial de macrociclos con *pendant-arms* en procesos de separación, es necesario que éstos sean solubles en disolventes no coordinantes. Por el contrario en aplicaciones biológicas resulta casi imprescindible que sean solubles y estables en agua, lo que se consigue utilizando grupos colgantes de naturaleza iónica como pueden ser los acetatos, fosfonatos o fosfinatos.<sup>29</sup>

Quizá el grupo más estudiado de macrociclos con *pendant-arms* lo constituye el grupo de los poliaza-macrociclos saturados que incorporan brazos colgantes unidos a los átomos de nitrógeno del esqueleto macrocíclico, a esta categoría pertenece el ligando de la **figura 13**.<sup>30</sup>

Hasta mediados de los 90, el interés en este tipo de ligandos (macrociclos con *pendant-arms*) estaba centrado en las técnicas sintéticas y en el establecimiento de sus características coordinativas. En la actualidad se diseñan macrociclos con *pendant-arms* de segunda generación, pensando en aplicaciones concretas en diferentes áreas de investigación científica,<sup>31</sup> como puede ser en el campo de la bioinorgánica ya que pueden ser utilizados como miméticos de sistemas enzimáticos (ej: enzimas fosfatasas). También cabe señalar su aplicación como sensores químicos de fluorescencia, etc.



**Figura 14**

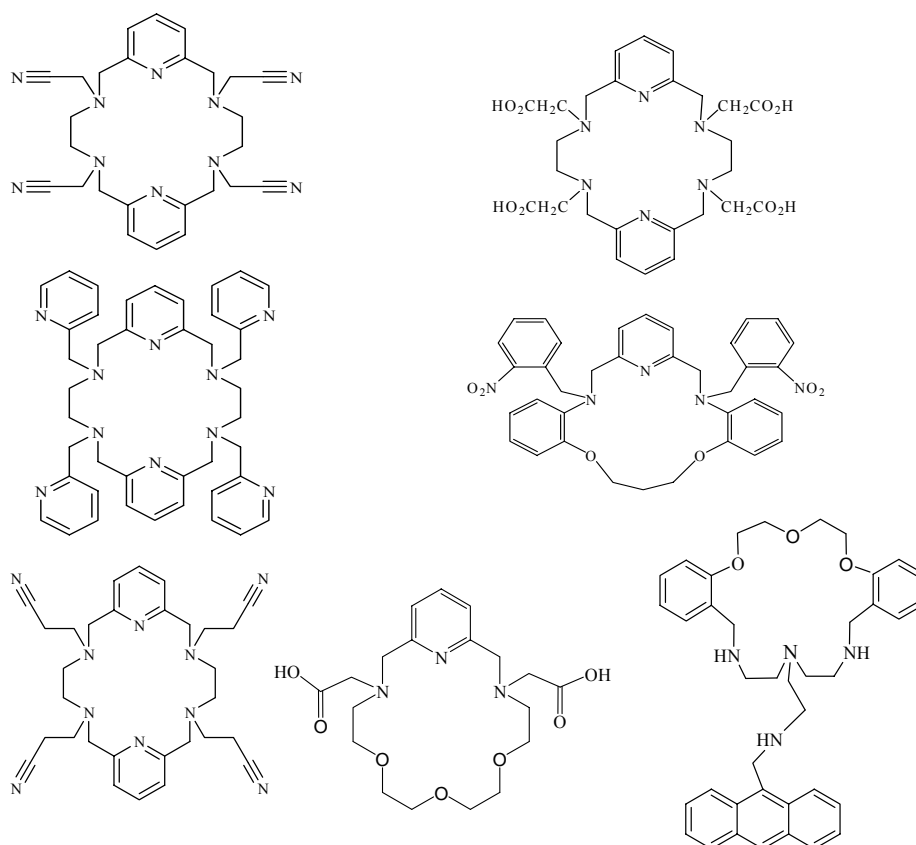
Finalmente, hay que destacar que estos brazos colgantes pueden ser otros grupos macrocíclicos que permiten pensar en infinitas formas de coordinación. Por ejemplo la unión de catecoles al macrociclo 1,4,7,10,13,16-hexaazaciclooctadecano ha permitido la síntesis de nuevos sideróforos artificiales que se utilizan en medicina como agentes secuestrantes de hierro. Un ejemplo asombroso es la unión de la ftalocianina a ocho tetraazamacrociclos (**figura 14**).

<sup>29</sup> I. Lukes, J. Kotek, P. Vojtišek, P. Hermann, *Coord. Chem. Rev.*, 216-217, (2001), 287.

<sup>30</sup> K. P. Wainwright, *Coord. Chem. Rev.*, 166, (1997), 35.

<sup>31</sup> K. P. Wainwright, *Adv. Inorg. Chem.*, 52, (2001), 293.

A la hora de hablar de macrociclos que incorporan grupos *pendant-arms*, no podemos pasar por alto el extenso estudio que ha realizado nuestro grupo de investigación de estos sistemas y de sus complejos metálicos. A modo de ejemplo, en la **figura 15** se muestran algunos macrociclos sintetizados en nuestro grupo.<sup>32</sup>



**Figura 15.** Algunos de los macrociclos con *pendant-arms* estudiados por nuestro grupo de investigación.

<sup>32</sup> (a) S. González, L. Valencia, R. Bastida, D. E. Fenton, A. Macías, A. Rodríguez, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (2002), 3551. (b) L. Valencia, J. Martínez, A. Macías, R. Bastida, R. A. Carvalho, C. F. G. C. Geraldes, *Inorg. Chem.*, 41, (2002), 5300. (c) M. C. Fernández-Fernández, R. Bastida, A. Macías, P. Pérez-Lourido, C. Platas-Iglesias, L. Valencia, *Inorg. Chem.*, 45, (2006), 4484. (d) L. Valencia, R. Bastida, A. Macías, M. Vicente, P. Pérez-Lourido, *New J. Chem.*, 29, (2005), 424. (e) M. C. Fernández-Fernández, R. Bastida, A. Macías, P. Pérez-Lourido, L. Valencia, *Polyhedron*, 26, (2007), 5317. (f) A. Freiría, R. Bastida, L. Valencia, A. Macías, C. Lodeiro, H. Adams, *Inorg. Chim. Acta*, 359, (2006), 2383. (g) E. Oliveira, M. Vicente, L. Valencia, A. Macías, E. Bértolo, R. Bastida, C. Lodeiro, *Inorg. Chim. Acta*, 360, (2007) 2734.

### **3. LOS MACROCICLOS Y LA QUÍMICA SUPRAMOLECULAR**

---

La química supramolecular resulta de la asociación de dos o más especies moleculares mediante fuerzas intermoleculares. Su estudio requiere de la comprensión de la química molecular o química del enlace covalente y de los conceptos asociados a la formación de las interacciones de tipo no covalente.

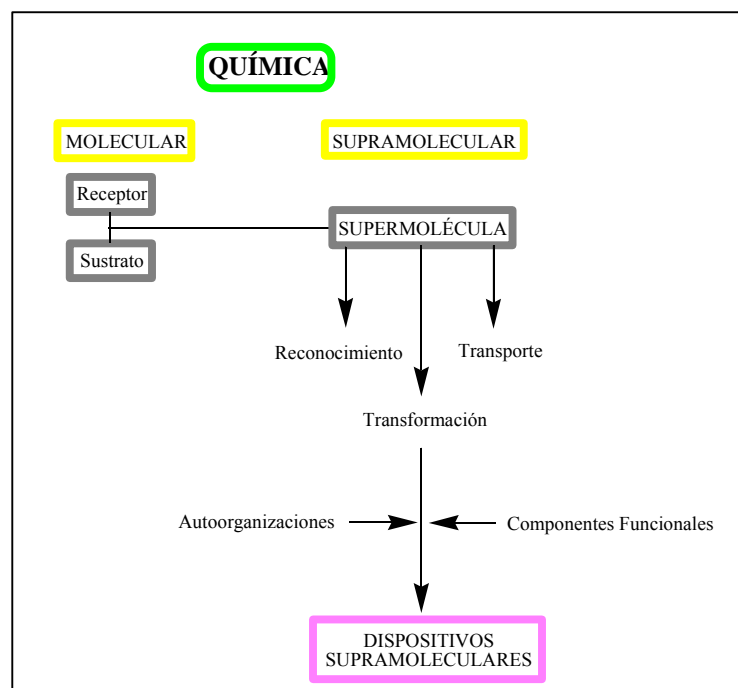
Las interacciones moleculares son las responsables de numerosos procesos biológicos tales como reacciones enzimáticas, asociaciones antígeno-anticuerpo, señales de inducción por neurotransmisores, transcripción del código genético, etc. En base a estos procesos, es posible construir y diseñar moléculas o supermoléculas capaces de imitar procesos biológicos e incluso de generar nuevas formas de reconocimiento y activación.

La unión de un sustrato a un receptor para formar una supermolécula, constituye el pilar en el que se fundamenta la química supramolecular. Esta unión requiere de un reconocimiento molecular, que se puede definir como un proceso en el que la molécula receptora selecciona y se une a un sustrato para realizar una función específica. La especie reconocida es la que presenta mayor grado de complementariedad electrónica y estructural con el receptor. Si el receptor tiene además centros reactivos se puede realizar una transformación química sobre el sustrato y si el receptor contiene grupos lipófilos puede actuar como transportador a través de una membrana.

Las funciones básicas de las especies supramoleculares están representadas por: reconocimiento molecular, transformación y transporte junto con los procesos de autoorganización (**figura 16**). La química supramolecular puede ser considerada como una química de coordinación amplia, donde los sustratos objeto de coordinación no son únicamente iones metálicos, sino también aniones, moléculas neutras, cationes orgánicos, etc.

Los diferentes compuestos macrocíclicos son moléculas que pueden dar lugar a reconocimiento molecular, catálisis y procesos de transporte, por este motivo este tipo de compuestos reúnen todas las condiciones necesarias para ser considerados como buenos receptores.





**Figura 16.** Concepto de química supramolecular.

Puede afirmarse que la química supramolecular nació de la química macrocíclica, ya que su concepto principal, el *reconocimiento molecular*, se consideró por primera vez a la vista de la coordinación selectiva de los iones alcalinos y alcalinotérreos por parte de los éteres corona y los criptandos, hecho que ya había sido comentado en apartados anteriores.

## 4. CARACTERÍSTICAS GENERALES DE LOS METALES

---

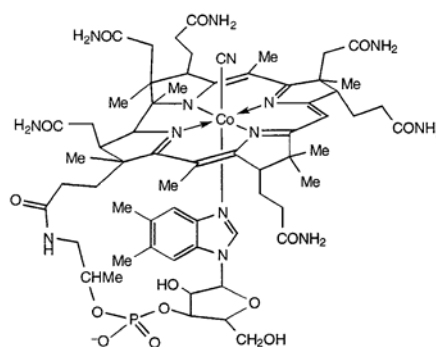
Los iones metálicos que hemos utilizado en este trabajo para la síntesis de complejos macrocíclicos se pueden agrupar en tres grupos:

- *Metales de transición*: Co(II), Ni(II), Cu(II), Ag(I) y Cr(III).
- *Metales post-transicionales*: Zn(II), Cd(II) y Al(III).
- *Lantánidos*: La(III), Ce(III), Pr(III), Nd(III), Sm(III), Eu(III), Gd(III), Tb(III), Dy(III), Ho(III), Er(III), Tm(III) y Lu(III).

A continuación haremos una revisión de las propiedades más importantes de cada grupo, haciendo especial hincapié en sus propiedades coordinativas.

### 4.1. Co(II)

El cobalto es uno de los metales menos abundantes de la corteza terrestre, encontrándose asociado con el níquel y con el arsénico. Es un componente fundamental de la Vitamina B<sub>12</sub> siendo ésta su única función en el organismo (**figura 17**).<sup>33</sup> Se conocen sus óxidos, haluros, sulfuros y otras sales. Suele presentar estados de oxidación bajos de manera que los compuestos en los que el cobalto tiene un estado de oxidación IV son poco comunes, siendo más frecuentes los estados de oxidación II y III. También existen complejos importantes con el estado de oxidación I.



**Figura 17.** Estructura de la cianocobalamina (Vitamina B<sub>12</sub>).

---

<sup>33</sup> Z. Schneider, A. Stroinski, "Comprehensive B<sub>12</sub>", de Gruyter, Berlín, (1978).

Los complejos de Co(II) tienen, en su mayoría, índices de coordinación 4 y 6 con geometría tetraédricas y octaédricas respectivamente, siendo el metal que forma mayor número de complejos tetraédricos debido a la alta energía de estabilización que tiene un sistema  $d^7$  en ese entorno. Debido a la escasa diferencia de estabilidad entre las geometrías tetraédrica y octaédrica, en algunos casos las dos se encuentran en equilibrio. También se conocen compuestos con geometría planocuadrada, bipiramidal trigonal y piramidal de base cuadrada.

## 4.2. Ni(II)

El níquel ocupa la posición vigésimocuarta en abundancia en la corteza terrestre y sus menas principales son sulfuros, óxidos, silicatos y arseniuros, aunque también puede formar compuestos binarios con P, Sb, Se, Te, C y B. El estado de oxidación más frecuente es el II, mientras que los estados I y 0 únicamente se encuentran en química organometálica. La química de coordinación del Ni(II) destaca porque puede formar complejos con todas las geometrías importantes (octaédrica, bipiramidal trigonal, piramidal de base cuadrada, tetraédrica y planocuadrada).

En lo que se refiere a complejos macrocíclicos, el Ni(II) ha jugado un papel importante en el desarrollo de la síntesis *template* de la que Curtis fue pionero en su desarrollo, con la síntesis de complejos tetrazamacrocíclicos de Ni(II).

El níquel es considerado un componente necesario para el crecimiento de algunas bacterias anaeróbicas. Además está presente en cuatro tipos de enzimas distintos, con estados de oxidación y entornos de coordinación diferentes, como son la *ureasa*,<sup>34</sup> *hidrogenasas*<sup>35</sup> y *metil CoM reductasa*.<sup>36</sup>

<sup>34</sup> A. B. Costa, *Chem. Br.*, 25(8), (1989), 788.

<sup>35</sup> C. Zirngibl, W. Van Dongen, B. Shwörer, R. von Büнау, M. Ritcher, A. Klein, R. K. Thauer, *Eur. J. Biochem.*, 208(2), (1992), 511.

<sup>36</sup> R. K. Thauer, *Biochim. Biophys. Acta*, 1018(2-3), (1990), 256.

### 4.3. Cu(II)

El cobre es un metal bastante abundante y ocupa el puesto vigésimoquinto en el orden de abundancia en la naturaleza. Es un elemento esencial para la vida en cantidades *traza*, pero tóxico en mayores cantidades, especialmente para las bacterias, algas y hongos. De hecho, muchos pesticidas están compuestos por acetato, carbonato, cloruro, hidróxido o sulfato de Cu(II). El estado de oxidación II es el más importante, ya que el Cu(I) se oxida fácilmente y el Cu(III) es muy difícil de obtener.

En lo que se refiere a los complejos metálicos, los índices de coordinación más frecuentes son 4, 5 y 6, pero en raras ocasiones presenta geometrías regulares. Debido a que el Cu(II) presenta una configuración  $d^9$ , los complejos octaédricos y tetraédricos tienden a sufrir una distorsión por efecto Jahn-Teller.

El cobre se encuentra en un gran número de metaloproteínas, estando asociado a procesos que implican la utilización de oxígeno por parte de sistemas biológicos, así como a sistemas transportadores de electrones. Algunas de las proteínas de cobre más conocidas son las *oxidasas*,<sup>37</sup> *plastocianinas*<sup>38</sup> o *superóxido-dismutasas*.<sup>39</sup>

Con el fin de sintetizar *sistemas modelo* se han desarrollado compuestos de coordinación que presenta propiedades fisicoquímicas semejantes a las del centro activo de estas enzimas y que simulan su actividad catalítica. Algunos ligandos aza-macro-cíclicos contienen cavidades altamente preorganizadas con capacidad para interactuar selectivamente con sustratos catiónicos, neutros o aniónicos. Este tipo de ligandos macrocíclicos están provistos de excelentes cavidades bimetálicas. La fijación de CO<sub>2</sub> por parte de complejos macrocíclicos dimetálicos ocurre mediante reacciones de tipo intramolecular y, en los últimos años,<sup>40</sup> se ha llevado a cabo la preparación y caracterización estructural de un gran número de complejos dinucleares de Cu(II) que contienen puentes hidroxilo siendo de enorme interés porque permiten explorar la fijación reversible del CO<sub>2</sub>.

---

<sup>37</sup> A. G. Sykes, *Adv. Inorg. Chem.*, 36, (1991), 377.

<sup>38</sup> A. G. Sykes, *Struct. Bonding*, 75, (1991), 175.

<sup>39</sup> J. S. Valentine, D. Mota de Freitas, *J. Chem. Educ.*, 62(11), (1985), 9901.

<sup>40</sup> A. Company, J. Jee, X. Ribas, J. M. López-Valbuena, L. Gómez, M. Corbella, A. Llobet, J. Mahía, J. Benet-Buchholz, M. Costas, R. Van Eldik, *Inorg. Chem.*, 46, (2007), 9098.

#### 4.4. Ag(I)

Es un metal poco abundante en la naturaleza, aunque lo es mucho más que el oro. Se encuentra bastante distribuido en minerales sulfurados, donde la *argentita* ( $\text{Ag}_2\text{S}$ ) es la especie más importante. El estado de oxidación más común es el I, como consecuencia de que presenta un único electrón en la capa 4s. Presenta gran variedad de compuestos como el nitrato, clorato y perclorato que son solubles en agua y el sulfato, cloruro o bromuro que son insolubles.

En lo que se refiere a la química de coordinación, tiene una baja afinidad por ligandos con átomos dadores de oxígeno, aunque se conocen complejos con iones carboxilato, DMSO, DMF y éteres corona. Sin embargo forma numerosos complejos con átomos dadores como S, Se, P y As, con una gran variedad de números de coordinación, siendo los más habituales el 2, 4, 5 y 6, con geometrías lineal, tetraédrica, piramidal pentagonal y octaédrica respectivamente.<sup>41</sup>

Los complejos de plata con criptandos y ligandos macrocíclicos, conteniendo O, N y S como átomos dadores, son de considerable interés para la utilización de  $^{111}\text{Ag}$  (emisor de radiación  $\beta$ ) en radioterapia interna selectiva de tumores.<sup>42</sup>

La Ag(I) forma complejos  $d^{10}$  estables con muchos ligando orgánicos que presentan propiedades emisivas.<sup>43</sup> Habitualmente, estos compuestos son polinucleares (clusters) y la naturaleza de sus estados fuertemente emisivos depende del número de centros metálicos y de las interacciones existentes entre ellos. De hecho, el enlace metal-metal tiene lugar proporcionando emisiones centradas en el cluster, a menudo acompañadas de bandas de transferencia de carga metal-ligando (TCML).<sup>44</sup> Sin embargo, Ag(I) tiene la capacidad de formar arquitecturas en dos y tres dimensiones, con propiedades ópticas y electrónicas.<sup>45</sup>

<sup>41</sup> F. A. Cotton, G. Wilkinson, C. A. Murillo, M. Bochmann, "Advanced Inorganic Chemistry", 6ª Ed., Wiley-Interscience, (1999).

<sup>42</sup> R. Alberto, P. Blaienstein, I. Novak-Hofer, A. Smith, P. A. Schubiger, *Appl. Radiat. Isot.*, 43(7), (1992), 869.

<sup>43</sup> H. Kunkely, A. Vogler, *Inorg. Chem. Commun.*, 9, (2006), 866.

<sup>44</sup> a) V. W. W. Yam, K. K. W. Lo, W. K. M. Fung, C. R. Wang, *Coord. Chem. Rev.*, 171, (1998), 17. b) S. K. Yip, C. L. Chan, W. H. Lam, K. K. Cheung, V. W. W. Yam, *Photochem. Photobiol. Sci.*, 6, (2007), 365. c) Y. B. Dong, T. Sun, J. P. Ma, X. X. Zhao, R. Q. Huang, *Inorg. Chem.*, 45, (2006), 10613.

<sup>45</sup> Y. Wang, B. Ding, P. Cheng, D. Z. Liao, S. P. Yan, *Inorg. Chem.*, 46, (2007), 2002.

### 4.5. Zn(II) y Cd(II)

El cinc es algo más abundante que el cobre, y el cadmio es bastante escaso. En ambos casos el estado de oxidación II es el más importante, debido a que tanto Zn(I) como Cd(I) son altamente inestables, oxidándose fácilmente. Ambos tienen sus orbitales *d* completos, por lo que, desde el punto de vista del campo ligando no van a existir geometrías preferenciales, que vendrán determinadas por otros factores como puede ser el tamaño del ion metálico. Los índices de coordinación más frecuentes son 4, 5 (en el caso del Zn) y 6, aunque quizá la geometría más importante en ambos casos sea la tetraédrica.

Desde el punto de vista metabólico, el cinc es el metal más importante después del hierro, ya que se conocen un elevado número de sistemas biológicos que lo contienen, como es el caso de la *anhidrasa carbónica*,<sup>46</sup> *carboxipeptidasa A*<sup>47</sup> y *alcohol deshidrogenasa*.<sup>48</sup> Pero de especial importancia son las proteínas que son capaces de reconocer secuencias de bases del ADN que presentan dominios típicos, constituidos por aminoácidos coordinados a iones Zn(II) que se conocen como *Dedos de Zinc*,<sup>49</sup> que se encuentran en muchas proteínas de unión al ADN. En ellos el Zn(II) tiene un entorno tetraédrico distorsionado.

En el caso del cadmio sólo se han encontrado efectos negativos desde el punto de vista biológico, pudiendo desplazar e incluso reemplazar al cinc coordinado a grupos cisteína en determinados enzimas.<sup>50</sup>

En los últimos años, se desarrolló un gran interés en las propiedades fotofísicas de los complejos de coordinación de Zn(II) y Cd(II) luminiscentes, y se han publicado muchos trabajos de compuestos de coordinación monoméricos y multinucleares de Zn(II)/Cd(II),<sup>51</sup> estructuras poliméricas de coordinación de Zn(II),<sup>52</sup> detección fluorescente de Zn(II) en sistemas biológicos,<sup>53,54</sup> y complejos de coordinación de

---

<sup>46</sup> F. Botrè, G. Gros, B. T. Storey, "Carbonic Anhydrase", VCH, Weinheim, (1991).

<sup>47</sup> D. W. Christianson, W. N. Lipscomb, *Acc. Chem. Res.*, 22(2), (1989), 62.

<sup>48</sup> P. Tse, R. K. Scopes, A. G. Wedd, *J. Am. Chem. Soc.*, 111(23), (1992), 8703.

<sup>49</sup> B. A. Krizek, J. M. Berg, *Inorg. Chem.*, 31(13), (1992), 2984.

<sup>50</sup> N. M. Price, F. M. M. Morel, *Nature*, 344(6267), (1990), 658.

<sup>51</sup> S. L. Zheng and X. M. Chen, *Aust. J. Chem.*, 57, (2004), 703.

<sup>52</sup> A. Erxleben, *Coord. Chem. Rev.*, 246, (2003), 203.

<sup>53</sup> P. J. Jiang and Z. J. Guo, *Coord. Chem. Rev.*, 248, (2004) 205.

<sup>54</sup> P. Carol, S. Sreejith and A. Ajayaghosh, *Chem.-Asian J.*, 2, (2007), 338.

Zn(II)/Cd(II) como materiales luminiscentes con aplicación en OLED's (*Organic light-emitting devices*).

En concreto, el desarrollo de sensores de Zn(II) fluorescentes es uno de los temas de más interés en el campo de la química bioinorgánica, debido a que el Zn(II) también juega un papel muy importante en mecanismos celulares, entre los que se encuentra la catálisis enzimática, expresión genética, apoptosis y la neurotransmisión.

#### 4.6. Al(III) y Cr(III)

Entre las principales aplicaciones del Al(III) podemos destacar su uso en los tratamientos de agua, como aditivo de las comidas y en medicina. El Cr(III) se emplea en el endurecimiento del acero inoxidable, en aleaciones para prevenir la corrosión y en catálisis inorgánica. Para el análisis de estos metales se emplean muchos métodos analíticos (muestra destructiva), sin embargo, se ha publicado menor número de ejemplos de quimiosensores fluorescentes (técnica no destructiva). Muchas de las investigaciones se centran en los quimiosensores de Al(III),<sup>55</sup> pero a la detección de Cr(III)<sup>56</sup> se le ha prestado menor atención.

<sup>55</sup> (a) Y. G. Zhao, Z. H. Li, H. P. Liao, C. Y. Duan, Q. J. Meng, *Inorg. Chem. Commun.*, 9, (2006), 699. (b) E. Oliveira, M. Vicente, L. Valencia, A. Macias, E. Bértolo, R. Bastida, C. Lodeiro, *Inorg. Chim. Acta*, 360, (2007), 2734.; (c) A. Ben Othman, J. W. Lee, Y. D. Huh, R. Abidi, J. S. Kim, J. Vicens, *Tetrahedron*, 63, (2007), 10793. (d) J. Q. Wang, L. Huang, L. Gao, J. H. Zhu, Y. Wang, X. X. Fan, Z. G. Zou, *Inorg. Chem. Commun.*, 11, (2008), 203. (e) M. Arduini, F. Felluga, F. Mancin, P. Rossi, P. Tecilla, U. Tonellato, N. Valentinuzzi, *Chem. Commun.*, (2003), 1606; (f) F. Launay, V. Alain, E. Destandau, K. N. Ramos, E. Bardez, P. Baret, J.-L. Pierre, *New J. Chem.*, 25, (2001), 1269.

<sup>56</sup> (a) M. Kimura, M. Tsunenaga, S. Takami, Y. Ohbayashi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 78, (2005), 929; (b) F. de Rosa, X. Bu, K. Pohaku, P. C. Ford, *Inorg. Chem.*, 44, (2005), 4166; (c) F. de Rosa, X. Bu, P. C. Ford, *Inorg. Chem.*, 44, (2005), 4157. (d) M. J. E. Resendiz, J. Noveron, H. Disteldorf, S. Fisher, P. J. Stang, *Org. Lett.*, 6, (2004), 651; (f) M. Sarkar, S. Banthia, A. Samanta, *Tet. Lett.*, 47, (2006), 7575; (g) K. W. Huang, H. Yang, Z. G. Zhou, M. X. Yu, F. Y. Li, X. Gao, T. Yi, C. H. Huang, *Org. Lett.*, 12, (2008), 2557.

## 4.7. Espectroscopia UV-Visible

Como es bien conocido, los espectros electrónicos de los complejos de los metales de transición pueden presentar bandas que corresponden a tres tipos de transiciones: (a) transiciones  $d-d$ ; (b) transiciones de transferencia de carga; y (c) transiciones internas de los ligandos. A estas bandas pueden añadirse las asociadas a los contraiones, si el complejo es iónico, y las debidas a transferencia de carga intervalencia, en el caso en que el complejo contenga iones o átomos centrales formados por un mismo elemento en distintos estados de oxidación.

En general, sólo las transiciones  $d-d$  pueden relacionarse de forma sencilla con la naturaleza y la estereoquímica del cromóforo  $ML_n$  presente, por lo que el estudio del espectro electrónico se suele centrar en dichas transiciones.

Esta técnica se basa en la absorción de energía en la zona del UV-Visible, que produce transiciones electrónicas del tipo  $d-d$  del complejo metálico. Los espectros resultantes representan la absorción frente a la longitud de onda absorbida en la región UV-Vis, de tal manera que cada ion metálico mostrará bandas de absorción que dependerán de la geometría de coordinación y del tipo de ligando.

El análisis de los diagramas de Tanabe-Sugano para cada configuración, permite determinar a que transiciones corresponden cada una de las bandas observadas en el espectro, ayudándonos a decidir cual es el tipo de geometría que presenta el entorno metálico. Una vez localizadas las bandas, es posible calcular otros parámetros importantes como son  $\Delta$ ,  $B$  y  $\beta$ .

El parámetro  $\Delta$  es la separación energética existente entre los orbitales  $t_{2g}$  y  $e_g$ , que es proporcional a la fuerza del campo cristalino de los ligandos, es decir, la fuerza con que los ligandos repelen a los electrones del átomo metálico.  $B$  es un *parámetro de Racah* que proporciona información sobre las repulsiones electrónicas.  $\beta$  recibe el nombre de *parámetro nefelauxético* y es la relación entre el parámetro  $B$  del complejo y del ion libre.

$$\beta = \frac{B_{\text{complejo}}}{B_{\text{ion}}} \leq 1 \quad (\text{ec. 1})$$



El parámetro  $\beta$  es siempre menor que uno, debido a que siempre son mayores las repulsiones electrónicas en el complejo que en el ion libre (valores de  $B$  tabulados).<sup>57</sup> Un valor pequeño de  $\beta$  significa que los electrones de los orbitales  $d$  del metal se encuentran muy deslocalizados en los ligandos lo cual implica un significativo carácter covalente del complejo. Los parámetros  $Dq$  y  $B$  citados anteriormente, se calculan a partir de distintas ecuaciones en función de los iones metálicos y de su geometría.

Dado que en el presente trabajo hemos realizado la síntesis de los complejos de Co(II), Ni(II) y Cu(II), se presenta a continuación una breve discusión de los espectros electrónicos de dichos iones y para cada una de las posibles geometrías.<sup>58</sup>

#### 4.7.1. Complejos de Co(II) – $d^7$

##### 4.7.1.1. Índice de coordinación 6

###### Geometría octaédrica. Alto espín.

En general se observan dos regiones de absorción. La banda que aparece entre 8000 y 10000  $\text{cm}^{-1}$  puede ser asignada a la transición  ${}^4T_{1g} \rightarrow {}^4T_{2g}$  ( $\nu_1$ ). También se observa una banda múltiple en torno a 20000  $\text{cm}^{-1}$  asignable a la transición  ${}^4T_{1g} \rightarrow {}^4T_{1g}(P)$  ( $\nu_3$ ) y en combinación con transiciones a *estados doblote* derivados de los términos  ${}^2H$  y  ${}^2G$  correspondientes al ion libre. La transición  ${}^4T_{1g} \rightarrow {}^4A_{2g}$  ( $\nu_2$ ) correspondiente a un salto de dos electrones no siempre se observa y por tanto su asignación debe hacerse con cautela.

Teóricamente la relación  $\nu_2/\nu_1$  debería estar casi siempre en el intervalo 2,1-2,2 para complejos octaédricos de Co(II). Por tanto la posición de  $\nu_2$  puede ser calculada siempre y cuando se observe la banda correspondiente a  $\nu_1$ .

<sup>57</sup> D. F. Shriver, P. W. Atkins, C. H. Langford, *Química Inorgánica*, (1998).

<sup>58</sup> A. B. P. Lever, *Inorganic Electronic Spectroscopy*, 2<sup>o</sup> Ed., Elsevier, Amsterdam, (1984).

### Geometría octaédrica. Bajo espín.

Estas especies poseen una configuración  $(t_{2g})^6(e_g)$  y su geometría debería estar distorsionada por efecto Jahn-Teller. Los complejos distorsionados axialmente poseen un electrón desapareado en el orbital  $d_{z^2}$  (estado fundamental  ${}^2A_{1g}$ ), o en el orbital  $d_{x^2-y^2}$  (estado fundamental  ${}^2B_{1g}$ ).

Un elevado número de complejos de Co(II) de bajo espín con índice de coordinación 6 muestran una banda de absorción en torno a  $8500\text{ cm}^{-1}$ , que en algunos casos puede ser debida a la transición entre las componentes de  ${}^2E_g$  [ ${}^2A_{1g} \rightarrow {}^2B_{1g}$ ]. También se observan bandas en torno a  $15000\text{ cm}^{-1}$  correspondiente a la transición  ${}^2A_{1g} \rightarrow {}^2E_g({}^2T_{2g})$  y  $18000\text{ cm}^{-1}$  asignable a la transición desde  ${}^2A_{1g}$  a los componentes de  ${}^2T_{1g}$  ( ${}^2E_g'$  y  ${}^2A_{2g}$ ).

### **4.7.1.2. Índice de coordinación 5**

#### Geometría bipiramidal trigonal. Alto espín.

El término  ${}^4F$  se desdobra, en una simetría  $D_{3h}$ , en  ${}^4A_2' < {}^4A_2''$ ,  ${}^4A_1' < {}^4E'' < {}^4E'$  (en orden creciente de energía), mientras que  ${}^4P$  da lugar a los términos  ${}^4A_2' < {}^4E''$ . Sin embargo, si en la especie  $[CoL_5]$  existe una distorsión angular o todos los ligandos no son iguales, la secuencia de energías puede sufrir ligeras variaciones. En general se suelen observar bandas en torno a  $6000\text{ cm}^{-1}$  [ ${}^4A_2'(F) \rightarrow {}^4E''(F)$ ],  $12500\text{ cm}^{-1}$  [ ${}^4A_2'(F) \rightarrow {}^4E'(F)$ ],  $15600\text{-}16100\text{ cm}^{-1}$  con un hombro en torno a  $17000\text{ cm}^{-1}$  [ ${}^4A_2'(F) \rightarrow {}^4A_2'(P)$ ] y  $20000\text{ cm}^{-1}$  [ ${}^4A_2'(F) \rightarrow {}^4E''(P)$ ]. Existe concordancia entre las posiciones calculadas y las observadas, pero las asignaciones deben ser tratadas con cautela puesto que las transiciones a los niveles  ${}^4A_2'$  y  ${}^4E''$ , vibrónicamente permitidas, son electrónicamente prohibidas.

#### Geometría bipiramidal trigonal. Bajo espín.

En este caso el estado fundamental es  ${}^2E'$  y puede existir distorsión Jahn-Teller. Se observa una banda débil en el IR cercano asignable a una transición dentro del estado desdoblado  ${}^2E'$ . La banda de más baja energía en la región del visible corresponde a una

transición de una componente de  $e'$  a  $a_1'$  y la banda de mayor energía en la misma zona, es asignable a la transición entre los componentes desdoblados de  $e''$  y  $e'$ .

*Geometría piramidal de base cuadrada. Alto espín.*

Estas especies son análogas a las especies de índice de coordinación 6 tetragonalmente distorsionadas con un campo axial muy débil. Esta geometría no suele mostrar espectros muy diferentes de la geometría bipiramidal trigonal de alto espín, aunque las intensidades de las bandas observadas suelen ser menores. El término fundamental suele ser una mezcla de los términos  ${}^4A_2$  y  ${}^4E$ , y las transiciones, por orden creciente de energía, son a los términos  ${}^4E$ ,  ${}^4B_1$ ,  ${}^4E$  y  ${}^4A_2$ .<sup>59</sup>

*Geometría piramidal de base cuadrada. Bajo espín.*

Estos sistemas son semejantes a los complejos de bajo espín de índice de coordinación 6 y de bajo espín planocuatros de índice de coordinación 4. La configuración del estado fundamental, en orden creciente de energía, es generalmente  $(d_{xy})^2(d_{xz}, d_{yz})^4(d_{z^2})$ .

Teniendo en cuenta que la energía del orbital  $d_{z^2}$  depende del número de coordinación, deberían ocurrir transiciones de baja energía, que serían específicamente  $d_{xz}, d_{yz} \rightarrow d_{z^2}$  ( ${}^2A_1 \rightarrow {}^2E$ ) en torno a  $10000 \text{ cm}^{-1}$  y  $d_{xy} \rightarrow d_{z^2}$  ( ${}^2A_1 \rightarrow {}^2B_2$ ) en torno a  $23000 \text{ cm}^{-1}$ .

En el caso de los complejos con ligandos macrocíclicos, pueden tener una geometría cercana a una pirámide de base cuadrada regular, pero con ligandos más flexibles se obtienen estructuras con estereoquímicas intermedias entre una pirámide de base cuadrada y una bipirámide trigonal, con la consiguiente “mezcla” de espectros.

<sup>59</sup> A. Bencini, C. Benelli, D. Gatteschi, *Inorg. Chem.*, 17(11), (1978), 3313.

#### 4.7.1.3. Índice de coordinación 4

##### Geometría tetraédrica.

Para este tipo de geometría, se suelen observar dos bandas correspondientes a las transiciones:  $\nu_2$  ( ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_1(F)$ ) y  $\nu_3$  ( ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_1(P)$ ), que aparecen como bandas múltiples en torno a 7000 y 15000  $\text{cm}^{-1}$ , con anchos de banda entre 1500 y 2500  $\text{cm}^{-1}$ . Además, en la zona del visible existen transiciones *cuartete-doblete* que ganan intensidad por interacción con la banda correspondiente a la transición permitido de espín en la zona del visible.

##### Especies ( $\text{CoL}_3\text{X}$ ). Simetría $C_{3v}$ .

En este caso el término  ${}^4T_2$  es el más sensible al descenso de simetría y, por tanto, la transición  ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_2(P)$  es la de mayor grado de desdoblamiento y ensanchamiento cuando la simetría  $T_d$  se reduce. En estos sistemas se observan dos bandas bien definidas en la zona del IR cercano, asignables a las transiciones a los términos  ${}^4E + {}^4A_2$  que proceden del término  ${}^4T_1(F)$ . La banda correspondiente a la transición a  ${}^4T_1(P)$  no se ve afectada por el descenso de simetría.

##### Especies ( $\text{CoL}_2\text{X}_2$ ). Simetría $C_{2v}$ .

Para esta geometría se suelen observar tres bandas en el IR cercano, que corresponden a transiciones a las tres componentes del término  ${}^4T_1(F)$ , con un ancho de banda significativamente superior al caso de las especies tetraédricas regulares [ $\text{CoL}_4$ ].

##### Geometría planocuadrada. Bajo espín.

En este caso los espectros son similares a los de los complejos de bajo espín con índice de coordinación 5 discutidos anteriormente. Se suelen observar transiciones de baja energía, en el IR cercano, desde  $(d_{xy})^2(d_{xz}, d_{yz})^4$  a  $d_{z^2}$ , siempre y cuando este orbital quede por encima de los orbitales  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$  y  $d_{yz}$ . Si estos sistemas son rigurosamente planocuadrados, sin interacción a lo largo del eje z, el orbital  $d_{z^2}$  desciende de energía quedando por debajo de una o más componentes de  $t_{2g}$  (geometría octaédrica).

Se han publicado espectros de complejos macrocíclicos planocuatros de Co(II), variando la longitud de la cadena cíclica (14 o 16 miembros) y se observa que el estado fundamental cambia dependiendo del tamaño del anillo macrocíclico. Los complejos de geometría planocuatrada de bajo espín con el cromóforo  $\text{CoO}_2\text{N}_2$ , exhiben una banda en torno a  $8500\text{ cm}^{-1}$  y una segunda, más ancha e intensa, en torno a  $20000\text{ cm}^{-1}$ .<sup>60,61</sup>

#### 4.7.2. Complejos de Ni(II) – $d^8$

##### 4.7.2.1. Índice de coordinación 6

###### Geometría octaédrica.

Los complejos de geometría octaédrica suelen exhibir un espectro simple, donde se observan bandas correspondientes a las transiciones energéticas desde el término fundamental  ${}^3A_{2g}$  a los niveles  ${}^3T_{2g}(F)$ ,  ${}^3T_{1g}(F)$  y  ${}^3T_{1g}(P)$ , que aparecen en los intervalos 7000-13000, 11000-20000 y 19000-27000  $\text{cm}^{-1}$  respectivamente. También se suelen observar dos transiciones prohibidas de espín:  ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^1E_g$ , cerca de la segunda transición permitida de espín, y  ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^1T_{2g}$ , entre la segunda y tercera bandas permitidas de espín.

###### Complejos distorsionados tetragonalmente. Alto espín ( $D_{4h}$ ).

Las transiciones en este grupo de complejos, de fórmula general  $\text{trans-NiL}_4\text{Z}_2$ , son vibrónicamente permitidas, y las de mayor intensidad se producen a los estados doblemente degenerados  $E_g$ , mientras que las transiciones a los estados  ${}^3A_{2g}$  son las de menor intensidad. En condiciones ideales, se observan seis bandas correspondientes a transiciones permitidas de espín desde el término fundamental  ${}^3B_{1g}$  a los términos  ${}^3E_g$  en torno a  $9000\text{ cm}^{-1}$ ,  ${}^3B_{2g}$  a  $11000\text{ cm}^{-1}$ ,  ${}^3A_{2g}$  a  $15000\text{ cm}^{-1}$ ,  ${}^3E_g$  a  $16000\text{ cm}^{-1}$  y  ${}^3A_{2g}$ ,  ${}^3E_g(P)$  a  $27000\text{ cm}^{-1}$ .

<sup>60</sup> Y. Nishida, K. Hayashida, A. Sumita, S. Kida, *Inorg. Chim. Acta*, 31, (1978), 19.

<sup>61</sup> Y. Nishida, K. Hayashida, N. Oishi, S. Kida, *Inorg. Chim. Acta*, 38, (1980), 213.

#### 4.7.2.2. Índice de coordinación 5

##### Geometría piramidal de base cuadrada. Alto espín.

Estos complejos están claramente relacionados con los complejos de índice de coordinación 6, eliminando uno de los ligandos del entorno octaédrico. Los espectros son básicamente similares a los sistemas tetragonales de índice de coordinación 6, siendo la mayor distorsión axial lo que da lugar a un gran desdoblamiento de cada uno de los estados orbitales triplete (geometría octaédrica). Para este tipo de geometrías se esperan seis transiciones energéticas permitidas de espín, aunque se suelen observar cuatro. Uno de ellos [ ${}^3B_1(F) \rightarrow {}^3A_2(P)$ ] es una transición correspondiente a un salto de dos electrones en el límite de campo fuerte, en torno a  $26000\text{ cm}^{-1}$ . Las transiciones a los estados  ${}^3E$  y  ${}^3E(P)$  en torno a  $5000$  y  $15000\text{ cm}^{-1}$  respectivamente, pueden adquirir intensidad si los orbitales d y p del átomo de níquel están mezclados.<sup>62</sup> Además se observan transiciones desde el término  ${}^3B_1(F)$  a los términos  ${}^3B_2$  y  ${}^3A_2$  en torno a  $10000\text{ cm}^{-1}$ .

##### Geometría bipiramidal trigonal. Alto espín.

Debido a la degeneración de los estados  ${}^3A_2''(F)$  y  ${}^3A_1''(F)$  (simetría  $D_{3h}$ ) sólo se esperan cinco transiciones permitidas de espín desde el estado fundamental  ${}^3E'(F)$  a  ${}^3E'$ , en torno a  $8000\text{ cm}^{-1}$ ,  ${}^3A_2''$  y  ${}^3A_1''$  a  $12000\text{ cm}^{-1}$ ,  ${}^3A_2'$  sobre  $15000\text{ cm}^{-1}$  y  ${}^3E''(P)$  en torno a  $23000\text{ cm}^{-1}$ . La transición [ ${}^3E'(F) \rightarrow {}^3A_2'(P)$ ], debería ser débil debido a que corresponde a un salto de dos electrones en el límite de campo fuerte, en torno a  $26000\text{ cm}^{-1}$ .

##### Geometría bipiramidal trigonal. Bajo espín.

En este caso existen dos transiciones [ ${}^1A_1' \rightarrow {}^1E'$  y  ${}^1A_1' \rightarrow {}^1E''$ ] en torno a  $17000$  y  $23000\text{ cm}^{-1}$ . La segunda de ellas es prohibida en una simetría  $D_{3h}$  y por tanto es más débil. Su presencia puede ser debida, en parte a un mecanismo vibrónico y en parte, a que estos sistemas no poseen exactamente dicha simetría.

---

<sup>62</sup> M. Ciampolini, *Inorg. Chem.*, 5(1), (1966), 35.

#### 4.7.2.3. Índice de coordinación 4

##### Geometría tetraédrica.

En general los espectros de los complejos tetraédricos de Ni(II) son similares tanto en intensidad como en la posición de las bandas, a los espectros de los complejos tetraédricos de Co(II). Sin embargo el segundo transición permitido de espín, que generalmente aparece en la zona de IR, termina en el estado  ${}^3A_2$  y la transición  ${}^3T_1(F) \rightarrow {}^3T_1(P)$  exhibe una estructura múltiple. Además las transiciones a los estados singlete también se suelen observar entre las bandas permitidas de espín.

##### Geometría planocuadrada.

La mayoría de estos complejos exhiben una banda de absorción intensa en la región visible entre 15000 y 25000  $\text{cm}^{-1}$  correspondiente a la transición  ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}(v_2)$  y en algunos casos una banda entre 23000 y 30000  $\text{cm}^{-1}$  asignable a la transición  ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}(P)(v_3)$ , que también puede ser una banda de transferencia de carga. Algunos complejos planocuatros con ligandos amina también pueden mostrar una banda débil a baja energía, en torno a 11000  $\text{cm}^{-1}$  que probablemente, es prohibida de espín.

#### 4.7.3. Complejos de Cu(II) – $d^9$

##### 4.7.3.1. Índice de coordinación 6

##### Geometría octaédrica.

Debido a que el estado fundamental en un campo octaédrico es  ${}^2E_g$ , en la práctica se debe de considerar la posibilidad de existencia de una distorsión Jahn-Teller. La mayoría de los complejos de Cu(II) que, usualmente, son verdes o azules, están distorsionados tetragonalmente con cuatro enlaces cortos M-Ligando en un plano (xy) y dos enlaces más largos a lo largo del eje z, por encima y debajo de este plano. En el límite, la molécula debería tener un índice de coordinación 4, con una geometría planocuadrada, aunque no es frecuente.

Un elevado número de complejos dan lugar a una banda de absorción en la región visible, en torno a 16000  $\text{cm}^{-1}$  correspondiente a la transición  ${}^2E_g \rightarrow {}^2T_{2g}$ , la cual puede

mostrar tres componentes, que pueden ser asignables a transiciones desde los pares  $d_{xy}$ ,  $d_{z^2}$  y  $d_{xz}$ ,  $d_{yz}$  al nivel  $\sigma$  antienlazante y al nivel semiocupado  $d_{x^2-y^2}$ .

### 4.7.3.2. Índice de coordinación 5

Existen dos estructuras extremas para este índice de coordinación, que son la pirámide de base cuadrada y la bipirámide trigonal, pero también son conocidos muchos intermedios distorsionados entre ambas estructuras. Una bipirámide trigonal regular con un cromóforo  $\text{CuN}_5$ , muestra bandas en el intervalo  $10500\text{-}14600\text{ cm}^{-1}$ , con la banda de mayor intensidad situada a más baja energía. En el caso de la pirámide de base cuadrada y para el mismo cromóforo, el espectro es similar pero en el intervalo  $11400\text{-}15000\text{ cm}^{-1}$ .

### 4.7.3.3. Índice de coordinación 4

#### Geometría tetraédrica.

Los compuestos de coordinación de  $\text{Cu(II)}$  con geometría tetraédrica regular, deberían mostrar espectros con una banda correspondiente a la transición  ${}^2\text{T}_2 \rightarrow {}^2\text{E}$ , con una energía relativamente baja, sin embargo, no siempre se observa debido a que este tipo de complejos suelen estar distorsionados.

Debido a que la geometría planocuadrada está favorecida para la configuración  $d^9$ , se suele producir un aplanamiento del tetraedro dando lugar a una molécula con simetría  $D_{2d}$ , como consecuencia del efecto Jahn-Teller, dando lugar a tres posibles transiciones desde el estado fundamental  ${}^2\text{B}_2$  a los estados doblete  ${}^2\text{E}$ ,  ${}^2\text{B}_1$  y  ${}^2\text{A}_{1,0}$ .

#### Geometría planocuadrada.

En este caso se observa la misma banda que en un entorno octaédrico, pero con una cierta estructura como consecuencia de las tres transiciones permitidas de espín que se producen desde el estado fundamental  ${}^2\text{B}_{1g}$  a los estados excitados:  ${}^2\text{A}_{1g}$ ,  ${}^2\text{B}_{2g}$  y  ${}^2\text{E}_g$ .<sup>63</sup>

---

<sup>63</sup> G. E. Jackson, B. S. Nakani, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1373, (1996).



Muchos de los complejos planocuatros de Cu(II) con un grupo cromóforo  $\text{CuN}_4$  son de color rojo y muestran una banda con una pequeña estructura entre 18000 y 21000  $\text{cm}^{-1}$ . En el caso de complejos con el cromóforo  $\text{CuN}_2\text{O}_2$  (simetría  $D_{2h}$ ), también se puede observar una banda en torno a 20000  $\text{cm}^{-1}$ , aunque generalmente aparece ensanchada y situada entre 13000 y 20000  $\text{cm}^{-1}$ .

#### 4.8. Medidas magnéticas

La determinación de los momentos magnéticos ( $\mu$ ) para las muestras paramagnéticas nos puede dar información de la geometría de coordinación del átomo metálico en el complejo. Dichas medidas se han realizado para los complejos de Co(II), Ni(II) y Cu(II).

La magnitud más importante en magnetoquímica, desde el punto de vista conceptual, es la magnetización ( $M$ ), que se define como el fenómeno que sucede en el interior de una muestra cuando se aplica un campo magnético. También se suele trabajar con otro concepto llamado susceptibilidad ( $\chi$ ), que se define como la relación entre la magnetización ( $M$ ) y el campo magnético aplicado ( $H$ ), para campos no muy grandes y temperaturas no muy pequeñas.

$$\chi = \frac{M}{H} \quad (\text{ec. 2})$$

Existen tres tipos de susceptibilidad: volumétrica ( $\chi_v$ ), másica ( $\chi_g$ ) y molar ( $\chi_M$ ), siendo ésta la más utilizada en magnetismo molecular.

En una sustancia paramagnética existen dos fenómenos contrarios: el *paramagnetismo* de los electrones desapareados o el *diamagnetismo* de los electrones apareados de las capas internas, siendo la magnitud de este último bastante inferior. Este hecho implica que, aunque haya que tener en cuenta el diamagnetismo en los cálculos del magnetismo molecular, no suele enmascarar el fenómeno principal del paramagnetismo.

Experimentalmente, se mide la susceptibilidad magnética total ( $\chi_M$ ), pero el tratamiento de los datos es necesario hacerlo sobre la susceptibilidad paramagnética, que habrá que calcular eliminando la contribución diamagnética (de signo negativo):

$$\chi_M(\text{param.}) = \chi_M(\text{diam.}) + \chi_M(\text{medida}) \quad (\text{ec. 3})$$

A partir de aquí, nos podemos encontrar con dos casos generales: compuestos que siguen la Ley de Curie o los que siguen la Ley de Curie-Weiss.<sup>64</sup>

Ley de Curie: 
$$\chi_M = \frac{C}{T} \quad (\text{ec. 4})$$

Ley de Curie-Weiss: 
$$\chi_M = \frac{C}{(T - \theta)} \quad (\text{ec. 5})$$

### Ley de Curie

Las medidas de susceptibilidad molar se representan como  $\chi_M$ ,  $\chi_M \cdot T$  o  $1/\chi_M$  frente a  $T$ . En lugar de  $\chi_M \cdot T$ , a menudo se habla de  $\mu_{ef}$ , debido a que ambos términos están relacionados:

$$\mu_{ef} = 2,828 \sqrt{\chi_M T} \quad (\text{MB}) \quad (\text{ec. 6})$$

En los compuestos que siguen la Ley de Curie, la representación de  $\chi_M \cdot T$  frente a  $T$  da lugar a una línea recta horizontal, con lo que  $\chi_M \cdot T$  no depende de la temperatura. Cuando se representa  $1/\chi_M$  frente a  $T$  se obtienen líneas rectas que pasan por el origen de coordenadas, de forma que la pendiente está relacionada con la constante de Curie ( $C$ ).

### Ley de Curie-Weiss

En este caso, cuando se representa  $1/\chi_M$  frente a  $T$  se obtienen rectas que no pasan por el origen de coordenadas, de forma que el punto de corte con el eje x, se denomina temperatura de Curie ( $\theta$ ), con lo que la **ecuación 6** se convierte en la **ecuación 7**:

$$\mu_{ef} = 2,828 \sqrt{\chi_M (T - \theta)} \quad (\text{MB}) \quad (\text{ec. 7})$$

En lo que se refiere a la gráfica que representa  $\chi_M \cdot T$  frente a  $T$ , se obtienen curvas que dependen de si la temperatura de Curie es positiva o negativa. Si  $\theta > 0$

---

<sup>64</sup> J. Ribas, *Química de Coordinación*, Ed. Omega S. A., (2000).

entonces  $\chi_M.T$  disminuye con la temperatura, pero si  $\theta < 0$ , entonces  $\chi_M.T$  aumenta con la temperatura.

Una vez que hemos calculado el momento magnético efectivo a partir de los valores experimentales de susceptibilidad magnética, se puede conocer cual es la geometría que presenta el ion metálico en el complejo, por comparación con los valores de momentos magnéticos tabulados en función de la geometría y de la configuración electrónica.<sup>65,66</sup>

## 4.9. Ln(III)

Los elementos que van del cerio al lutecio, conjuntamente con lantano, itrio y escandio, conforman las tradicionalmente llamadas **tierras raras**. De forma equívoca este nombre parece sugerir una escasa abundancia, cuando incluso el más escaso de todos ellos, el Lu, es más abundante que el Ta; el Nd es más abundante que Au o Hg, y el Tm más que Pb, Ni o Co. En realidad esta denominación hace referencia a los óxidos, forma en la cual se encuentran estos metales en la naturaleza.

Son metales altamente electropositivos que tienen como estado de oxidación principal Ln(III), aunque algunos de estos metales pueden estabilizar otros estados de oxidación: Ce(IV), Sm(II), Eu(II) e Yb(II).

En los complejos de lantánidos los números de coordinación mayores de 6 son más bien la regla general y no la excepción, aunque se conocen compuestos con índices de coordinación de 3 a 12. Los complejos con ligandos macrocíclicos polidentados, coronandos, criptandos, calixarenos o bases de Schiff cíclicas o acíclicas, presentan generalmente índices de coordinación que llegan hasta 11 ó 12.

Los iones lantánidos trivalentes se comportan como típicos ácidos duros, con lo que se coordinan preferentemente con bases duras como O o F, más que con N, S, o P. Las interacciones con dadores blandos ocurren principalmente en disolventes con bajo poder de solvatación.

<sup>65</sup> B. N. Figgis, *Introduction to Ligand Fields*, Interscience, New York, (1967).

<sup>66</sup> B. N. Figgis, M. A. Hitchman, *Introduction to Ligand Field Theory and Its Applications*, Wiley-VCH, (1999).

El caso del N es especial, ya que en agua, los poliaminocarboxilatos (dadores de N) se coordinan a los iones Ln(III); la interacción carboxilato-Ln(III) produce un desplazamiento del agua de hidratación del catión lo suficientemente alta como para permitir una posterior coordinación de los grupos amino sin que se produzca un desplazamiento adicional de más moléculas de agua.<sup>67</sup> En disolventes no acuosos, los ligandos dadores de N son, algunas veces, ligandos más eficientes a la hora de coordinarse con los Ln(III) que los dadores de O.

En lo que se refiere a las propiedades magnéticas de los lantánidos, el paramagnetismo es una característica común en los iones trivalentes de los lantánidos, y únicamente el La(III) ( $f^0$ ) y Lu(III) ( $f^{14}$ ) son diamagnéticos. En los elementos de la primera serie de transición, la contribución del momento angular-orbital al momento magnético se contrarresta, en parte, por la interacción del campo de los iones o dipolos que lo rodean. En consecuencia, en los cationes de los metales de transición el paramagnetismo viene determinado fundamentalmente por el momento de espín y tiene un valor máximo coincidente con el número máximo de electrones desapareados en los orbitales  $3d$ . En el caso de los lantánidos, por el contrario, los momentos magnéticos presentan dos máximos a lo largo de la serie, ninguno de los cuales coincide con la configuración  $f^7$  de máxima multiplicidad (Gd(III)). En lo que se refiere a propiedades espectrales, el apantallamiento de los orbitales  $f$  de los iones Ln(III) hace que la perturbación creada por los ligandos o aniones que le rodean, sobre las transiciones electrónicas sea mínima.

Son innumerables las propiedades espectroscópicas y magnéticas de los iones Ln(III) que están siendo empleadas en el desarrollo de técnicas analíticas en la investigación química, bioquímica y médica. Entre todas las aplicaciones de estos iones, cabe destacar el marcado de ADN con iones Ln(III), muy utilizados en la detección de secuencias de ácidos nucleicos específicas o como agentes de contraste adecuados para su empleo en resonancia magnética de imagen.<sup>68</sup>

---

<sup>67</sup> G. R. Choppin, *Lanthanides probes in life, chemical and earth sciences*, J. -C. Bünzli, G. R. Choppin (eds.), Elsevier Science, Amsterdam, 1, (1989), 1.

<sup>68</sup> (a) K. Kumar, M. F. Tweedle, *Pure Appl. Chem.*, 65, (1993), 515. (b) G. R. Choppin, K. M. Schaab, *Inorg. Chim. Acta*, 252(1-2), (1996), 299.

#### 4.9.1. RMN en complejos paramagnéticos de los lantánidos

Cuando un ligando coordina a un ion lantánido paramagnético, los núcleos activos en RMN pertenecientes al ligando, se pueden ver perturbados por la presencia de los electrones desapareados de dicho ion, esta perturbación da lugar a una relajación paramagnética o ensanchamiento de resonancias (*LIR*: relajaciones inducidas por los lantánidos) y a un desplazamiento de las señales hacia frecuencias distintas a las observadas cuando el ion metálico es diamagnético (*LIS*: desplazamientos inducidos por los lantánidos).

##### 4.9.1.1. Desplazamientos inducidos por los lantánidos (LIS)

En lo que se refiere a los *desplazamientos inducidos por los lantánidos (LIS)*, su determinación en los complejos con estos iones es inmediata cuando el intercambio entre el ligando libre y coordinado es lento en la escala de tiempo de RMN, sin embargo, cuando el intercambio es rápido, es necesaria una valoración del ligando con el ion lantánido.<sup>69</sup>

Los *LIS* ( $\Delta$ ) se producen por la acción de tres mecanismos: diamagnético, de contacto y de pseudocontacto. Los desplazamientos diamagnéticos ( $\Delta_d$ ) suelen ser pequeños y esto ocurre en sistemas saturados cuando no se tiene en cuenta a los átomos dadores del ligando (excepto para los núcleos directamente enlazados al ion metálico).<sup>70</sup> Dichos desplazamientos se producen por cambios conformacionales y por efectos inductivos. Se pueden determinar por interpolación de los efectos inducidos por los iones diamagnéticos de la serie [La(III) y Lu(III)]. Si restamos la contribución diamagnética ( $\Delta_d$ ) del desplazamiento total obtenemos el desplazamiento debido a la contribución paramagnética ( $\Delta'$ ).

Los desplazamientos de contacto ( $\Delta_c$ ) aparecen por la transmisión de densidad de espín desde los electrones desapareados del ion lantánido a través de los enlaces del ligando hacia el núcleo objeto de estudio.

<sup>69</sup> D. J. Raber, T. C. Morrill, *Lanthanide Shift Reagents in Stereochemical Analysis*, VCH Publishers Inc., Cap. 3, (1986).

<sup>70</sup> J. A. Peters, M. S. Nieuwenhuizen, D. J. Raber, *J. Magn. Reson.*, 65, (1985), 417.

La contribución de pseudocontacto ( $\Delta_p$ ) es el resultado de la interacción, a través del espacio, entre los momentos magnéticos de los electrones desapareados del ion lantánido con el núcleo en estudio. Por tanto, teniendo en cuenta las tres contribuciones de LIS, se obtiene la **ecuación 8** y tanto  $\Delta_c$  como  $\Delta_p$  se van a poder expresar como el producto de dos términos (**ecuaciones 9 y 10**), obteniéndose al final la **ecuación 11**:

$$LIS_i(\Delta') = \Delta - \Delta_d = \Delta_c + \Delta_p \quad (\text{ec. 8})$$

$$\Delta_c = \langle S_z \rangle_j F_i \quad (\text{ec. 9})$$

$$\Delta_p = C_j G_i \quad (\text{ec. 10})$$

$$LIS_i = F_i \langle S_z \rangle_j + C_j G_i \quad (\text{ec. 11})$$

Los parámetros  $\langle S_z \rangle_j$  y  $C_j$  son característicos del ion lantánido ( $j$ ) e independientes del ligando, y los parámetros  $F_i$  y  $G_i$  son característicos del núcleo en estudio ( $i$ ) e independientes del ion lantánido. Los valores de  $F_j$  y  $G_i$  se pueden determinar si se conocen los valores de  $\Delta'$  de un determinado núcleo en los complejos con dos o más iones lantánidos distintos. Para ello, se debe asumir que los complejos son isoestructurales y para saberlo se debe reescribir la **ecuación 11** en dos formas lineales, dando lugar a las **ecuaciones 12 y 13**:<sup>71</sup>

$$\frac{LIS_i}{\langle S_z \rangle_j} = F_i + \frac{C_j}{\langle S_z \rangle_j} G_i \quad (\text{ec. 12})$$

$$\frac{LIS_i}{C_j} = \frac{\langle S_z \rangle_j}{C_j} F_i + G_i \quad (\text{ec. 13})$$

**Tabla 4.9.1.** Valores de  $\langle S_z \rangle_j$  y valores de  $C_j$  relativos al Dy(III)<sup>72</sup> a temperatura ambiente.

Ln	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb
$\langle S_z \rangle$	-0,974	-2,956	-4,452	0,224	7,569	31,500	31,853	28,565	22,642	15,382	8,210	2,589
C	-6,3	-11,0	-4,2	-0,7	4,0	0	-86	-100	-39	33	53	22

<sup>71</sup> J. Reuben, G. A. Elgavish, *J. Magn. Reson.*, 39, (1980), 421.

<sup>72</sup> J. A. Peters, A. Sinnema, A. P. G. Kieboom, H. van Bekkum, *Inorg. Chim. Acta*, 160, (1989), 7.

Cuando una serie de complejos de los iones lantánidos es isoestructural, los valores de  $F_i$  y  $G_i$  para los diferentes núcleos del ligando son independientes del ion lantánido, de manera que si representamos  $LIS_i / \langle S_z \rangle_j$  frente a  $C_j / \langle S_z \rangle_j$  y  $LIS_i / C_j$  frente a  $\langle S_z \rangle_j / C_j$ , se deberían obtener líneas rectas. Sin embargo, debido a que el tamaño de los iones lantánidos decrece a lo largo de la serie, se producen cambios en la disposición de los ligandos alrededor del ion lantánido, dando lugar a variaciones en el valor de  $G_i$ .

Los valores absolutos de  $C_j$  para la primera parte de la serie ( $Ln = Ce \rightarrow Eu$ ) son más pequeños que los de la segunda parte ( $Ln = Tb \rightarrow Yb$ ) (**tabla 4.9.1**), con lo que una pequeña variación en el valor de  $G_i$  se magnifica cuando utilizamos la **ecuación 12**, observándose desviaciones de la linealidad en las gráficas.<sup>73</sup>

No obstante los valores de  $F_i$  no varían por esos ligeros cambios y los gráficos obtenidos de la **ecuación 13** son lineales. Además, si se produce un cambio estructural a lo largo de la serie, como un cambio en el número de coordinación, entonces  $F_i$  y  $G_i$  dejan de ser constantes y los gráficos de las ecuaciones anteriores dejarán de ser lineales.<sup>74</sup>

Los desplazamientos de pseudocontacto fueron calculados por Bleaney, y tras una serie de operaciones llegamos a la **ecuación 14**:<sup>75</sup>

$$\Delta_p = D_1 \frac{3 \cos^2 \theta - 1}{r^3} + D_2 \frac{\sin^2 \theta \cos 2\phi}{r^3} \quad (\text{ec. 14})$$

$r$ ,  $\theta$  y  $\phi$ : coordenadas esféricas del núcleo en estudio con respecto al ion lantánido situado en el origen de coordenadas;  $D_1$  y  $D_2$ : constantes

En sistemas con un eje de simetría de orden  $n \geq 3$ , el segundo término de la **ecuación 7** es igual a cero obteniéndose la **ecuación 15**, aunque en la práctica sólo se tiene en cuenta el primer término, incluso en el caso de que la molécula carezca de simetría axial.

$$\Delta_p = C \frac{3 \cos^2 \theta - 1}{r^3} \quad (\text{ec. 15})$$

$C$ : nueva constante

<sup>73</sup> J. A. Peters, *J. Magn. Reson.*, 8, (1972), 91.

<sup>74</sup> J. A. Peters, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 4, (1988), 961.

<sup>75</sup> B. Bleaney, *J. Magn. Reson.*, 8, (1972), 91.

Los desplazamientos de contacto ( $\Delta_c$ ) vienen dados por la ecuación 9:

$$\Delta_c = \langle S_z \rangle_j F_i = \langle S_z \rangle \frac{\beta}{3kT\gamma_1} \frac{A}{\hbar} 10^6 \quad (\text{ec. 16})$$

$\langle S_z \rangle_j$ : valor reducido de la polarización de espín media

$\beta$ : magnetón de Bohr

$k$ : constante de Boltzmann

$\gamma_1$ : razón giromagnética del núcleo en estudio

$T$ : temperatura absoluta

$A/\hbar$ : constante de acoplamiento hiperfina ( $\text{rad}\cdot\text{s}^{-1}$ )

$\Delta_c$ : viene dado en ppm

El desplazamiento de contacto de un núcleo unido directamente al lantánido es muy grande, disminuyendo rápidamente a medida que aumenta el número de enlaces existentes entre dicho ion y el núcleo en estudio, de tal manera que en los complejos de los lantánidos se pueden reconocer los átomos dadores conociendo la magnitud de los valores de  $F_i$ .

### 4.9.1.2. Relajaciones inducidas por los lantánidos (LIR)

Cuando un ligando coordina a un ion lantánido paramagnético se produce un aumento en las velocidades de relajación longitudinal ( $1/T_1$ ) y transversal ( $1/T_2$ ). Los tiempos de relajación longitudinales se suelen medir por la técnica de *inversión-recuperación*,<sup>76</sup> y los transversales se miden mediante la *secuencia de pulsos Carr-Purcell-Meiboom-Gill*<sup>77</sup> o bien midiendo la anchura de las señales a media altura, mediante la relación:  $1/T_2 = \pi\Delta\nu_{1/2}$ , donde  $\Delta\nu_{1/2}$  es la anchura a media altura de la señal de RMN de un núcleo determinado.

El aumento de las velocidades de relajación tiene dos contribuciones importantes: una contribución de esfera interna, que corresponde a núcleos que se encuentran en la primera esfera de coordinación del ion lantánido y una de esfera externa, que suele ser pequeña y por tanto despreciable.

---

<sup>76</sup> R. L. Vold, J. S. Waugh, M. P. Klein, D. E. Phelps, *J. Chem. Phys.*, 43, (1968), 3831.

<sup>77</sup> S. Meiboom, D. Gill, *Rev. Sci. Instrum.*, 29, (1958), 688.



El primer paso en el análisis de los datos experimentales, es realizar la medida de las velocidades de relajación en el ligando coordinado al ion lantánido ( $1/T_{i,M}$ ,  $i = 1,2$ ). Independientemente del régimen de intercambio entre el complejo y el ligando libre e independientemente de la diferencia en las frecuencias para un núcleo dado,  $1/T_{1,M}$  está relacionado con el valor experimental de  $1/T_{1,obs}$ .<sup>78</sup> Una vez realizado el cálculo de  $1/T_{i,M}$ , estos valores deben corregirse restando las velocidades de relajación de los complejos de La(III) o Lu(III) con el fin de eliminar cualquier contribución diamagnética. La relajación así obtenida puede atribuirse a la interacción entre el campo magnético fluctuante de los electrones desapareados del ion lantánido y los espines nucleares.

Las velocidades de relajación están compuestas por tres tipos de contribuciones: de contacto o hiperfina ( $1/T_{i,c}$ ), dipolar ( $1/T_{i,p}$ ) y la de Curie ( $1/T_{i,\chi}$ ,  $Ln \neq Gd$ ):

$$\frac{1}{T_{i,M}} = \frac{1}{T_{i,c}} + \frac{1}{T_{i,p}} + \frac{1}{T_{i,\chi}} \quad (\text{ec. 17})$$

Las contribuciones de contacto (también llamadas escalares o hiperfinas) son el resultado de efectos a través de los enlaces.<sup>79</sup> La contribución dipolar resulta de las interacciones que se producen a través del espacio debido a fluctuaciones aleatorias del campo electrónico.<sup>80</sup> Por último, el mecanismo de Curie o de susceptibilidad, es otro efecto bipolar que resulta de la interacción del espín nuclear con la media térmica del espín electrónico.

Mientras que las velocidades de relajación transversales ( $T_2$ ) están gobernadas por diversos mecanismos, el dipolar predomina en las relajaciones longitudinales ( $T_1$ ) para moléculas pequeñas. Sin embargo, se ha demostrado que, para campos magnéticos elevados, la contribución de Curie a la relajación de los protones de moléculas tan pequeñas como los acuoiones de los lantánidos, se hace significativa ( $Ln \neq Gd$ ),<sup>81</sup> en particular en la segunda mitad de la serie.

<sup>78</sup> (a) D. E. O'Reilly, C. Poole, Jr., *J. Phys. Chem.*, 67, (1963), 1762. (b) Z. Luz, S. Meiboom, *J. Chem. Phys.*, 40, (1964), 2686. (c) J. S. Leigh, Jr., *J. Magn. Reson.*, 4, (1971), 308.

<sup>79</sup> N. Bloembergen, *J. Chem. Phys.*, 27, (1957), 572.

<sup>80</sup> I. Solomon, *Phys. Rev.*, 99, (1955), 559.

<sup>81</sup> I. Bertini, F. Capozzi, C. Luchinat, G. Nicastro, J. Xia, *J. Phys. Chem.*, 97, (1993), 6351.

Como las dos contribuciones a la velocidad de relajación tienen la misma dependencia de la distancia  $r$  entre el núcleo en estudio y el ion Ln(III),<sup>82</sup> sus efectos pueden combinarse en la expresión:

$$R_{1p} = \frac{1}{T_{1,p}} = \frac{k}{r^6} \quad (\text{ec. 18})$$

$k$ : constante proporcional al cuadrado del campo magnético aplicado.

Se determinan los valores de  $T_I$  para los distintos protones y sus valores de  $R_{Ip}$  se obtienen corrigiendo los valores de  $1/T_{I,M}$  por la contribución diamagnética ( $1/T_{I,0}$ ), restando las velocidades de relajación para los mismos protones en un complejo diamagnético (La(III) o Lu(III)).

La contribución de Curie domina la velocidad de relajación transversal ( $1/T_{2,M}$ ) a campos magnéticos elevados, en la segunda mitad de la serie de los lantánidos, de manera que los efectos de los mecanismos de Curie y dipolar, se pueden combinar para dar la expresión:<sup>83</sup>

$$\pi\Delta\nu_{1/2} = R_{2,p} = \frac{1}{T_{2,M}} = \frac{k'}{r^6} \quad (\text{ec. 19})$$

$k'$ : constante proporcional al cuadrado del campo magnético aplicado.

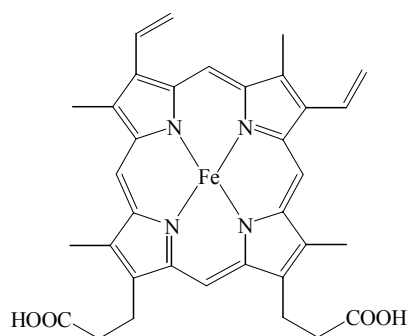
---

<sup>82</sup> J. A. Peters, J. Huskens, D. J. Raber, *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.*, 28, (1996), 283.

<sup>83</sup> Y. Nishida, K. Hayashida, A. Sumita, *Inorg. Chim. Acta*, 31, (1978), 19.

## 5. APLICACIONES DE LOS LIGANDOS MACROCÍCLICOS Y DE SUS COMPLEJOS METÁLICOS

Hace tiempo que se ha reconocido que las moléculas cíclicas poseen cavidades potencialmente adecuadas para alojar en su interior a un determinado tipo de sustrato, bien sea éste una molécula o un ion. Un ejemplo de la capacidad de encapsulamiento de ligandos macrocíclicos está representada en la naturaleza principalmente por las porfirinas: hemoglobina y clorofila.



**Figura 18.** Estructura del grupo *hemo* (Fe-Protoporfirina IX).

Una de las primeras aplicaciones fue el uso de los ligandos macrocíclicos como miméticos de enzimas y proteínas,<sup>84</sup> en el transporte selectivo de cationes a través de lípidos y de membranas biológicas.

A continuación se resumen algunas de las aplicaciones que han adquirido más importancia en los últimos años, de los ligandos macrocíclicos.

### 5.1. Biocatálisis

La alta estabilidad termodinámica y cinética de los complejos macrocíclicos de los metales de transición ha sido fundamental en su utilización como catalizadores. En particular, ligandos tipo *ciclám* ofrecen la oportunidad de regular las propiedades redox de los iones metálicos por sustitución de los átomos dadores del ligando dejando disponibles dos posiciones axiales para el enlace de sustratos. Han sido descritos

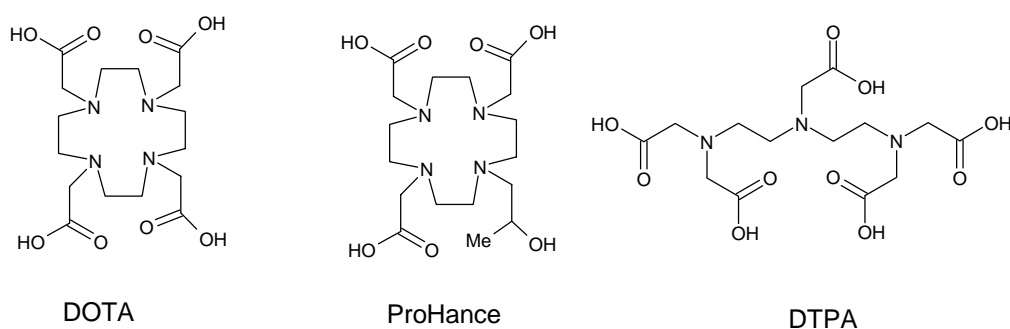
<sup>84</sup> E. Kimura, *Prog. in Inorg. Chem.*, 41, (1994), 443.

numerosos procesos catalíticos basados en complejos de los metales de transición con la porfirina y ftalocianina. Estos ligandos son particularmente importantes en las reacciones de oxidación implicando moléculas de dióxigeno u otros agentes oxidantes, y muy frecuentemente, complejos de hierro, manganeso y cobalto. Por ejemplo, existe una gran variedad de complejos porfirínicos de hierro que son muy efectivos en la oxidación de alcanos, alquenos o arenos utilizando PhIO como agente oxidante primario.

## 5.2. Agentes de contraste en Resonancia Magnética de Imagen

En el ámbito de la medicina, los ligandos macrocíclicos están siendo cada vez más empleados, sobre todo en radioinmunoterapia<sup>85</sup> y como agentes de contraste.

En las últimas décadas, la resonancia magnética de imagen (RMI) se ha ido convirtiendo en un método de diagnóstico cada vez más popular en medicina.<sup>86</sup> El uso de agentes de contraste que incrementen las velocidades de relajación de los protones en agua, ha mejorado considerablemente la calidad de la imagen. Un ejemplo de este tipo de agentes de contraste, son los compuestos formados por Gd(III) y ligandos como los que se presentan en la **figura 19**.<sup>87</sup>



**Figura 19.** Ligando empleados clínicamente en la actualidad como agentes de contraste en RMI con Gd(III).

<sup>85</sup> D. E. Milenio, K. Garmentani, L. L. Chappell, E. Dadachova, A. Yordanov, D. Ma, J. Shtom, M. W. Brechbiel, *Nuclear Medicine and Biology*, 29, (2002), 431.

<sup>86</sup> (a) A. E. Merbach, E. Toth, *The Chemistry of Contrast Agents in Medical Resonance Imaging*, John Wiley & Sons, Chichester, UK, (2001). (b) P. Caravan, J. J. Ellison, T. J. McMurry, R. P. Luffer, *Chem. Rev.*, 99, (1999), 293. (c) R. B. Luffer, *Chem. Rev.*, 87, (1987), 901.

<sup>87</sup> M. Botta, *Eur. J. Inorg. Chem.*, (2000), 399.

La resonancia magnética de imagen aprovecha los mismos principios que se utilizan en la espectroscopia química. Se detectan los protones del agua presentes en los diferentes tejidos, permitiendo diferenciar entre diferentes tipos de tejidos, y lo que es más importante entre tejidos sanos y enfermos. La toma de datos se hace en tres dimensiones, considerando las secciones transversales de los tejidos. Los agentes de contraste intensifican la señal de los protones con los que entra en contacto. Para ello estos agentes deben poseer un elevado momento magnético efectivo. Además los complejos formados deben ser perfectamente solubles en agua y presentar una baja osmolaridad ya que se inyectan en bajos volúmenes pero en concentraciones altas.

El reciente progreso en la instrumentación y adquisición de protocolos en resonancia magnética de imagen (RMI), ha hecho que mejorara considerablemente la resolución espacial y temporal de las imágenes. La microscopía de RMI de campo alto ha sido desarrollada para examinar organismos vivos a nivel celular. Para conseguir explotar el avance de esta técnica es necesario desarrollar nuevos agentes de contraste y mejorar las técnicas de localización, movimiento, masa y funciones de las células *in vivo*.

Dos de los principales agentes de contraste utilizados en RMI son: nanopartículas macromoleculares de óxido de hierro y quelatos de bajo peso molecular de Gd(III). La mayoría de las técnicas han sido desarrolladas para marcar células *in vitro* con pequeñas partículas y así seguir la pista de las células marcadas *in vivo*.<sup>88</sup>

El Gd(III) se utiliza como agente de contraste con ligandos como los que se presentaron en la **figura 19**. Para incluir la relaxividad, se diseña el ligando de tal modo, que manteniendo una gran estabilidad, queden posiciones libres en el metal en las que se coordinen lábilmemente moléculas de agua que puedan ser intercambiadas con el medio. La baja osmolaridad se consigue usando preferentemente compuestos neutros.

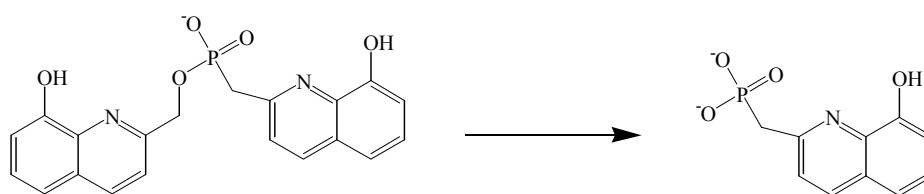
Actualmente se están estudiando derivados del DOTA para complejar Gd(III), de manera que se han obtenido complejos más estables que Gd[DOTA] mediante ensayos *in vivo* pero no se han obtenido resultados satisfactorios, por lo que se está investigando con otro tipo de ligandos y de isótopos como pueden ser <sup>90</sup>Y, <sup>153</sup>Sm, <sup>67</sup>Cu e <sup>111</sup>In.<sup>89</sup>

<sup>88</sup> Q. Zheng, H. Dai, M. E. Merritt, C. Malloy, C. Y. Pan, W. Li, *J. Am. Chem. Soc.*, 127, (2005), 16178.

<sup>89</sup> M. K. Moi, C. F. Meares, S. J. DeNardo, *J. Am. Chem. Soc.*, 110(18), (1988), 6266.

### 5.3 Hidrólisis de ésteres fosfonato en ADN y ARN

El ADN y ARN son rápidamente hidrolizados, bajo condiciones fisiológicas, en presencia de complejos macrocíclicos, enzimas sintéticos o enzimas activados por iones lantánidos. El  $pK_a$  del agua coordinada por el ion lantánido es considerablemente inferior a la del agua libre, con lo que, a un  $pH$  dado se puede obtener una elevada concentración de iones hidróxido coordinados. De esta manera el ion La(III) puede actuar como ácido de Lewis y coordinarse al grupo  $PO_2^-$  y al oxígeno saliente; de manera que se produce un ataque nucleófilo de un ion hidróxido enlazado a un segundo ion La(III) produciéndose la hidrólisis del éster fosfonato (**figura 20**).<sup>90</sup>



**Figura 20.** Hidrólisis de (8-hidroxi-2-quinolil)metil (8-hidroxi-2-quinolil)metilfosfonato, activada por dos iones La(III).

Por ejemplo, la evidencia de la implicación de dos iones metálicos en el mecanismo de reacción de la 3'-5' exonucleasa proviene de la resolución, por difracción de rayos X, de la estructura del fragmento de Klenow de la *ADN polimerasa I* de la *Escherichia coli* y sus complejos con un deoxinucleósido monofosfato y con una hebra sencilla de ADN como sustrato.<sup>91</sup> Otros ejemplos de la activación, mediante dos iones metálicos, de enzimas que hidrolizan ésteres fosfonato, son la *E. coli fosfatasa alcalina*,<sup>92</sup> *fosfolipasa C* del *Bacillus cereus*<sup>93</sup> y *RNasas H* de la *transcriptasa inversa del VIH*.<sup>94</sup>

<sup>90</sup> A. Tsubouchi, T. C. Bruice, *J. Am. Chem. Soc.*, 117(28), (1995), 7399.

<sup>91</sup> L. S. Beese, T. A. Steitz, *EMBO J.*, 10(1), (1991), 25.

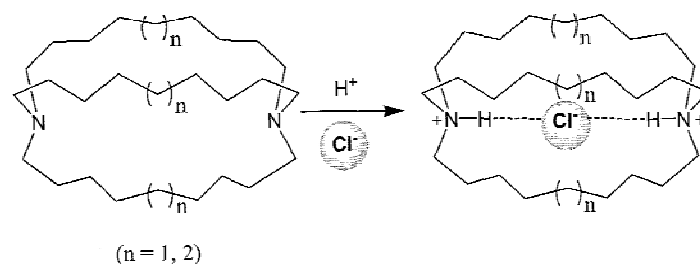
<sup>92</sup> E. E. Kim, H. W. Wyckoff, *J. Mol. Biol.*, 218(2), (1991), 449.

<sup>93</sup> E. Hough, L. K. Hansen, B. Birknes, K. Jynge, S. Hansen, A. Hordvik, C. Little, E. Dodson, Z. Derewenda, *Nature*, 338(6213), 357.

<sup>94</sup> J. F. Davies, Z. Hostomska, Z. Hostomsky, S. R. Jordan, D. A. Matthews, *Science*, 252(5002), (1991), 88.

## 5.4. Receptores aniónicos

La química de coordinación aniónica se está convirtiendo en un campo cada vez más estudiado para las comunidades orgánicas e inorgánicas. Las últimas investigaciones muestran que los aniones se unen a los receptores a través de interacciones de tipo enlace de hidrógeno. Uno de los primeros receptores aniónicos sintéticos fueron los denominados *katapinandos* (**figura 21**) que son compuestos bicíclicos y que fueron divulgados por Park y Simmons en 1968.<sup>95</sup>



**Figura 21.** Ion cloruro encapsulado por *katapinandos* diprotonados.

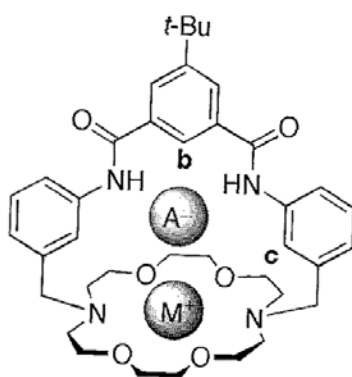
Existe una gran variedad de receptores para aniones, y son en muchos casos, simples modificaciones de ligandos que inicialmente se unían a cationes. Por ejemplo, macrociclos poliamínicos pueden complejar iones metálicos al mismo tiempo que son capaces de encapsular iones, siendo, en muchas ocasiones, el mismo ligando el que puede actuar como receptor frente a cationes y aniones.<sup>96</sup>

En las últimas tres décadas, un gran número de receptores macrocíclicos han sido sintetizados y evaluada su capacidad para complejar cationes. Más recientemente, el interés se ha dirigido hacia los receptores aniónicos. Muchos de estos receptores sintéticos son moléculas neutras y solubles en disolventes orgánicos. Bajo estas condiciones las sales empleadas, que existen como pares iónicos, obstaculizan el proceso

<sup>95</sup> C. H. Park, H. E. Simmons, *J. Am. Chem. Soc.*, 90, (1968), 2431.

<sup>96</sup> (a) Y. Dussart, C. Harding, P. Dalgaard, C. McKenzie, R. Kadirvelraj, V. McKee, J. Nelson, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (2002), 1704; (b) B. Dietrich, M. W. Hosseini, J.-M. Lehn, *J. Am. Chem. Soc.*, 103, (1981), 1282.

de reconocimiento de un único ion.<sup>97</sup> Una estrategia para evitar este problema es el diseño de un receptor que tenga a la vez puntos de anclaje específicos (receptor ditópico) para cationes y para aniones.<sup>98</sup>



**Figura 22.** Ejemplo de Receptor Ditópico.

Dejando a un lado el reconocimiento catiónico, el reconocimiento selectivo de aniones es muy importante tanto para ensayos ambientales como para análisis de muestras biológicas.

En la actualidad, una gran cantidad de aniones están despertando preocupación a nivel medioambiental y biológico debido a: el aumento de la concentración de nitratos y fosfatos en superficies acuosas, percloratos y nitratos relacionados con la contaminación del agua potable que producen diferentes enfermedades en el ser humano, cromatos y dicromatos tóxicos, etc.

La sensibilidad de analitos aniónicos inorgánicos como cloruro ( $\text{Cl}^-$ ), fluoruro ( $\text{F}^-$ ) y fosfato ( $\text{PO}_4^{3-}$ ) tiene gran interés, debido a su uso extensivo en aditivos en la alimentación, drogas, fertilizantes en la agricultura, en el tratamiento de la caries dental y contaminantes del medio ambiente.<sup>99</sup> Por estos y otros motivos, el diseño racional y eficiente de receptores aniónicos se está convirtiendo en una tarea prioritaria en el desarrollo de la química macrocíclica.

---

<sup>97</sup> R. Shukla, T. Kida, B. D. Smith, *Org. Lett.*, 2, (2000), 3039.

<sup>98</sup> (a) P. D. Beer, P. A. Gale, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 40, (2001), 486; (b) P. A. Gale, *Coord. Chem. Rev.*, 240, (2003), 191; (c) J. M. Mohoney, J. P. Davis, B. D. Smith, "Fundamentals and Applications of Anion Separations", ACS Symposium Series, ACS: Washington, (2004), 115.

<sup>99</sup> J. K. Lee, J. Na, T. H. Kim, Y.-S. Kim, H. Won, T. S. Lee, "Synthesis of polyhydroxybenzoxazole-based colorimetric chemosensor for anionic species", *Materials Science and Engineering*, C 24, (2004), 261.

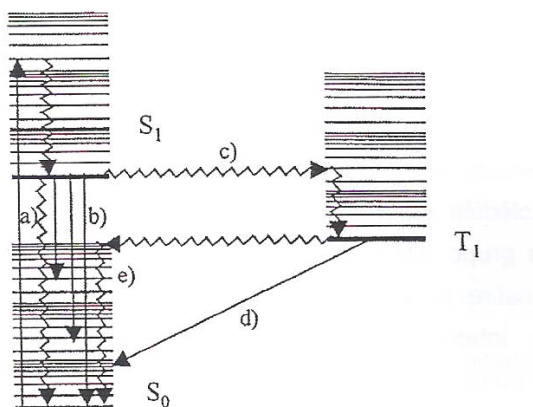


## 5.5. Sensores Químicos de Fluorescencia

Un sensor químico es un sistema que interacciona reversiblemente con una especie química emitiendo una señal. Dependiendo de su naturaleza se pueden clasificar en diferentes grupos: ópticos, electroquímicos, magnéticos, sensores de masa y sensores de calor. En todos ellos interesa optimizar siempre su selectividad y sensibilidad.

Dentro de los sensores ópticos, la propiedad más comúnmente empleada es la emisión de fluorescencia, ya que su respuesta al estímulo químico es rápida, fácilmente detectable y con un límite de detección bajo.

Los sensores químicos de fluorescencia constan topológicamente de una unidad receptora, de un fluoróforo que es un señalizador, y eventualmente de un mecanismo de comunicación entre ellos, el espaciador. El fluoróforo se puede definir como una molécula capaz de exhibir fluorescencia. De forma resumida este fenómeno consiste en el siguiente proceso: la absorción de un fotón por una molécula promueve un electrón del estado fundamental de la molécula,  $S_0$ , hacia uno de los diferentes niveles vibracionales de un estado electrónico excitado  $S_1$ .



**Figura 23.** Diagrama de Jablonski para una molécula.

El estado excitado de la molécula se relaja rápidamente para el nivel vibracional más bajo  $S_1$  y la energía almacenada en este estado excitado puede ser liberada de diferentes formas (**figura 23**): a) El electrón puede volver a  $S_0$  liberando únicamente calor, decaimiento no radiactivo; b) emitiendo un fotón, fluorescencia; c) si la molécula

posee un tiempo de vida lo suficientemente largo en el estado  $S_1$ , puede pasar para un estado triplete de baja energía  $T_1$  (cruzamiento intersistemas). De ahí puede llegar a  $S_0$ , bien emitiendo luz, fosforescencia (d), o bien liberando energía por decaimiento no radiactivo (e), o bien por reacción química.

Experimentalmente la emisión de fluorescencia se comprueba registrando el espectro de absorción a una concentración en la que el máximo de absorción sea inferior a 0,5 unidades de absorbancia. Se registra el espectro de emisión de fluorescencia empleando como longitud de onda de excitación el máximo de absorción, o la longitud de onda en la que existe un punto isobéstico, que es el punto en el que todas las especies presentes en disolución tienen la misma intensidad de absorción. A continuación se registra el espectro de excitación a la longitud de onda del máximo de emisión, y este debe de coincidir con el espectro de absorción.

En el campo de la Fotoquímica y de la Fotofísica,<sup>100</sup> el estudio y la aplicación de ligandos fotosensitivos, así como de complejos de Eu(III), Tb(III), Ca(II), Zn(II), Co(II), Cu(II), Pb(II), han sido objeto de estudio por parte de numerosos grupos de investigación en la búsqueda de sensores químicos que tuvieran una especificidad elevada.<sup>101</sup>

Uno de los primeros ejemplos de sensores e interruptores lo constituye el sensor para la complejación selectiva de  $K^+$ , desarrollado por F. da Silva, y que está construido con una molécula de antraceno unida a un coronando que posee cinco átomos dadores de O y un N, a través del único nitrógeno. En ausencia de potasio el par electrónico del N  $sp^3$  desactiva la fluorescencia del antraceno, en cambio al complejar al catión este par electrónico se ve comprometido en el enlace de coordinación y la desactivación por esta vía ya no es posible.

Las respuestas que más comúnmente adoptan los sensores fluorescentes son el efecto CHEF, *chelation enhancement of the fluorescence emission*, o “intensificación por complejación de la emisión de fluorescencia”, y el efecto CHEQ, *chelation enhancement*

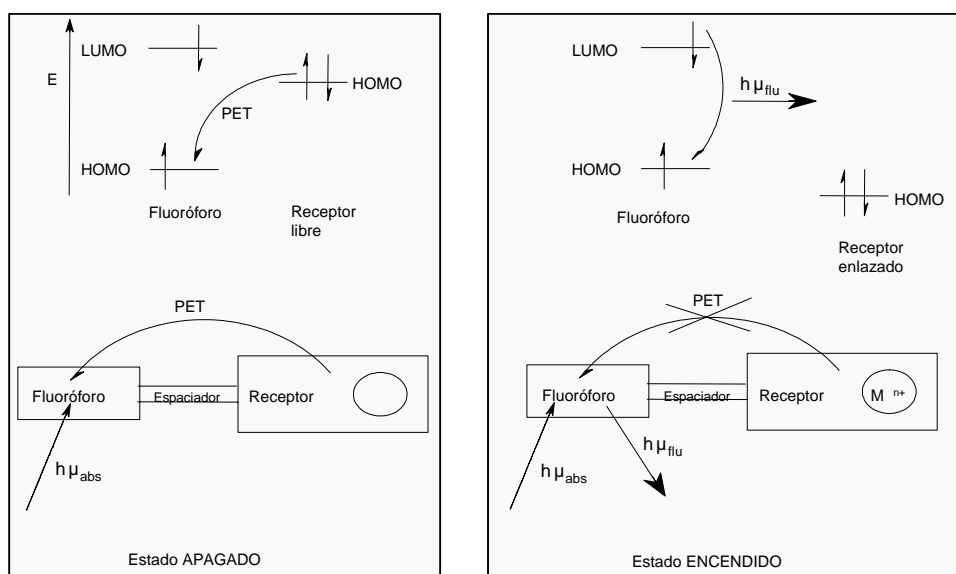
---

<sup>100</sup> (a) V. Balzani, A. Credi, M. Ventura, *Coord. Chem. Rev.*, 171, (1998), 3. (b) G. R. Choppin, D. R. Peterman, *Coord. Chem. Rev.*, 174, (1998), 283.

<sup>101</sup> (a) J. M. Kern, J. P. Sauvage, J. L. Weidmann, N. Armaroli, L. Flamigni, P. Ceroni, V. Balzani, *Inorg. Chem.*, 36, (1997), 5329. (b) G. De Santis, L. Fabbrizzi, M. Liccheli, C. Mangano, D. Sacchi, N. Sardone, *Inorg. Chim. Acta*, 257, (1997), 69. (c) G. E. Collins, L. S. Choi, *Chem. Commun.*, (1997), 1135. (d) M. A. Bernardo, F. Pina, E. García-España, J. Latorre, S. V. Luis, J. M. Llenares, J. A. Ramírez, C. Soriano, *Inorg. Chem.*, 37, (1998), 3935.

of the quenching, que se podría traducir como “intensificación por complejación de la desactivación de la fluorescencia”.

Uno de los mecanismos que permite modificar la fluorescencia es la “transferencia electrónica fotoinducida”, que se designa por el acrónimo inglés PET (*photoinduced electron transfer*). En contraste con muchos fenómenos químicos, la fluorescencia molecular puede ser fácilmente intensificada o eliminada, dando lugar a un estado encendido-apagado. Si el efecto PET controla la acción del sensor, la molécula empleada no emite fluorescencia en ausencia de ion huésped. Un grupo dador de electrones en el receptor libre, una amina por ejemplo, transfiere los electrones de tal modo que llena el orbital HOMO del fluoróforo. La interacción con el huésped impide esta donación electrónica, produciéndose así la fluorescencia (**figura 24**).<sup>102</sup>



**Figura 24.** Diagrama de los orbitales moleculares en el efecto PET y requerimientos espaciales en el diseño de sensores químicos.

En la secuencia de complejación de un ligando por el ion metálico se pueden detectar alteraciones en el espectro de absorción, siendo normalmente desplazamientos hipso (hacia el azul) o batocrómicos (hacia el rojo).

<sup>102</sup> T. C. Harrop, P. K. Mascharak, *Chemtracts-Inorganic Chemistry*, 14, (2001), 442.

Los desvíos en el espectro de absorción inducidos por el ion reflejan una interacción electrostática entre los pares electrónicos desapareados de los heteroátomos dadores en conjugación con el sistema  $\pi$  del complejo. Por otra lado, en el caso de ligandos sustituidos, el aumento o disminución en la rigidez del ligando en el complejo determina el desvío de la banda de absorción. Una pérdida de planaridad conduce normalmente a un desplazamiento hacia el azul y el aumento de la planaridad hacia el rojo.<sup>103</sup>

La selectividad de un sensor químico por los iones metálicos depende fuertemente del número, tipo y disposición geométrica de los grupos funcionales unidos a la unidad aromática y receptora. Los cationes paramagnéticos Co(II) ([Ar]3d<sup>7</sup>), Ni(II) ([Ar]3d<sup>8</sup>) y Cu(II) ([Ar]3d<sup>9</sup>) establecen, generalmente, enlaces más fuertes que los iones diamagnéticos Zn(II) ([Ar]3d<sup>10</sup>) y Cd(II) ([Kr]4d<sup>10</sup>), debido a que los iones paramagnéticos presentan orbitales moleculares que no están llenos y proporcionan interacciones con los orbitales del ligando que dan lugar a uniones más fuertes.

Los complejos de ligandos fluorescentes con iones metálicos pesados y de transición, se pueden dividir en tres grupos, teniendo en cuenta el estado de oxidación fotofísico y las características de emisión:

- i) complejos altamente fluorescentes en relación con el ligando libre, teniendo como centros metálicos: Zn(II), Cd(II), Cu(I) y Ag(I).
- ii) complejos débilmente fluorescentes en relación con el ligando libre, teniendo como centros metálicos: Hg(II) y Pb(II).
- iii) complejos no fluorescentes que contienen como centros metálicos: Cu(II) y Ni(II).

Los factores que determinan la emisión de estos complejos son evidentes. A partir del sistema periódico y de la configuración electrónica de los iones metálicos:

---

<sup>103</sup> K. Rurack, "Flipping the light switch 'ON' – the design of sensor molecules that show cation-induced fluorescence enhancement with heavy and transition metal ions". *Spectrochimica Acta Part A*, 57, (2001), 2161.

- i) iones paramagnéticos con los orbitales  $d$  parcialmente llenos (Cu(II) ([Ar]3d<sup>9</sup>), permiten fenómenos de transferencia de energía ligando-metal, y consecuentemente tiene lugar la supresión de la emisión.
- ii) iones diamagnéticos como el Hg(II) ([Xe]4f<sup>14</sup>5d<sup>10</sup>) o el Pb(II) ([Xe]4f<sup>14</sup>5d<sup>10</sup>6s<sup>2</sup>), que son considerados metales pesados y en términos del efecto de metal pesado tiene lugar una supresión de la emisión más o menos pronunciada.
- iii) iones metálicos de transición diamagnéticos como el Zn(II) ([Ar]3d<sup>10</sup>), Cd(II) ([Kr]4d<sup>10</sup>), Ag(I) ([Kr]4d<sup>10</sup>) y Cu(I) ([Ar]3d<sup>10</sup>) que forman complejos altamente fluorescentes con la mayoría de los sensores moleculares.

Los iones metálicos de transición  $d^{10}$ , como Zn(II), Cd(II), Ag(I) y Cu(I), al coordinarse al ligando promueven un aumento de la emisión de fluorescencia, porque habitualmente estos iones no introducen un orbital del metal centrado de baja-energía o estados excitados de cargas separadas en las moléculas, por lo tanto, el fenómeno de transferencia electrónica o transferencia de energía no tiene lugar habitualmente.

Por el contrario, en los complejos de Hg(II), que es un sistema  $d^{10}$  ([Xe]4f<sup>14</sup>5d<sup>10</sup>), sería de esperar un aumento de la fluorescencia, pero habitualmente se suprime la de fluorescencia por el aumento del acoplamiento spín-órbita debido al efecto del átomo pesado. Como consecuencia, la mayor parte de los sistemas descritos para la detección de Hg(II) se basan en efectos CHEQ.<sup>104,105</sup>

Hoy en día los ligandos macrocíclicos y sus complejos metálicos también poseen importantes e innumerables aplicaciones tecnológicas y medioambientales. Dentro de todas estas aplicaciones, es interesante destacar su utilidad en la extracción de metales,

<sup>104</sup> D. S. J. McClure, *Chem. Phys.*, 20, (1952), 682.

<sup>105</sup> a) C. N. Burress, M. I. Bondine, O. Elbjeirami, J. H. Reibenspies, M. A. Omary, F. P. Gabbaie, "Enhancement of External Spin-Orbit Coupling Effects Caused by Metal-Metal Cooperativity", *Inorg. Chem.*, 46, (2007), 1388. b) A. Tamayo, B. Pedras, C. Lodeiro, L. Escriche, J. Casabó, J. L. Capelo, B. Covelo, R. Kivekas, R. Sillanpaa, "Exploring the Interaction of Mercury(II) by N<sub>2</sub>S<sub>2</sub> and NS<sub>3</sub> Anthracene-Containing Macrocyclic Ligands: Photophysical, Analytical, and Structural Studies", *Inorg. Chem.*, 46, (2007), 7818. c) C. Bezzicalupi, A. Bencini, E. Berni, A. Bianchi, L. Borsari, C. Claudia, B. Valtancoli, C. Lodeiro, J. C. Lima, J. A. Parola, F. Pina, "Protonation and coordination properties towards Zn(II), Cd(II) and Hg(II) of a phenanthroline-containing macrocycle with ethylamino pendant arm", *Dalton. Trans.*, (2004), 591.

como sistemas de separación de isótopos,<sup>106</sup> como componentes activos de electrodos de membrana selectivos de iones y en los últimos años tal y como ya se ha mencionado anteriormente, como sensores químicos y puertas lógicas.<sup>107</sup>

### 5.5.1. El cromóforo naftaleno

En los últimos años se ha avanzado en el estudio de sistemas poliamínicos que incorporan unidades terminales de naftaleno. Este tipo de sistemas exhiben una fuerte dependencia en su emisión de fluorescencia de la protonación y de la coordinación a algunos metales, como Zn(II) y Cd(II). Una de las posibilidades de este tipo de receptores es la de llevar a cabo movimientos reversibles en el estado excitado que se detectan fácilmente por la aparición de un desplazamiento al rojo y una banda de emisión no estructurada, identificada con la emisión de un excímero (molécula dímera o heterodímera de tiempo de vida corto formada a partir de dos especies, encontrándose al menos una de ellas en un estado electrónico excitado).

Sistemas similares, cuya forma y propiedades dinámicas pueden ser controladas por estímulos externos, son de gran interés, en particular, aquellos para los que se pueden inducir movimientos continuos mientras que se produce un consumo de energía (*máquinas moleculares*). Los receptores poliamínicos también han sido la base de sistemas elementales, capaces de llevar a cabo movimientos simples, controlados por agentes externos (pH, temperatura, luz, potencial, iones metálicos).<sup>108</sup>

Se han descrito los efectos que tiene la dimensión de la cadena y el grado de protonación en la cinética de formación del excímero con poliaminas que contienen dos

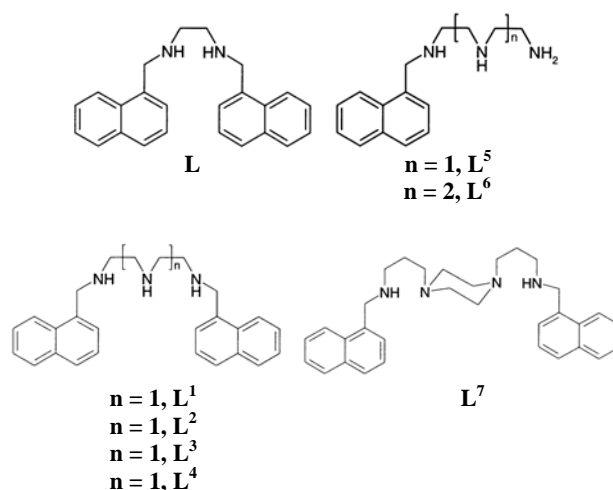
---

<sup>106</sup> (a) D. W. Kim, Y. S. Jeon, S. U. Park, *J. Korean Chem. Soc.*, 38(11), (1994), 841. (b) A. Y. Tsivadze, V. Y. Zhilov, S. U. Demin, *Russ. J. of Coord. Chem.*, 22(4), (1996), 229.

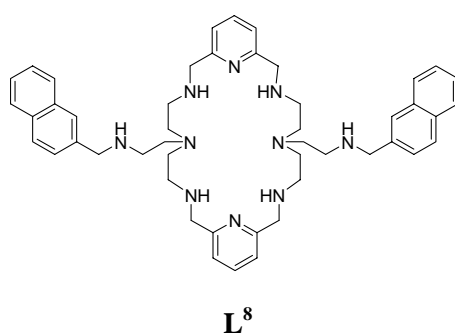
<sup>107</sup> (a) K. Rurack, U. Resch-Genger, *Chem. Soc. Rev.*, 31, (2002), 116. (b) K. Rurack, *Spectrochim. Acta A*, 57, (2001), 2161. (c) J. J. Lavigne, E. V. Anslyn, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 40, (2001), 3119. (d) P. D. Beer, P. A. Gale, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 40, (2001), 486. (e) L. Fabbrizzi, M. Licchelli, G. Rabaioli, A. F. Taglietti, *Coord. Chem. Rev.*, 205, (2000), 85.

<sup>108</sup> (a) E. Kimura, T. Koike, *Chem. Commun.*, (1998), 1495; (b) M. Shionoya, E. Kimura, M. Shiro, *J. Am. Chem. Soc.*, 115, (1993), 6730. (c) B. König, M. Pelka, H. Zieg, T. Ritter, H. Bouas-Laurent, R. Bonneau, J. P. Desvergne, *J. Am. Chem. Soc.*, 121, (1999), 1681. (d) F. McLaren, P. Moore, A. M. Wynn, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1989), 798. (e) L. Fabbrizzi (ed.), *Coord. Chem. Rev.*, 205, (2000), 3. (f) C. Lodeiro, A. J. Parola, J. Seixas de Melo, F. Pina, A. Bencini, A. Bianchi, A. Masotti, B. Valtancoli, *Chem. Commun.*, (2000), 1639

cromóforos naftaleno terminales.<sup>109</sup> Se han sintetizado los receptores L-L<sup>4</sup> que contienen dos unidades de naftaleno terminales. Con fines comparativos se sintetizaron los receptores L<sup>7</sup>, que posee mayor rigidez en la cadena, y L<sup>5</sup> y L<sup>6</sup>, que contienen una única unidad de naftaleno terminal.



Recientemente<sup>110</sup> se ha publicado el sistema L<sup>8</sup> con dos unidades de aminoetil naftaleno que pueden contribuir a la coordinación via interacciones  $\pi$ -catión y ayudar a señalar la coordinación con un metal dado por cambios en su comportamiento luminiscente, en este caso, con los metales Cu(II) y Zn(II).



Hoy en día, se ha dedicado un interés particular a los sensores moleculares cuyas propiedades de emisión encuentran una gran aplicación en biología y bioquímica: pruebas

<sup>109</sup> J. Seixas de Melo, M. T. Albelda, P. Díaz, E. García-España, C. Lodeiro, S. Alves, J. C. Lima, F. Pina, C. Soriano, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, (2002), 991.

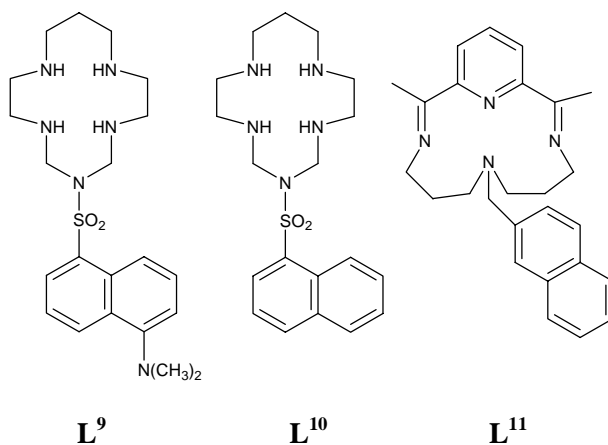
<sup>110</sup> M. P. Clares, J. Aguilar, R. Aucejo, C. Lodeiro, M. T. Albelda, F. Pina, J. C. Lima, A. J. Parola, J. Pina, J. Seixas de Melo, C. Soriano, E. García-España, *Inorg. Chem.*, 43, (2004), 6114.

potenciométricas fluorescentes basadas esencialmente en moléculas orgánicas se propusieron para trazar el mapa del potencial eléctrico de las neuronas, para detectar la actividad sináptica y, en general, para llevar a cabo medidas del potencial de membrana en células.

Una aproximación supramolecular multicomponente permite el diseño de sensores redox luminiscentes por la unión de una subunidad redox activa (*unidad control*), que puede existir en dos estados de oxidación diferentes de estabilidad comparable, y un fragmento luminiscente (*unidad activa*) cuya emisión depende en el estado de oxidación de la unidad control.<sup>111</sup>

Se describieron<sup>112</sup> los complejos de Ni(II) con los ligandos  $L^9$  y  $L^{10}$  como sensores fluorescentes basados en el par Ni(III)/Ni(II). En particular, la emisión de los complejos  $[NiL^9]^{2+}$  y  $[NiL^{10}]^{2+}$  es desactivada al llevar a cabo la oxidación al correspondiente complejo de Ni(III).

L. Fabbrizzi<sup>113</sup> y colaboradores describieron el comportamiento de los sistemas  $[NiL^{11}]^{2+}$  y  $[CuL^{11}]^{2+}$  que contienen una unidad de naftaleno como *unidad activa* y un metal-tetraazamacrociclo como *fragmento redox-activo*. Los estudios electroquímicos y espectrofluorimétricos muestran que el sistema  $[NiL^{11}]^{2+}$  llega a comportarse como un dispositivo cuya emisión puede ser controlada (“switched on and off”) por variaciones del potencial redox.



---

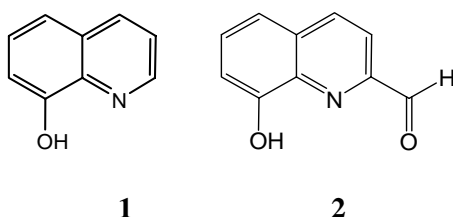
<sup>111</sup> R. Bergonzi, L. Fabbrizzi, M. Licchelli, C. Mangano, *Coor. Chem. Rev.*, 170, (1998), 31.

<sup>112</sup> G. De Santis, L. Fabbrizzi, M. Licchelli, N. Sardone, A. H. Velders, *Chem. Eur. J.*, 2, (1996), 1243.

<sup>113</sup> M. Di Casa, L. Fabbrizzi, M. Licchelli, A. Poggi, D. Sacchi, M. Zema, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (2001), 1671.



### 5.5.2. El cromóforo 8-hidroxiquinolina



Después del AEDT (ácido etilendiaminotetraacético), el cromóforo 8-hidroxiquinolina (8-HQ) (**1**), y sus compuestos derivados, son los mejores agentes quelato conocidos debido a su comportamiento fluorescente y colorimétrico. Entre todas sus aplicaciones destaca su uso en cromatografía,<sup>114</sup> en la detección de iones metálicos,<sup>115</sup> en la preparación de *organic light emitting diode devices* (OLEDs: dispositivos orgánicos diodos emisores de luz),<sup>116</sup> en electroluminiscencia,<sup>117</sup> etc.

8-HQ forma anillos quelato de cinco miembros estables con centros metálicos y muchos complejos estables del tipo  $M(HQ)^+$ ,  $M(HQ)_2$  o  $M(HQ)_3^-$  con iones metálicos de transición y post-transición.<sup>118</sup> Los macrociclos sustituidos con grupos *pendant-arms* quinolínicos tienen innumerables aplicaciones, entre ellas están las de su uso como reactivos analíticos en espectroscopia de absorción, fluorimetría, extracción en disolución y en cromatografía.<sup>119</sup> También se ha explorado el uso potencial de estos compuestos como pesticidas.<sup>120</sup>

<sup>114</sup> a) C. A. Lucy, Y. Liwen, *J. Chromatogr., A*, 121, (1994), 671; (b) G. De Armas, M. Miro, A. Cladera, J. M. Estela, V. Cerda, *Anal. Chim. Acta*, 149, (2002), 455.

<sup>115</sup> R. T. Bronson, M. Montalti, L. Prodi, N. Zacheroni, R. D. Lamb, N. K. Dalley, R. M. Izatt, J. S. Bradshaw, P. B. Savage, *Tetrahedron*, 60, (2004), 11139.

<sup>116</sup> (a) S. Wang, *Coord. Chem. Rev.*, 215, (2001), 79; (b) C. H. Chen, J. Shi, *Coord. Chem. Rev.*, 171, (1998), 161.

<sup>117</sup> B. D. Muegge, S. Brooks, M. M. Richter, *Anal. Chem.*, 75, (2003), 1102.

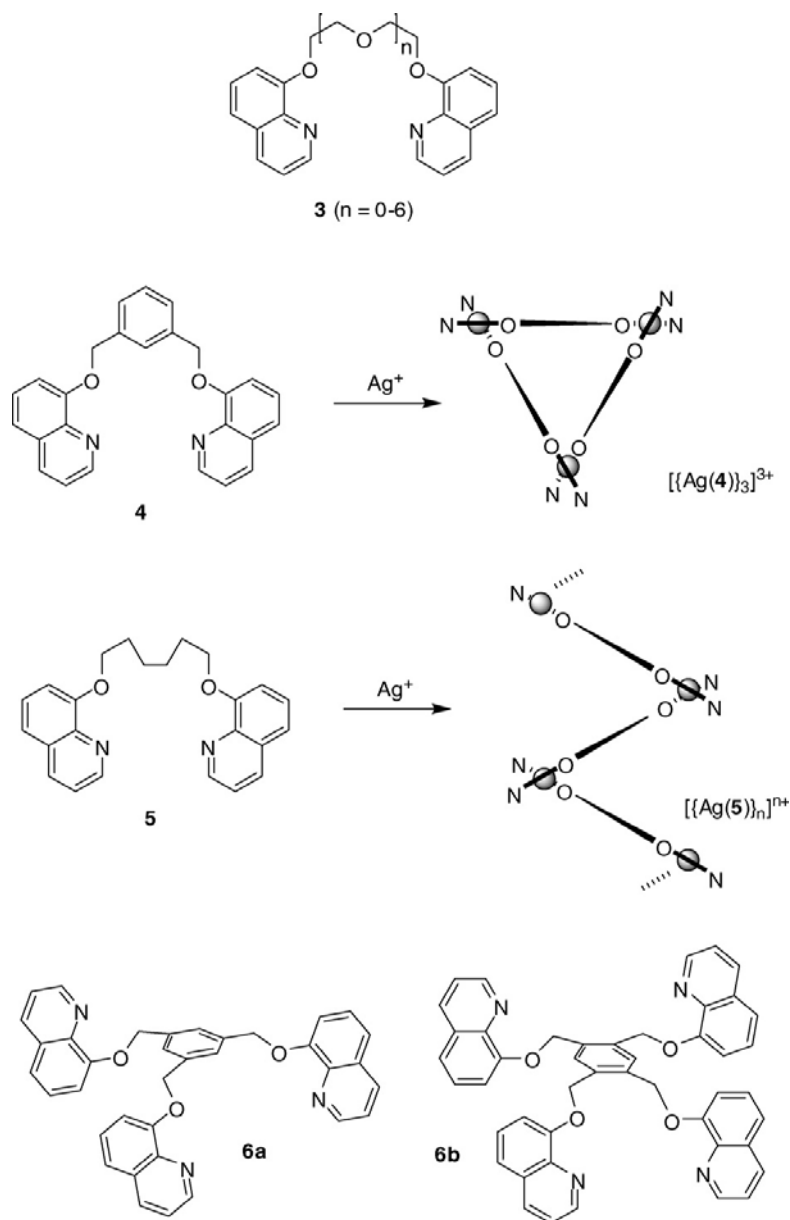
<sup>118</sup> R. M. Smith, A. E. Martell, R. J. Motekaitis, *Nist Critical Stability Constants of Metal Complexes Database, US Department of Commerce*, Gaithersburg, (1993).

<sup>119</sup> J. S. Bradshaw, R. M. Izatt, *Acc. Chem. Res.*, 30, (1997), 338.

<sup>120</sup> S. C. Lee, R. M. Izatt, X. X. Zhang, E. G. Nelson, J. D. Lamb, P. B. Savage, J. S. Bradshaw, *Inorg. Chim. Acta*, 317, (2001), 174.

### 5.5.2.1. Compuestos de coordinación derivados de 8-hidroxiquinolina

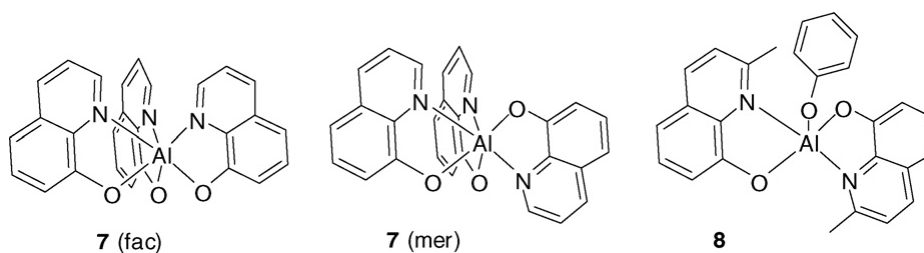
Desde el año 1970, se han empleado ligandos sustituidos con grupos quinolina para la complejación selectiva de varios iones metálicos. En la **figura 25** se muestran algunos ejemplos.



**Figura 25.** Ligandos con sustituyentes quinolina **3–6**, empleados para el reconocimiento de metales alcalinos (**3**) o iones plata (**6**). El ligando **4** forma un helicato circular trinuclear  $[\{\text{Ag}(\mathbf{4})\}_3]^{3+}$ , y el **5** un polímero  $[\{\text{Ag}(\mathbf{5})\}_n]^{n+}$ .

El compuesto **3** se empleó para el reconocimiento de cationes metálicos alcalinos.<sup>121</sup> Los compuestos **4** y **5** forman compuestos de coordinación la Ag(I) dando lugar a compuestos circulares trinucleares del tipo  $[\{Ag(\mathbf{4})\}_3]^{3+}$ , denominadas *helicatos circulares*,<sup>122</sup> y a estructuras poliméricas lineales de la forma  $[\{Ag(\mathbf{5})\}_n]^{n+}$ .<sup>123</sup> Se han sintetizado los compuestos derivados **6a** y **6b** y se estudió por medidas de fluorescencia su capacidad para coordinar los cationes Ag(I), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II) y Cd(II).<sup>124</sup>

Los complejos de Al(III) con ligandos trisustituídos con grupos quinolina, son un estándar de emisión (emitter) para la preparación de *light emitting diodes* (OLEDs: diodos emisores de luz)<sup>125</sup> cuyo estudio es de gran interés por sus potenciales aplicaciones en pantallas planas. Usualmente muestran electroluminiscencia a aproximadamente 525 nm (región verde del espectro).<sup>126</sup> Debido a esta propiedad, se estudiaron con detalle los derivados **7** y **8** (figura 26).



**Figura 26.** Complejos de Al(III) con quinolina con propiedades emisivas.

En función de las condiciones de reacción, se sintetizaron selectivamente los isómeros facial y meridional, prefiriéndose la síntesis del isómero facial por sus propiedades fotofísicas especiales. La sustitución de la posición 5 de la quinolina produce un cambio en la situación electrónica.<sup>127</sup> La introducción de sustituyentes metilo en la posición 2 de las quinolinas, produce un impedimento estérico y sólo dos de los ligandos

<sup>121</sup> F. Vögtle, E. Weber, *Angew. Chem.*, Int. Ed. 18, (1979), 753

<sup>122</sup> M. R. A. Al-Mandhary, P. J. Steel, *Inorg. Chem. Commun.*, 5, (2002), 954.

<sup>123</sup> Y. P. Cai, H. X. Zhang, A. W. Xu, C. Y. Su, C. L. Chen, H. Q. Liu, L. Zhang, B. S. Kang, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (2001), 2429.

<sup>124</sup> (a) P. Singh, S. Kumar, *Tetrahedron*, 62, (2006), 6379; (b) P. Singh, S. Kumar, *Tetrahedron Lett.*, 47, (2006), 109.

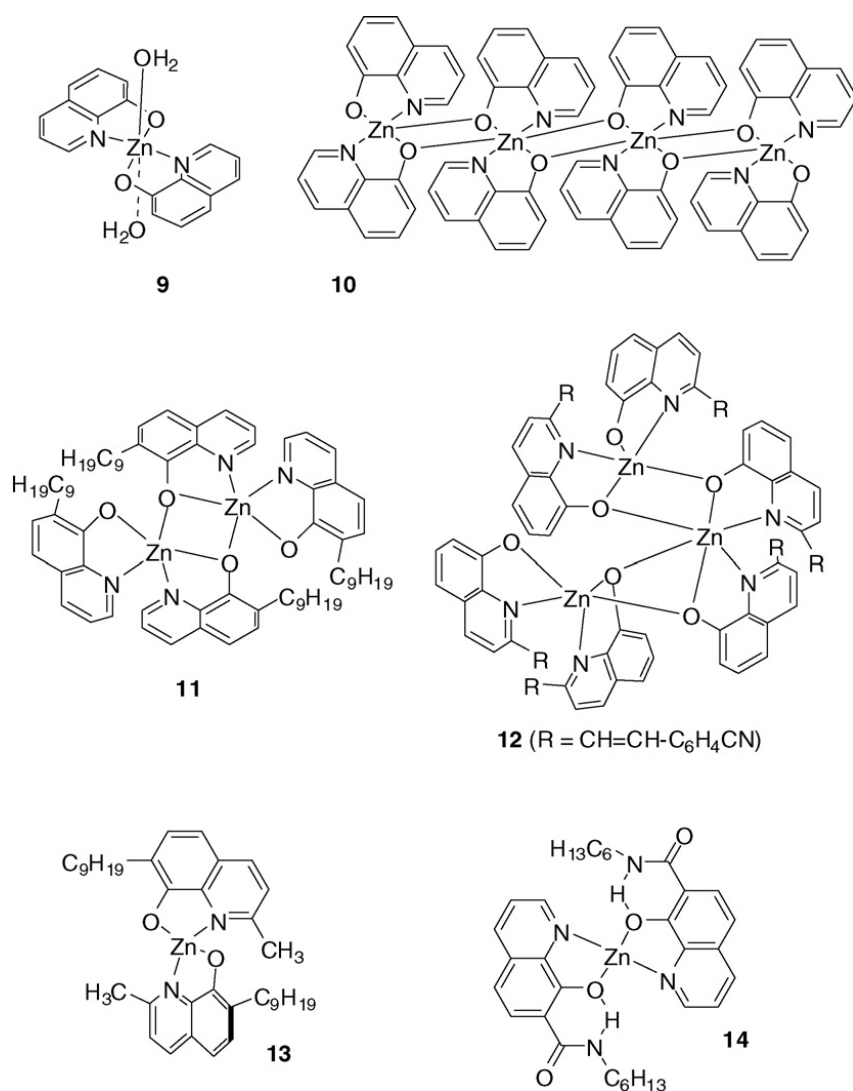
<sup>125</sup> C. H. Chen, J. Shi, *Coord. Chem. Rev.*, 171, (1998), 161.

<sup>126</sup> C. W. Tang, S. A. van Slyke, *Appl. Phys. Lett.*, 51, (1987), 913.

<sup>127</sup> V. A. Montes, R. Pohl, J. Shinar, P. Anzenbacher Jr., *Chem. Eur. J.*, 12, (2006), 4523.

se coordinan al centro metálico. En el compuesto **8** se observa que un grupo fenolato puede actuar como coligando y permite un buen ajuste de las propiedades fotofísicas.

Los complejos de Zn(II) de los derivados quinolínicos (**figura 27**) presentan propiedades luminiscentes y electroluminiscentes interesantes y, al mismo tiempo, diferentes de las que presentan los complejos de Al(III).



**Figura 27.** Complejos de Zn(II) con ligandos derivados de 8-hidroxiquinolina.

Debido a que el catión Zn(II) puede adoptar diferentes geometrías y números de coordinación, las estructuras son muy versátiles. Por ejemplo, con el ligando simple 8-hidroxiquinolina se obtuvo el complejo **9**, que contiene dos ligandos quinolina y dos moléculas de agua como coligandos.<sup>128</sup> La síntesis de los compuestos bajo condiciones anhidras da lugar al tetrámero **10** que se ha usado para preparar mecanismos electroluminiscentes por técnicas de deposición en fase vapour y muestran propiedades especiales de transporte electrónico debido a la presencia de interacciones  $\pi\pi$ -stacking en los ligandos coordinados en el cristal.<sup>129</sup> Los complejos **11** y **12** presentan quinolinas monosustituídas y presentan una estructura dimérica y trimérica, respectivamente. En el compuesto **13**, el Zn(II) presenta una coordinación pseudotetraédrica y en el compuesto **14** la quinolina está sustituida con un grupo amido, dando lugar a enlace de hidrógeno intramolecular entre el grupo NH y el oxígeno quinolínico. En este últimos caso, el centro metálico presenta un índice de coordinación cinco.

Las propiedades fotofísicas de los complejos de la quinolina con Al(III) y Zn(II) están determinadas por las transiciones electrónicas a los ligandos coordinados. Principalmente, el metal influye en favorecer el cruzamiento intersistema entre los estados singlete y triplete excitado del ligando.

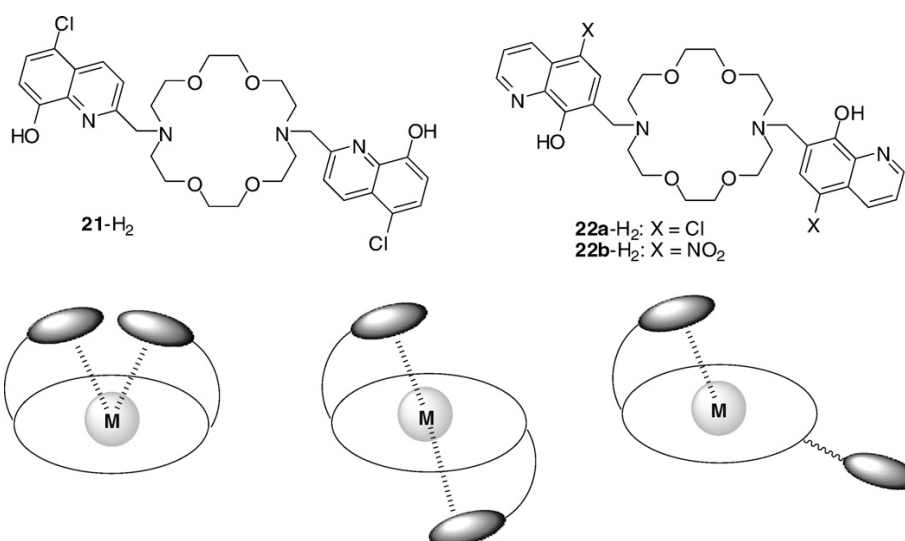
### 5.5.2.2. Receptores macrocíclicos con 8-hidroxiquinolina

La capacidad coordinativa de la unidad 8-hidroxiquinolina se ha combinado con la de los receptores macrocíclicos para el reconocimiento específico de cationes metálicos.<sup>130</sup> Se han diseñado y estudiado las propiedades como sensores de un conjunto de ligandos tipo éteres corona como los que se muestran en la **figura 28**. Tras la adición de los iones metálicos, tienen lugar diferentes modos de coordinación, que influyen en las propiedades fotofísicas.

<sup>128</sup> L. L. Merritt, R. T. Cady, B. W. Mundy, *Acta Crystallogr.*, 7, (1954), 473.

<sup>129</sup> (a) Y. Kai, M. Morita, N. Yasuoka, N. Kasai, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 58, (1985), 1631; (b) L. S. Sapochak, F. E. Benincasa, R. S. Schofield, J. L. Baker, K. K. C. Ricco, D. Fogarty, H. Kohlmann, K. F. Ferris, P. E. Burrows, *J. Am. Chem. Soc.*, 124, (2002), 6119.

<sup>130</sup> R. T. Bronson, J. S. Bradshaw, P. B. Savage, S. Fuangswasdi, S. C. Lee, K. E. Krakowiak, R. M. Izatt, *J. Org. Chem.*, 66, (2001), 4752.



**Figura 28.** Éteres corona con 8-hidroxiquinolina que se usan con frecuencia como sensores de iones metálicos.

Se han publicado un gran número de receptores macrocíclicos que contienen 8-hidroxiquinolina (**18**<sup>131</sup>, **19**<sup>132</sup>, **20**<sup>133</sup>), 5-cloro-8-hidroxiquinolina (**21**<sup>132</sup>) y 8-hidroxi-5-N,N-dimetilaminosuloni quinolina (**22**<sup>133</sup>) (**figura 29**).

L. Prodi y colaboradores<sup>134</sup> publicaron los sistemas **23.a** y **23.b** para el reconocimiento de Mg(II) y Hg(II), respectivamente. En estos complejos, los valores de pK<sub>a</sub> para los grupos de 8-HQ son suficientemente bajos para llegar a ser fluorescentes en disoluciones ligeramente ácidas. La adición de Mg(II) a **23.a** o Hg(II) a **23.b** en disoluciones de MeOH/H<sub>2</sub>O produce un fuerte aumento en las bandas de luminiscencia a 520 nm y 476 nm, respectivamente. R. Delgado y colaboradores<sup>135</sup> publicaron un pequeño sistema tetraaza-macrocíclico (**24**) sustituido con unidades 5-cloro-8-hidroxiquinolina capaz de interaccionar con Cu(II), Zn(II), Cd(II) y Pb(II).

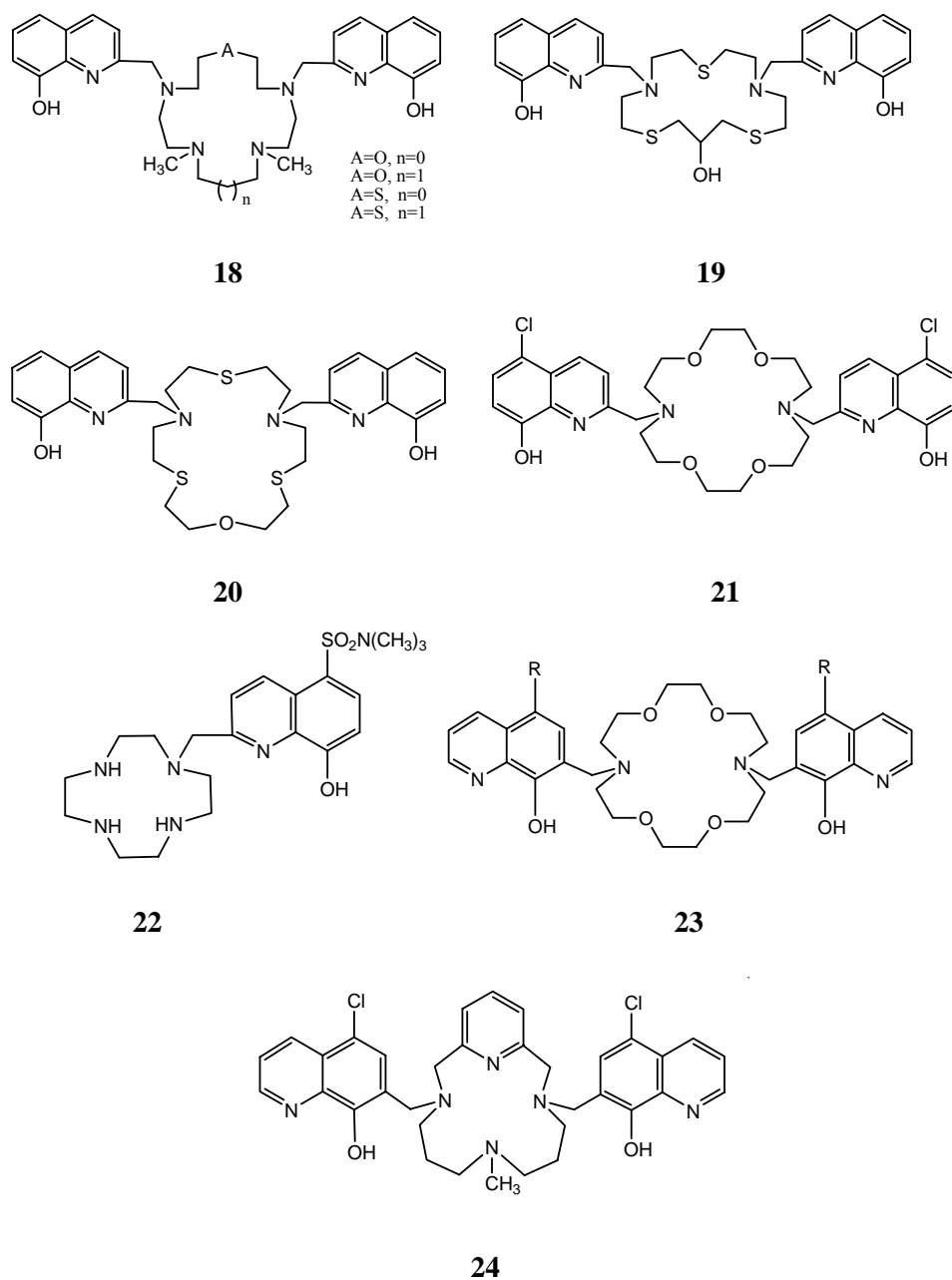
<sup>131</sup> Z. Yang, J. S. Bradshaw, X. X. Zhang, P. B. Savage, K. E. Krakowiat, N. K. Dalley, N. Su, R. T. Bronson, R. M. Izzat, *J. Org. Chem.*, 64, (1999), 3162.

<sup>132</sup> R. T. Bronson, J. S. Bradshaw, P. B. Savage, S. Fuangswasdi, S. C. Lee, K. E. Krakowiat, R. M. Izzat, *J. Org. Chem.*, 66, (2001), 4752.

<sup>133</sup> S. Aoki, K. Sakurama, N. Matsuo, Y. Yamada, R. Takasawa, S. Tanuma, M. Shiro, K. Takeda, E. Kimura, *Chem. Eur. J.*, 12, (2006), 9066.

<sup>134</sup> R. T. Bronson, M. Montalti, L. Prodi, N. Zaccheroni, R. D. Lamb, N. K. Dalley, R. M. Izzat, J. S. Bradshaw, P. B. Savage, *Tetrahedron*, 60, (2004), 11139.

<sup>135</sup> X. Cui, M. F. Cabral, J. Costa, R. Delgado, *Inorg. Chim. Acta*, 356, (2003), 133.



**Figura 29.** Ligandos macrocíclicos con *pendant-arms* quinolinínicos sensores de Pb(II) (18, 19, 20, 24), Co(II) (18), Ni(II) (18), Cu(II) (18, 19), Zn(II) (18, 19, 20, 22, 24) Cd(II) (18, 19, 20, 24), Hg(II), (23), K(I), (21.b), Mg(II) (23.a) y Ba(II) (21).

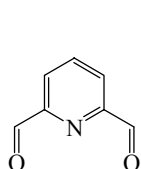




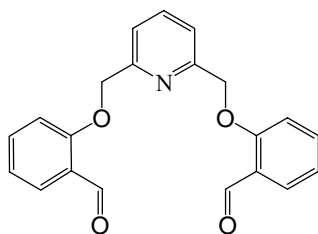
## 6. OBJETIVOS Y PLAN DE TRABAJO

En objetivo del presente trabajo es el diseño, síntesis y caracterización de una serie de receptores aza-, tioaza- y oxaa-macrocíclicos, así como el estudio de su capacidad de complejación y propiedades.

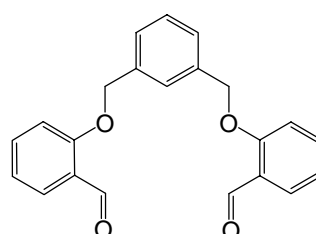
Se llevó a cabo la síntesis de diez receptores macrocíclicos a partir de los precursores dicarbonílicos que se muestran a continuación y que presentan distintos tipos de cabezas (piridínica o bencénica):



2,6-difolmilpiridina



2,6-Bis(2-formilfenoximetil)piridina



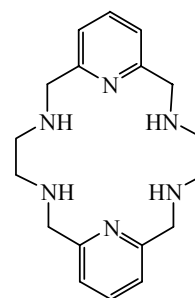
2,2'-(1,3-Fenilenbis(metileno))bis(oxi)dibenzaldehido

Los ligandos sintetizados se clasifican, en función del número y naturaleza de los átomos dadores, en los siguientes tipos:

- Ligandos derivados del aza-macro ciclo L ( $Py_2N_4$ ):

Los ligandos aza-macro ciclicos, tienen la capacidad de coordinar al ion metálico en el centro de la cavidad, formando complejos de elevada estabilidad. Por este motivo, la selectividad presentada por este tipo de ligandos depende en gran medida del tamaño relativo del ion metálico y de la cavidad macrocíclica.

Estos ligandos convenientemente funcionalizados nos permiten obtener nuevos receptores con distintas propiedades coordinativas y con una funcionalidad más específica de cara a sus potenciales aplicaciones.



L

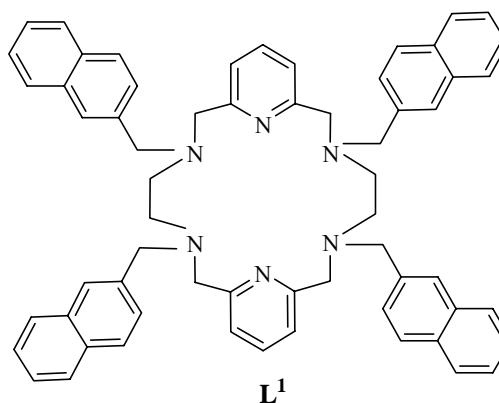
## Introducción

### Objetivos y plan de trabajo

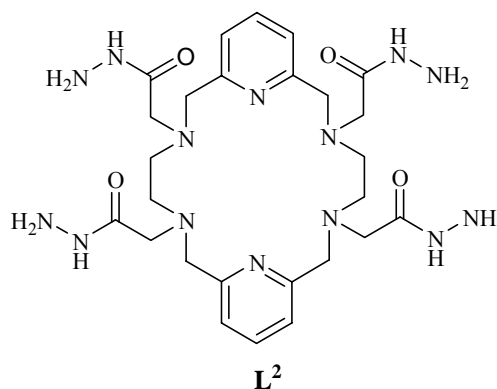
Los ligandos  $L^1$ ,  $L^2$  y  $L^3$ , se sintetizaron a partir del macrociclo precursor L ( $Py_2N_4$ ) por alquilación de los grupos amino secundarios utilizando el correspondiente agente alquilante.

La presencia de átomos dadores adicionales en los *pendant-arms*, le confiere al ligando una mayor capacidad encapsulante, que puede influir sobre la selectividad y las propiedades de complejación de los mismos, de manera que puedan presentar una mayor estabilidad, e incrementar su solubilidad en disolventes acuosos, lo cual es de interés de cara a sus diferentes aplicaciones.

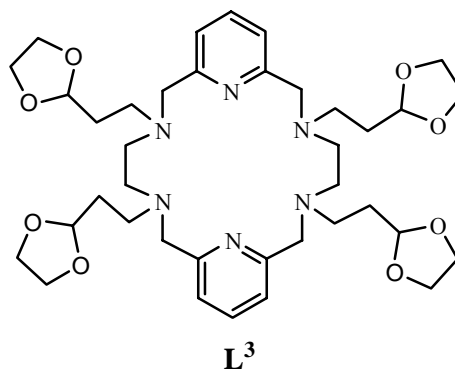
El ligando  $L^1$  presenta cuatro grupos *pendant-arms* metilnaftaleno que confieren al ligando propiedades emisivas, que al combinarse con su excelente capacidad coordinativa, permitió el estudio de mismo como sensor para la detección de iones metálicos en medios no acuosos, siendo ésta una técnica no destructiva basada en la espectroscopia de emisión de fluorescencia.



La introducción de cuatro grupos *pendant-arms* acetohidrazida se realizó con el objetivo de incrementar el número de átomos dadores, confiriéndole de este modo al ligando un aumento de su capacidad coordinativa y encapsulante hacia distintos tipos de cationes metálicos. Además, con la introducción de estos grupos, se pretendía variar la solubilidad del mismo, haciendo posible que el nuevo ligando sea soluble en disolución acuosa y pueda así tener un mayor número de aplicaciones bioanalíticas.



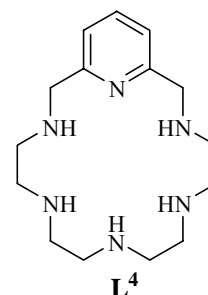
La funcionalización con los grupos *pendant-arms* etildioxolano se llevó a cabo con el objetivo de incrementar la capacidad coordinativa del ligando precursor L, al introducir un mayor número de átomos dadores de oxígeno.



- Ligando aza-macrocíclico L<sup>4</sup> (PyN<sub>5</sub>):

La síntesis de este ligando aza-macrocíclico y sus complejos dinucleares con los iones divalentes Mg(II) y Ca(II) fue llevada a cabo y publicada por H. Fujioka y colaboradores.<sup>136</sup>

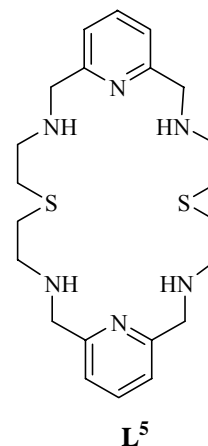
El ligando aza-macrocíclico L<sup>4</sup> presenta el mismo número de átomos dadores que el ligando precursor L pero, a diferencia de éste, incorpora una única cabeza piridínica y presenta mayor flexibilidad en el esqueleto macrocíclico, lo que influye en sus propiedades coordinativas.



Dado que una de las líneas de investigación de nuestro grupo se centra en la síntesis y estudio de los complejos de los iones lantánidos, principalmente debido a su aplicabilidad como posibles agentes de contraste en RMI, se llevó a cabo la síntesis y el estudio de los complejos del ligando L<sup>4</sup> con este tipo de iones metálicos.

- Ligando tioaza-macrocíclico L<sup>5</sup> (Py<sub>2</sub>N<sub>4</sub>S<sub>2</sub>):

Con el objetivo de sintetizar un ligando que presentase una cavidad macrocíclica lo suficientemente grande como para



<sup>136</sup> H. Fujioka, E. Kimura, M. Kodama, *Chemistry Letters*, 5, (1982), 737.

## Introducción

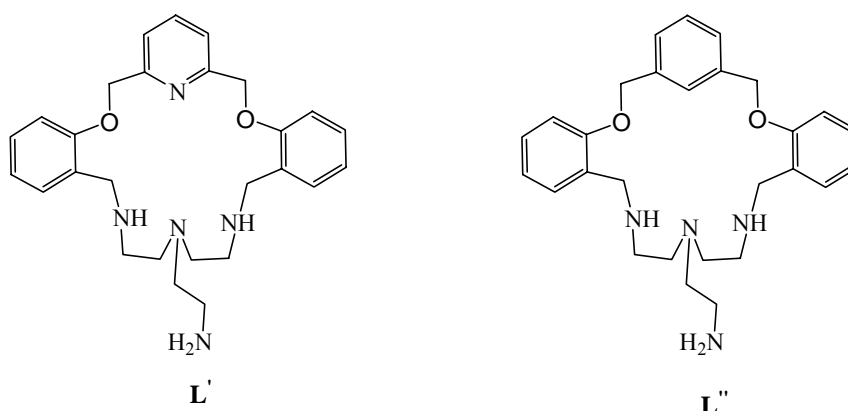
### Objetivos y plan de trabajo

coordinar dos centros metálicos, se llevó a cabo la síntesis del ligando  $L^5$  siguiendo el método descrito en la bibliografía.<sup>137</sup>

Si comparamos este ligando con los mencionados anteriormente, se observa que presenta un mayor número de átomos dadores en el esqueleto macrocíclico, al mismo tiempo que contiene dos tipos diferentes de átomos que introducen nuevas propiedades coordinativas en el esqueleto del ligando.

La síntesis de macrocíclicos con capacidad de formar complejos dinucleares está resultando un tema de gran interés porque presentan propiedades fisicoquímicas semejantes a las del centro activo de algunas enzimas y permiten simular su actividad catalítica (*oxidasas, plastocianinas o superóxido-dismutasas*), presentando una gran aplicación debido a su participación en reacciones de tipo intramolecular (ej. fijación de  $CO_2$ ).

- Ligandos oxaza-macrocíclicos derivados de  $L'$  ( $PyN_4O_2$ ) y  $L''$  ( $N_4O_2$ ):

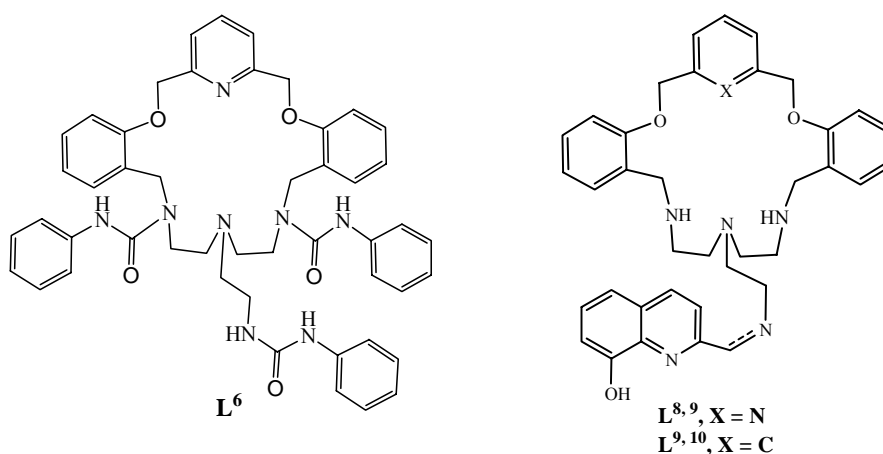


Los oxaza-macrociclos  $L'$  y  $L''$  se emplearon como precursores para la obtención de cinco nuevos ligandos funcionalizados con diferentes grupos *pendant-arms*.

En un intento de diseñar un nuevo receptor que contenga a la vez puntos de anclaje específicos para cationes y para aniones (receptor ditópico), se sintetizó el receptor  $L^6$ , mediante la reacción de funcionalización de  $L'$ . Se trata de un ligando

<sup>137</sup> M. W. A. Steenland, W. Lippens, G. G. Herman, A. M. Goeminne, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, 102 (4), (1993), 239.

oxaaza-macrocíclico que presenta una cavidad capaz de coordinar diferentes cationes metálicos, y que además contiene tres grupos fenilurea adecuados para el reconocimiento de aniones a través de interacciones por enlace de hidrógeno.



Con el objetivo de introducir propiedades emisivas en los ligandos  $L^7$  y  $L^{10}$ , se llevó a cabo la reacción de condensación con el cromóforo 8-hidroxiquinolina, lo que permitió obtener cuatro nuevos ligandos macrocíclicos monosustituídos ( $L^7$ ,  $L^8$ ,  $L^9$ ,  $L^{10}$ ). La síntesis de los ligandos  $L^9$  y  $L^{10}$  se realiza con fines comparativos para determinar la influencia de la cabeza piridínica en las propiedades emisivas de dichos ligandos.

Se estudió la capacidad coordinativa de los diez receptores indicados frente a diferentes iones de metales de transición, post-transición e iones lantánidos, y se llevó a cabo la caracterización de los compuestos obtenidos mediante las técnicas habituales:

- Análisis elemental
- Medidas de conductividad
- Determinación de puntos de fusión
- Espectroscopia IR y UV-Visible
- Espectrometría de masas (FAB y electrospray)
- Espectroscopia de RMN de  $^1H$  y  $^{13}C$

### Objetivos y plan de trabajo

- Estudios de difracción de rayos X de monocristal
- Estudio de las propiedades magnéticas
- Estudios fotofísicos

Cuando fue posible, se realizó un estudio comparativo de la estructura en disolución y en estado sólido, de los complejos diamagnéticos sintetizados así como de los complejos paramagnéticos de los iones lantánidos.

Como parte de los objetivos y plan de trabajo, se ha realizado una búsqueda bibliográfica de ligandos macrocíclicos sintetizados hasta el momento con propiedades y estructura similar a la de los receptores macrocíclicos propuestos en este trabajo. Todos ellos, así como sus complejos metálicos y las técnicas utilizadas para la caracterización de los mismos se detallan a continuación.

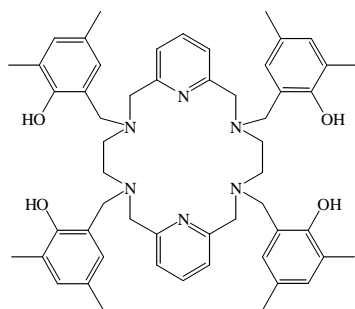
Asimismo, en el marco de la Acción Integrada Hispano-Portuguesa (**HP2006-0119**), se realizó una estancia de cuatro meses en el grupo de investigación de Fotoquímica y Química Supramolecular del Departamento de Química de la *Facultade de Ciências e Tecnologia (Universidade Nova de Lisboa), Monte de Caparica, (Portugal)* bajo la supervisión del Dr. Carlos Lodeiro Espiño, con el objetivo de estudiar, fundamentalmente, las propiedades fotofísicas y espectroscópicas que presentan algunos de los compuestos obtenidos.

## 7. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

En los últimos años la química de coordinación, y más concretamente el campo de la química macrocíclica, ha experimentado un gran desarrollo, y por tanto no se pretende llevar a cabo una revisión bibliográfica exhaustiva en este amplio campo, por lo que hemos centrado dicha revisión en aquellos ligandos macrocíclicos con unidades piridínicas y bencénicas, que en cierta medida presenta similitudes con los ligandos sintetizados en este trabajo, indicándose en algunos casos los complejos metálicos sintetizados y las técnicas de caracterización empleadas en cada caso.

### 7.1. Ligandos derivados de L: L<sup>1</sup>, L<sup>2</sup>, L<sup>3</sup>

➤ **Synthesis and crystal structure of a novel hexaaza macrocyclic ligand with 2-hydroxy-3,5-dimethylbenzyl pendant arms and its gadolinium complex.** S. W. A. Bligh, N. Choi, W. J. Cummins, E. G. Evagorou, J. D. Kelly, M. McPartlin, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 24, (1993), 3829.



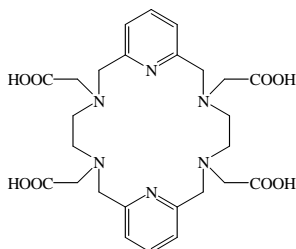
#### Técnicas utilizadas:

- Análisis elemental
- Espectrometría de masas L-SIMS
- Determinación de momentos magnéticos
- Espectroscopia IR y RMN de <sup>1</sup>H
- Difracción de rayos X

#### Complejos metálicos:

- Gd(III)

➤ **Relaxometry, luminiscence measurements, electrophoresis and animal biodistribution of lanthanide(III) complexes of some polyaza macrocyclic acetates containing pyridine.** W. D. Kim, G. E. Kiefer, F. Maton, K. McMillan, R. N. Muller, A. D. Sherry, *Inorg. Chem.*, 34(8), (1995), 2233.



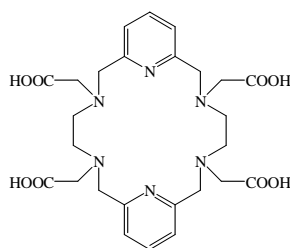
Técnicas utilizadas:

- Espectroscopia de RMN de  $^{13}\text{C}$
- Electroforesis
- Luminiscencia

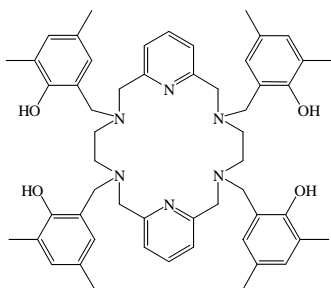
Complejos metálicos:

- Sm(III), Eu(III), Gd(III), Tb(III)

- **Design and synthesis of an “ultrachelating” ligand based on an 18-membered ring hexaaza macrocycle.** L. Miao, D. Bell, G. L. Rothermel Jr., L. H. Bryant Jr., P. Fitzsimmons, P. Michelle, S. C. Jackels, *Supramol. Chem.*, 6(3-4), (1996), 365.



- **Hexaaza and octaaza macrocycles with 2-hydroxy-3,5-dimethylbenzyl pendant arms.** S. W. A. Bligh, N. Choi, E. G. Evagorou, M. McPartlin, *J. Chem. Soc., Perkin Trans 1*, 21, (1997), 3151.

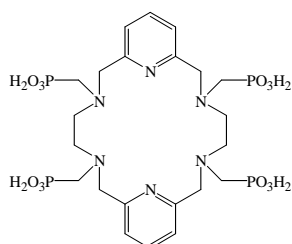


Técnicas utilizadas:

- Análisis elemental
- Espectrometría de masas L-SIMS
- Espectroscopia IR y RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$
- Difracción de rayos X

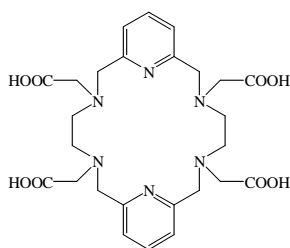


- **A novel hexaaza macrocycle with methylphosphonate pendant arms: a potential useful chelate for biomedical applications.** S. W. A. Bligh, N. Choi, C. F. G. C. Geraldes, S. Knoke, M. McPartlin, M. J. Sanganee, *J. Chem. Soc., Dalton Trans*, 21, (1997), 4119.



Técnicas utilizadas:

- Análisis elemental
  - Espectrometría de masas L-SIMS
  - Espectroscopia de IR, Uv-Vis y RMN de <sup>1</sup>H y <sup>31</sup>P
  - Difracción de rayos X
- **X-ray diffraction and <sup>1</sup>H NMR in solution: structural determination of lanthanide complexes of a Py<sub>2</sub>N<sub>6</sub>Ac<sub>4</sub> ligand.** L. Valencia, J. Martínez, A. Macías, R. Bastida, R. A. Carvalho, C. F. G. C. Geraldes, *Inorg. Chem.*, 41(20), (2002), 5300.



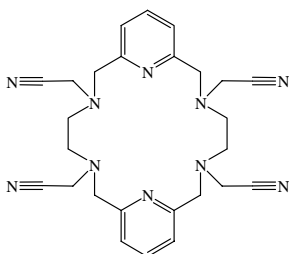
Técnicas utilizadas:

- Análisis elemental
- Espectrometría de masas FAB<sup>+</sup>
- Conductimetría
- Espectroscopia de IR y RMN de <sup>1</sup>H
- Difracción de rayos X

Complejos metálicos:

- La(III), Ce(III), Pr(III), Nd(III), Sm(III), Eu(III), Gd(III), Tb(III), Dy(III), Ho(III), Er(III), Tm(III), Yb(III), Lu(III)

- **Synthesis of a new tetra-cyanomethylated macrocyclic ligand with a nanotubular structure. X-ray crystal structures of mono-, di-nuclear and polymeric complexes.** S. González, L. Valencia, R. Bastida, D. E. Fenton, A. Macías, A. Rodríguez, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 18, (2002), 3551.



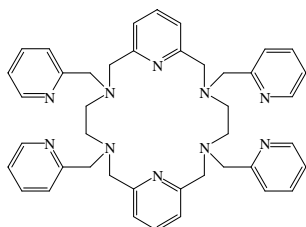
Técnicas utilizadas:

- Análisis elemental
- Espectrometría de masas FAB<sup>+</sup>
- Conductimetría
- Determinación de momentos magnéticos
- Espectroscopia IR, UV-Vis y RMN de <sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C
- Difracción de rayos X

Complejos metálicos:

- Cu(II), Co(II), Ni(II), Zn(II), Cd(II), Ag(I)

- **Synthesis of perchlorate metal complexes with a new tetrapyridyl pendant armed macrocyclic ligand.** R. Bastida, D. E. Fenton, M. López-Deber, A. Macías, L. Valencia, M. Vicente, *Inorg. Chim. Acta*, 355, (2003), 292.



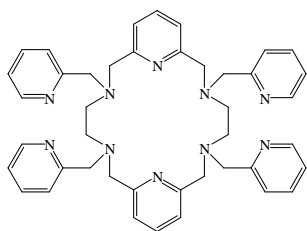
Técnicas utilizadas:

- Análisis elemental
- Espectrometría de masas FAB<sup>+</sup>
- Conductimetría
- Determinación de momentos magnéticos
- Espectroscopia IR, UV-Vis y RMN de <sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C
- Difracción de rayos X

Complejos metálicos:

- Cu(II), Co(II), Ni(II), Zn(II), Cd(II), Ag(I)

- **Synthesis an helical polymeric structure of a luminiscence pendant-armed macrocyclic silver(I) complex with Ag-Ag interaction.** L. Valencia, R. Bastida, A. Macías, M. Vicente, P. Pérez-Lourido, *New J. Chem.*, 29, (2005), 424.



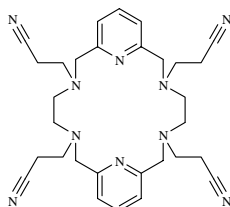
Técnicas utilizadas:

- Análisis elemental
- Espectrometría de masas FAB<sup>+</sup>
- Conductimetría
- Espectroscopia de emisión fluorescente
- Difracción de rayos X

Complejos metálicos:

- Ag(I)

- **Co(II), Ni(II) and Cu(II) complexes with a new pendant armed macrocyclic ligand showing several  $\pi,\pi$ -interactions,** L. Valencia, R. Bastida, M. C. Fernández-Fernández, A. Macías, M. Vicente, *Inorg. Chim. Acta*, 358, (2005), 2618.



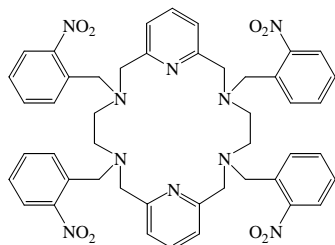
Técnicas utilizadas:

- Análisis elemental
- Espectrometría de masas FAB<sup>+</sup>
- Conductimetría
- Determinación de momentos magnéticos
- Espectroscopia IR, UV-Vis y RMN de <sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C
- Difracción de rayos X

Complejos metálicos:

- Co(II), Ni(II) y Cu(II)

- **Cooper(II), cobalt(II) and nickel(II) complexes of two novel pyridine-derived macrocyclic ligands bearing *o*- and *p*-nitrobenzyl pendant groups,** J. Martínez, R. Bastida, A. Macías, L. Valencia, M. Vicente, *Z. Anorg. Allg. Chem*, 631, (2005), 2046.



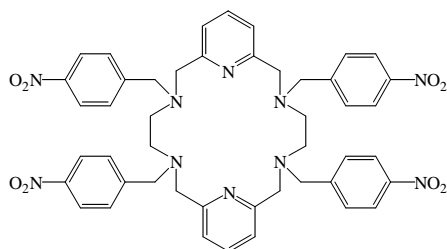
Técnicas utilizadas:

- Análisis elemental
- Espectrometría de masas FAB
- Espectroscopia IR y UV-Vis
- Difracción de rayos X

Complejos metálicos:

- Co(II), Ni(II), Cu(II)

- **Cooper(II), cobalt(II) and nickel(II) complexes of two novel pyridine-derived macrocyclic ligands bearing *o*- and *p*-nitrobenzyl pendant groups.** J. Martínez, R. Bastida, A. Macías, L. Valencia, M. Vicente, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 631, (2005), 2046.



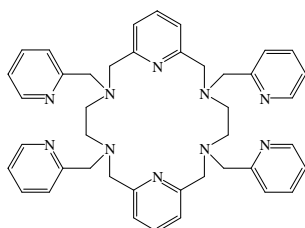
Técnicas utilizadas:

- Análisis elemental
- Espectrometría de masas FAB
- Espectroscopia IR y UV-Vis
- Difracción de rayos X

Complejos metálicos:

- Co(II), Ni(II), Cu(II)

- **Different nuclearities of M(II) nitrate complexes (M = Co, Ni, Cu and Cd) with a tetrapyridyl pendant-armed hezaazamacrocyclic ligand.** M. C. Fernández-Fernández, R. Bastida, A. Macías, L. Valencia, P. Pérez-Lourido, *Polyhedron*, 25, (2006), 783.



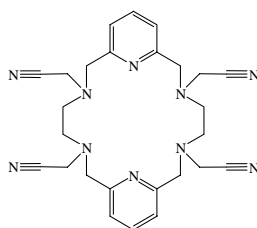
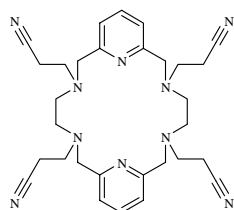
Técnicas utilizadas:

- Análisis elemental
- Espectrometría de masas FAB<sup>+</sup>
- Conductimetría
- Espectroscopia IR
- Difracción de rayos X

Complejos metálicos:

- Co(II), Ni(II), Cu(II), Cd(II)

- **Different Niclearity Silver(I) Complexes with Novel Tetracyano Pendant-Armed Hexaazamacrocyclic Ligands**, M. C. Fernández-Fernández, R. Bastida, A. Macías, P. Pérez-Lourido, L. Valencia, *Inorg. Chem.*, 45, (2006), 2266.



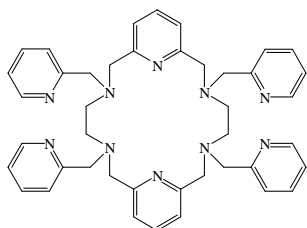
Técnicas utilizadas:

- Análisis elemental
- Espectrometría de masas LSI-MS
- Espectroscopia UV-Vis y Raman.
- Estudios de fluorescencia
- Espectroscopia IR y RMN de  $^1\text{H}$
- Difracción de rayos X

Complejos metálicos:

- Ag(I)

- **Lanthanide(III) Complexes with a Tetrapyridine Pendant-Armed Macrocyclic Ligand:  $^1\text{H}$  NMR Structural Determination in Solution, X-ray Diffraction, and Density-Functional Theory Calculations**, M. F. Fernández-Fernández, R. Bastida, A. Macías, P. Pérez-Lourido, C. Platas-Iglesias, L. Valencia, *Inorg. Chem.*, 45, (2006), 4484.



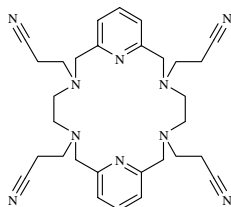
Técnicas utilizadas:

- Análisis elemental
- Espectrometría de masas FAB<sup>+</sup>
- Determinación de momentos magnéticos
- Espectroscopia IR, RMN de  $^1\text{H}$
- Difracción de rayos X

Complejos metálicos:

- Ln(III)

- **Zn(II) complexes with pyridine derived N<sub>6</sub> and N<sub>8</sub> donor azamacrocyclic ligands**, M. C. Fernández-Fernández, R. Bastida, A. Macías, P. Pérez-Lourido, L. Valencia, *Polyhedron*, 26, (2007), 5317.



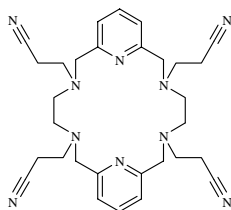
Técnicas utilizadas:

- Análisis elemental
- Espectrometría de masas LSI-MS
- Conductimetría
- Espectroscopia IR y RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$
- Difracción de rayos X

Complejos metálicos:

- Zn(II)

- **Synthesis and crystal structures of Cd(II) complexes with di-pyridyl hexa-azamacrocyclic ligands having cyano pendant-arms**, L. Valencia, R. Bastida, A. Macías, P. Pérez-Lourido, *Polyhedron*, 27, (2008), 3509.



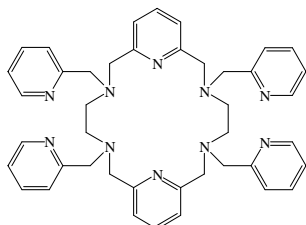
Técnicas utilizadas:

- Análisis elemental
- Espectrometría de masas LSI-MS
- Conductimetría
- Espectroscopia IR
- Difracción de rayos X

Complejos metálicos:

- Cd(II)

- **Dinuclear Zn(II) Polymer Consisting of Channels Formed by  $\pi,\pi$ -Stacking Interactions with a Flow of Nitrate Anions through the Channels**, L. Valencia, P. Pérez-Lourido, R. Bastida, A. Macías, *Crystal Growth & Design*, 8(7), (2008), 2080.



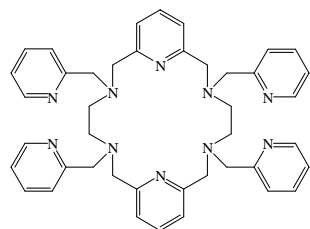
Técnicas utilizadas:

- Difracción de rayos X

Complejos metálicos:

- Zn(II)

- **N<sub>10</sub> deca-coordinated environment for Ba(II) complex with tetrapyridyl pendant-armed azamacrocyclic ligand**, L. Botana, R. Bastida, A. Macías, P. Pérez-Lourido, L. Valencia, *Inorg. Chem. Commun.*, 12, (2009), 249.



Técnicas utilizadas:

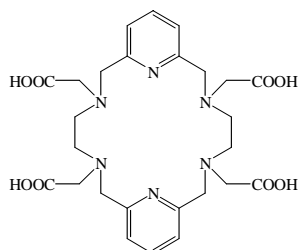
- Difracción de rayos X

Complejos metálicos:

- Ba(II)

## PATENTES DE LIGANDOS DERIVADOS DE L'

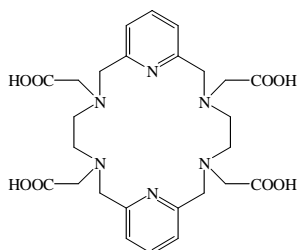
- **Preparation of macrocyclic nitrogen ligands and metal complexes thereof as diagnostic or therapeutic agents.** S. C. Jackels, D. Meyer, Eur. Pat. Appl. No. WO 90/FR198 (EP 90/400815), (1990).



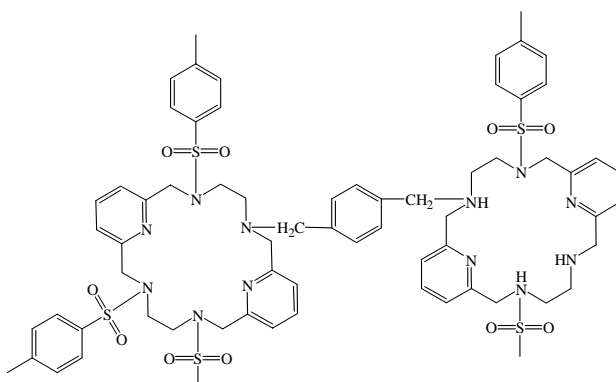
Complejos metálicos:

- Gd(III)

- **Preparation of polyazapolycycloalkane chelants.** J. F. Carvalho, S. P. Crofts, S. M. Rocklage, PCT Int. Appl. No. WO 91/10645 (EP 91/00126), (1991).



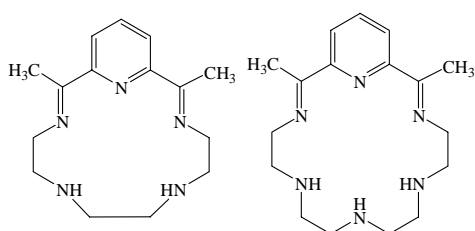
- **Preparation of linked polyazacycloalkanes as HIV inhibitors.** G. J. Bridger, S. Padmanabhan, R. T. Skerlj, PCT Int. Appl. No. WO 95/18808 (EP 95/904653), (1995).





## 7.2. Ligandos similares a L<sup>4</sup>

➤ **The Reactions of Coordinated Ligands. VII. Metal Ion Control in the Synthesis of Chelate Compounds Containing Pentadentate and Sexadentate Macrocyclic Ligands**, J. D. Curry, D. H. Busch, *J. Am. Chem. Soc.*, 86(4), (1964), 592.



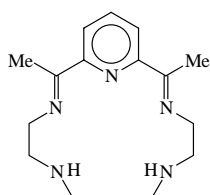
### Técnicas utilizadas:

- Análisis elemental
- Espectroscopia IR, UV-Vis
- Medidas de magnetismo
- Medidas de conductividad

### Complejos metálicos:

- Fe(II)

➤ **The Structure of Two Seven-Coordinate Complexes of Iron(III)**, (a) E. Fleischer, S. Hawkinson, *J. Am. Chem. Soc.*, 89, 720 (1967). (b) S. M. Nelson, D. H. Busch, *Inorg. Chem.*, 8, 1859 (1969).



### Técnicas utilizadas:

- Medidas de magnetismo
- Espectroscopia IR, UV-Vis
- Difracción de rayos X

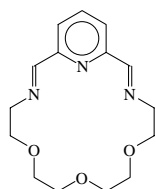
### Complejos metálicos:

- Fe(III)

➤ **Seven-co-ordination in metal complexes of quinquedentate macrocyclic ligands. Part 6. Magnesium complexes of macrocyclic ligands containing nitrogen and oxygen donor atoms**, D. H. Cook, D. E. Fenton, M. G. B. Drew, S. G. McFall, S. M. Nelson, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 446 (1977).

## Introducción

### Revisión Bibliográfica



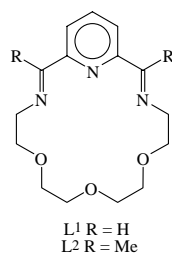
#### Técnicas utilizadas:

- Difracción de rayos X

#### Complejos metálicos:

- Mg(II), Ca(II)

- **The Pb(II) ion as a template in the synthesis of macrocyclic ligands; X-ray structure of 3,15,21-triaza-6,9,12-trioxabicyclo[15.3.1]heneicosa-1(21), 2,15,17,19-pentaene(thiocyanato)(isothiocyanato)lead(II)**, D. E. Fenton, D. H. Cook, I. W. Nowell, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 274 (1977).



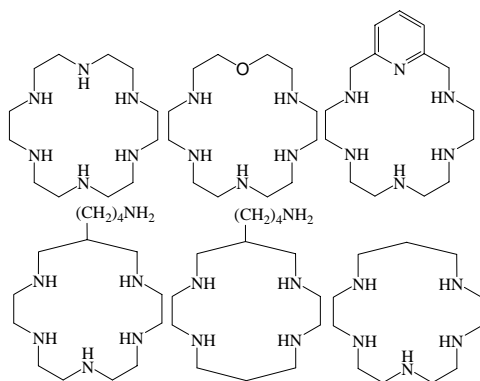
#### Técnicas utilizadas:

- Análisis elemental
- Espectroscopia IR
- Difracción de rayos X

#### Complejos metálicos:

- Pb(II)

- **The effects of size and donor atoms of macrocyclic polyamines binding to magnesium(2+) and calcium(2+) ions**, H. Fujioka, E. Kimura, M. Kodama, *Chemistry Letters*, 5, (1982), 737.



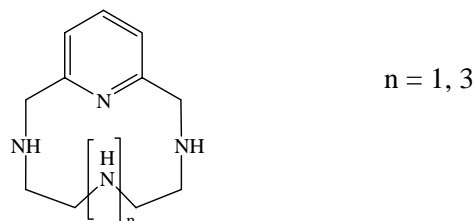
#### Técnicas utilizadas:

- Análisis elemental
- Espectrometría de masas
- Espectroscopia de RMN
- Constantes de estabilidad

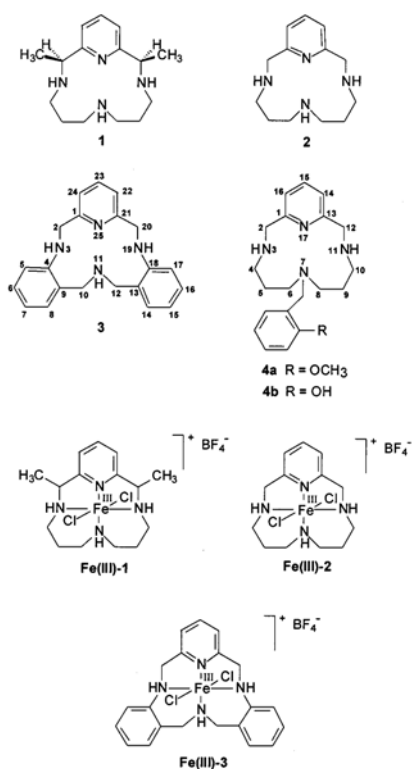
#### Complejos metálicos:

- Na(I), K(I), Mg(II), Ca(II)

- **A modification of the synthesis of macrocyclic polyamines containing pyridine ring**, X. Guoping, H. Yongbing, W. Chengtai, *Chinese Chemical Letters*, 5(1), (1994), 23-4.



- **Reactions of Tetraazamacrocyclic Fe(III) Complexes with Hydrogen Peroxide Putative Catalase Mimics**, S. Autzen, H. Korth, H. de Groot, R. Sustmann, *Eur. J. Org. Chem.*, (2001), 3119.



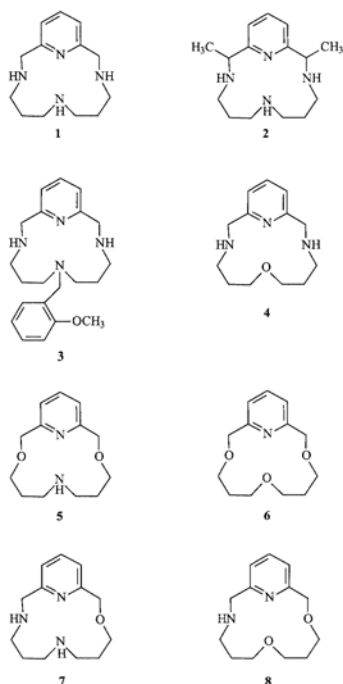
Técnicas utilizadas:

- Análisis elemental
- Espectroscopia IR, UV-Vis, RMN de <sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C
- Puntos de fusión

Complejos metálicos:

- Fe(III)

- **Studies of Pyridinyl-Containing 14-Membered Macrocyclic Copper(II) Complexes**, S. Autzen, H. Korth, R. Boese, H. de Groot, R. Sustmann, *Eur. J. Inorg. Chem.*, (2003), 1401.



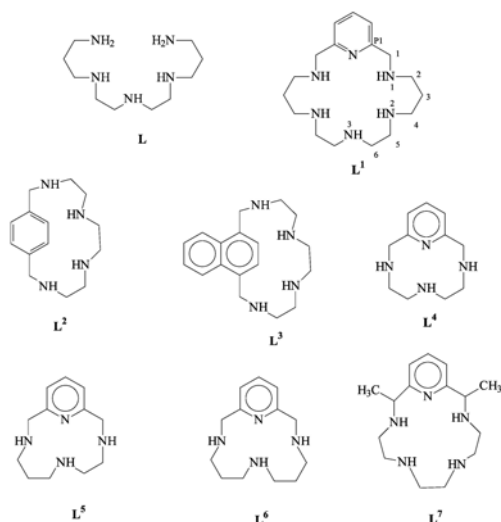
Técnicas utilizadas:

- Espectroscopia IR, UV-Vis
- Espectroscopia de EPR
- Voltametría cíclica
- Difracción de rayos X

Complejos metálicos:

- Cu(II)

- **Thermodynamic and kinetic studies on the Cu(II) coordination chemistry of a novel binucleating pyridinophane ligand**, P. Díaz, M. G. Basallote, M. A. Máñez, E. García-España, L. Gil, J. Latorre, C. Soriano, B. Verdejo, S. V. Luis, *Dalton Trans.*, (2003), 1186.



Técnicas utilizadas:

- Análisis elemental
- Espectrometría de masas FAB<sup>+</sup>
- Espectroscopia de RMN de <sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C
- Puntos de fusión
- Estudios cinéticos
- Estudios de protonación
- Estudios de especiación de los

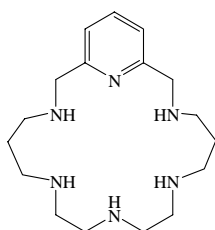
complejos

- Difracción de rayos X

Complejos metálicos:

- Cu(II)

- **Stability and kinetics of the acid-promoted decomposition of Cu(II) complexes with hexaazacyclophanes: kinetic studies as a probe to detect changes in the coordination mode of the macrocycles**, J. Aguilar, M. G. Basallote, L. Gil, J. C. Hernández, M. A. Máñez, E. García-España, C. Soriano, B. Verdejo, *Dalton Trans.*, (2004), 94.



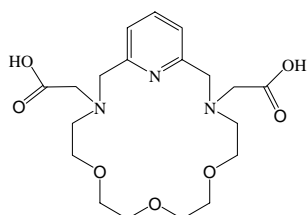
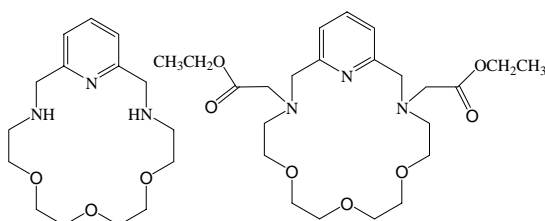
Técnicas utilizadas:

- Espectroscopia de RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$
- Puntos de fusión
- Espectrometría de masas  $\text{FAB}^+$
- Estudios cinéticos
- Constantes de protonación
- Constantes de formación de complejos

Complejos metálicos:

- Cu(II)

- **Pentanuclear Ba(II) Complex of a Macrocyclic Ligand**, A. Freiría, R. Bastida, M. C. Fernández-Fernández, A. Macías, L. Valencia, M. Vicente, *Inorg. Chem.*, 44, (2005), 930.



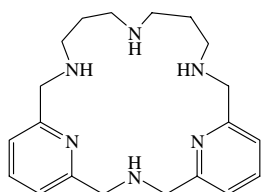
Técnicas utilizadas:

- Análisis elemental
- Espectrometría de masas  $\text{FAB}^+$
- Espectroscopia IR y RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$
- Medidas de conductividad
- Difracción de rayos X

Complejos metálicos:

- Ba(II)

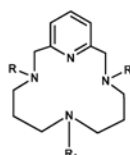
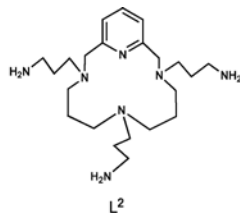
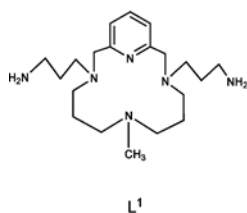
- **Polyazacyclophanes Incorporating Two Pyridine Units and a Heteroaromatic Pendant Group as Potential Cleaving Agents of mRNA 5'-cap Structure**, Z. Zhang, S. Mikkola, H. Lönnberg, *Helvetica Chimica Acta*, 2(8), (2005), 1116.



Técnicas utilizadas:

- Espectroscopia de RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$
- Espectrometría de masas FAB<sup>+</sup>

- **Bis- and tris-(3-aminopropyl) derivatives of 14-membered tetraazamacrocycles containing pyridine: synthesis, protonation and complexation studies**, K. P. Guerra, R. Delgado, M. G. B. Drewc, V. Félix, *Dalton Trans.*, (2006), 4124.



L<sup>3</sup> - R<sub>1</sub> = CH<sub>3</sub>; R =  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN}$

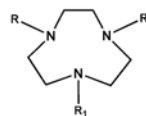
L<sup>4</sup> - R<sub>1</sub> = R =  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN}$

L<sup>5</sup> - R<sub>1</sub> = CH<sub>3</sub>; R = H

L<sup>6</sup> - R<sub>1</sub> = R = H

L<sup>14</sup> - R<sub>1</sub> = H; R =  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$

L<sup>15</sup> - R<sub>1</sub> = R =  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$



L<sup>7</sup> - R<sub>1</sub> = R = (CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>NH<sub>2</sub>

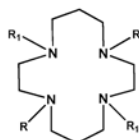
L<sup>7a</sup> - R<sub>1</sub> = (CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>NH<sub>2</sub>; R = H

L<sup>7b</sup> - R<sub>1</sub> = H; R = (CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>NH<sub>2</sub>

L<sup>8</sup> - R<sub>1</sub> = R = (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>

L<sup>8a</sup> - R<sub>1</sub> = (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>; R = H

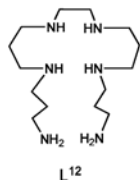
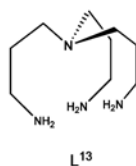
L<sup>8b</sup> - R<sub>1</sub> = H; R = (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>



L<sup>9</sup> - R<sub>1</sub> = R = (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>

L<sup>10</sup> - R<sub>1</sub> = R = (CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>NH<sub>2</sub>

L<sup>11</sup> - R<sub>1</sub> = (CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>NH<sub>2</sub>; R = CH<sub>3</sub>



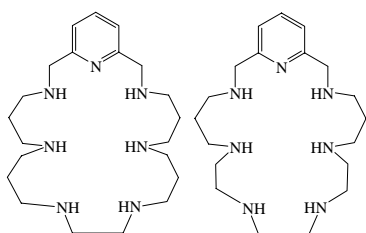
Técnicas utilizadas:

- Análisis elemental
- Espectroscopia UV-Vis, RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$ ,
- Puntos de fusión
- EPR
- Estudios de protonación
- Constantes de estabilidad
- Difracción de rayos X

Complejos metálicos:

- Ni(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II)

- **Synthesis and Cu(II) coordination of two new hexamines containing alternated propylenic and ethylenic chains: Kinetic studies on pH-driven metal ion slippage movements**, M. G. Basallote, A. Doménech, A. Ferrer, E. García-España, J. M. Llinares, M. A. Máñez, C. Soriano, B. Verdejo, *Inorg. Chim. Acta*, 359, (2006), 2004.



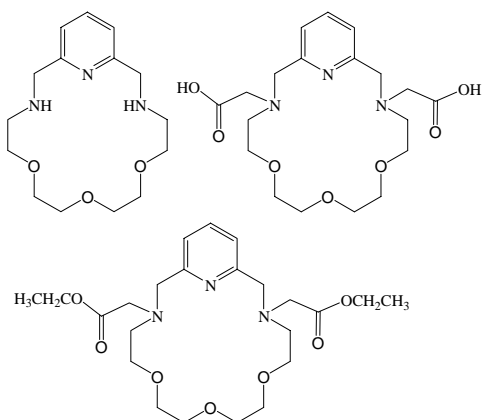
Técnicas utilizadas:

- Espectroscopia de RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$
- Puntos de fusión
- Espectrometría de masas FAB<sup>+</sup>
- Estudios cinéticos
- Estudios de protonación
- Estudios electroquímicos

Complejos metálicos:

- Cu(II)

- **Metal complexes with two tri-aza, tri-oxa pendant-armed macrocyclic ligands: Synthesis, characterization, crystal structures and fluorescence studies**, A. Freiría, R. Bastida, L. Valencia, A. Macías, C. Lodeiro, H. Adams, *Inorg. Chim. Acta*, 359, (2006), 2383.



Técnicas utilizadas:

- Análisis elemental
- Espectrometría de masas FAB<sup>+</sup>
- Espectroscopia IR, UV-Vis, RMN de  $^1\text{H}$
- Medidas de conductividad

- Difracción de rayos X

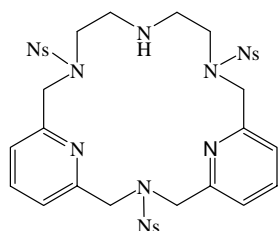
Complejos metálicos:

- Ca(II), Sr(II), Zn(II), Cd(II), Pb(II), Ln(III)

## Introducción

### Revisión Bibliográfica

- **Regio-selective synthesis of polyazacyclophanes incorporating a pendant group as potential cleaving agents of mRNA 50-cap structure**, Z. Zhang, S. Mikkola, H. Lonnberg, *Tetrahedron*, 63, (2007), 11716.

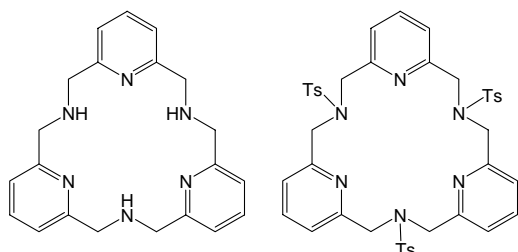


Ns = 2-nitrophenylsulfonyl chloride

#### Técnicas utilizadas:

- Espectroscopia de RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$
- Espectrometría de masas  $\text{FAB}^+$

- **Improved synthesis of a  $\text{C}_3$ -symmetrical pyridinophane**, C. Nolan, T. Gunnlaugsson, *Tetrahedron Letters*, 49, (2008), 1993.



#### Técnicas utilizadas:

- Espectroscopia de RMN de  $^1\text{H}$

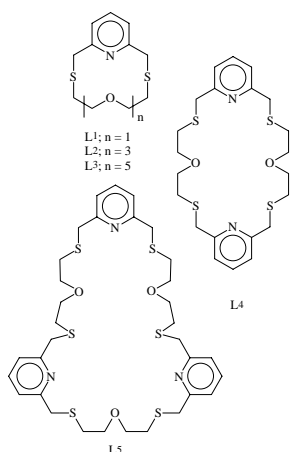
#### Complejos metálicos:

- Eu(III), Tb(III)



### 7.3. Ligandos similares a L<sup>5</sup>

- **Crystal structures and solution dynamics of mono- and di-nuclear rhodium complexes of heterodinucleating macrocyclic ligands containing the 2,6-di(thiomethyl)pyridine sub-unit**, J. M. Helps, K. E. Matthes, D. Parker, G. Ferguson, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 915 (1989).



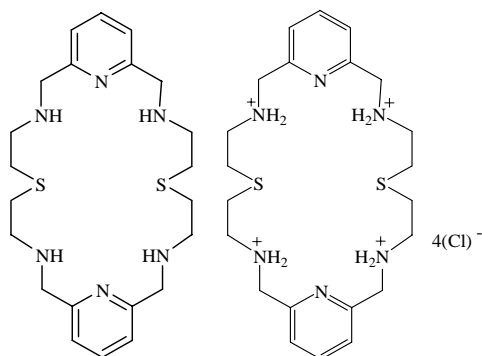
#### Técnicas utilizadas:

- Análisis elemental
- Espectrometría de masas
- Espectroscopia de RMN de <sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C
- Difracción de rayos X

#### Complejos metálicos:

- Rh(I)

- **Synthesis and acid-base properties of a pyridine-containing macrocycle with nitrogen and sulfur as donor atoms**, M. W. A. Steenland, W. Lippens, G. G. Herman, A. M. Goeminne, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, 102 (4), (1993), 239.



#### Técnicas utilizadas:

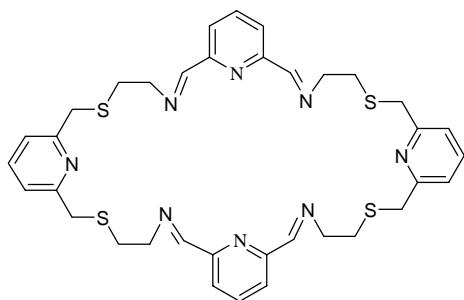
- Análisis elemental
- Espectroscopia IR, RMN de <sup>1</sup>H
- Espectrometría de masas
- Estudios potenciométricos

- **Lead(II) as a template for the synthesis of [1+1] 8-membered hexadentate N<sub>4</sub>S<sub>2</sub>-donor macrocycle; crystal and molecular structure of (aceto-O,O') 3,13-dithia-6,10-diaza-1,8(2,6)-dipyridinacyclotetradecaphane-6,9-diene]lead(II)**

## Introducción

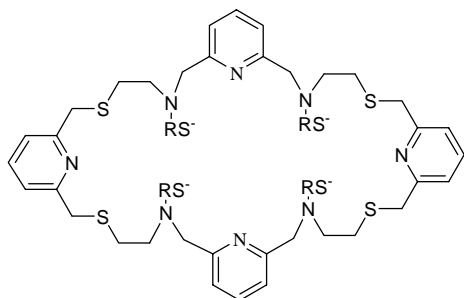
### Revisión Bibliográfica

**hexafluorophosphate**, E. C. Constable, C. Sacht, G. Palo, D. A. Tocher, M. R. Truter, J. Chem. Soc. Dalton Trans., 1, (1993), 1307.

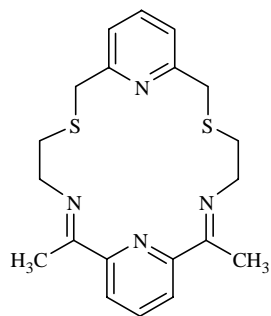


#### Técnicas utilizadas:

- Análisis elemental
- Espectrometría de masas L-SIMS
- Espectroscopia IR, RMN de  $^1\text{H}$



R = grupo espaciador

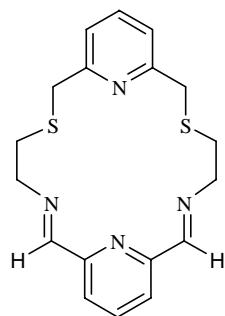


#### Técnicas utilizadas:

- Análisis elemental
- Espectrometría de masas IE
- Espectroscopia IR y RMN de  $^1\text{H}$

#### Complejos metálicos:

- $\text{Pb(II)}$

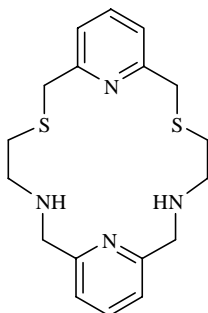


#### Técnicas utilizadas:

- Análisis elemental
- Espectrometría de masas IE
- Espectroscopia IR, RMN de  $^1\text{H}$
- Difracción de rayos X

#### Complejos metálicos:

- $\text{Ag(I)}$ ,  $\text{Pb(II)}$



Técnicas utilizadas:

- Análisis elemental
- Espectrometría de masas IE
- Espectroscopia IR y RMN de  $^1\text{H}$

Complejos metálicos:

- Zn(II)

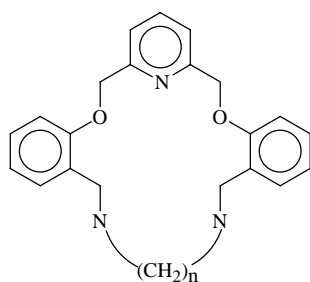
#### 7.4. Ligandos derivados de 2,6-bis(2-formilfenoximetil)piridina: L<sup>6</sup>, L<sup>7</sup> y L<sup>8</sup>

➤ **Exomacrocyclic complexation: the speciation of copper(II) and nickel(II) complexes of the dibenzo-pyrido-macrocycle 3,22-dioxa-11,14,28-triazatetracyclo-[22.3.1.0<sup>4,9</sup>,0<sup>16,21</sup>]octacosa-1(28),4,6,8,16,18,20,24,26-nonaene**, N. A. Bailey, D. E. Fenton, S. J. Kitchen, P. A. Tasker, M. G. Williams, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1988), 1575.

**Metal-ion selectivity by macrocyclic ligands. Part 1. The interaction of Ni<sup>II</sup> and Cu<sup>II</sup> with pyridinyl-derived N<sub>3</sub>O<sub>2</sub> macrocycles; X-ray structures of a free macrocycle, its endomacrocyclic complexes of Ni<sup>II</sup> and Cu<sup>II</sup> and an exomacrocyclic nickel(II) complex**, N. A. Bailey, D. E. Fenton, S. J. Kitchen, T. H. Lilley, M. G. Williams, P. A. Tasker, A. J. Leong, L. F. Lindoy, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1991), 627.

**Metal-ion selectivity by macrocyclic ligands. Part 2. The interaction of Zn<sup>II</sup>, Cd<sup>II</sup> and Hg<sup>II</sup> with pyridinyl-derived N<sub>3</sub>O<sub>2</sub> macrocycles; X-ray structures of one zinc and two cadmium endomacrocyclic complexes and of one zinc and one mercury exomacrocyclic complex**, 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.*, (1991), 1665.

**Metal-ion selectivity by macrocyclic ligands. Part 3. The interaction of Mn<sup>II</sup> and Co<sup>II</sup> with pyridinyl-derived N<sub>3</sub>O<sub>2</sub> macrocycles; X-ray structures of endomacrocyclic complexes of Mn<sup>II</sup> and Co<sup>II</sup>**, N. A. Bailey, D. E. Fenton, S. J. Kitchen, T. H. Lilley, M. G. Williams, P. A. Tasker, A. J. Leong, L. F. Lindoy, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1991), 2989.



L1 n = 2

L2 n = 3

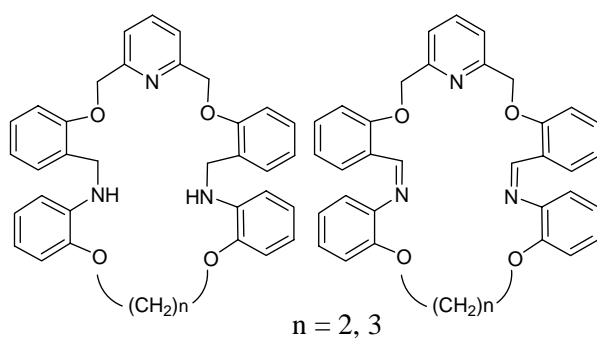
Técnicas utilizadas:

- Análisis elemental
- Espectrometría de masas
- Espectroscopia IR, UV-Vis, RMN de  $^{13}\text{C}$
- Valoración conductimétrica
- Constantes de estabilidad
- Difracción de rayos X

Complejos metálicos:

- Co(II), Ni(II), Cu(II), Mn(II), Zn(II), Cd(II), Hg(II)

- **Lanthanide(III) Nitrate Complexes of Two 17 Membered  $\text{N}_3\text{O}_2$ -Donor Macrocycles**, E. Bértolo, R. Bastida, A. de Blas, D. E. Fenton, A. Macías, A. Rodríguez, T. Rodríguez-Blas, A. Villar, *Z. Naturforsch.*, 53b, (1998), 1.



n = 2, 3

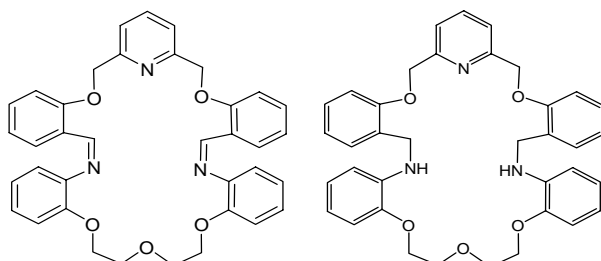
Técnicas utilizadas:

- Análisis elemental
- Espectrometría de masas FAB<sup>+</sup>
- Espectroscopia IR, UV-VIS, RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$
- Conductividad eléctrica

Complejos metálicos:

- Ln(III)

- **Complexes of lead(II) and lanthanide(III) ions with two novel 26-membered-imine and -amine macrocycles derived from 2,6-bis(2-formylphenoxy)methyl pyridine**, C. Lodeiro, R. Bastida, A. de Blas, D. E. Fenton, A. Macías, A. Rodríguez, T. Rodríguez-Blas, *Inorg. Chim. Acta*, 267, (1998), 55.



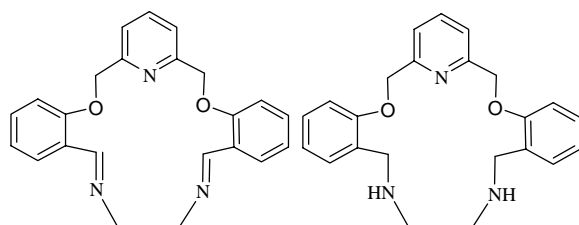
Técnicas utilizadas:

- Análisis elemental
- Espectrometría de masas FAB<sup>+</sup>
- Determinación de momentos magnéticos
- Conductividad eléctrica
- Espectroscopia IR , UV-Vis, RMN de <sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C

Complejos metálicos:

- Ln(III), Pb(II)

- **Lanthanide(III) Nitrate Complexes of Two 17 Membered N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>-Donor Macrocycles**, E. Bertolo, R. Bastida, A. de Blas, D. E. Fenton, C. Lodeiro, A. Macías, A. Rodríguez, T. Rodríguez-Blas, *J. Incl. Phem.*, 35, (1999), 191.



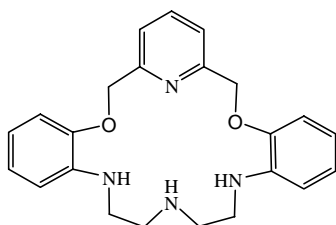
Técnicas utilizadas:

- Análisis elemental
- Espectrometría de masas FAB<sup>+</sup>
- Medidas de puntos de fusión
- Conductividad eléctrica
- Espectroscopia IR y RMN-<sup>1</sup>H

Complejos metálicos:

- Ln(III)

- **Macrocyclic ligand design. Structure–function relationships involving the interaction of pyridinyl-containing, mixed oxygen–nitrogen donor macrocycles with cobalt(II), nickel(II), copper(II), zinc(II), cadmium(II), silver(I) and lead(II)**, R. R. Fenton, R. Gauci, P. C. Junk, L. F. Lindoy, R. C. Luckay, G. V. Meehan, J. R. Price, P. Turner, G. Wei, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (2002), 2185.

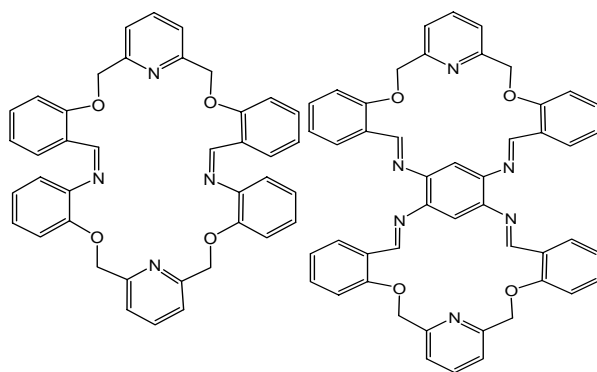
Técnicas utilizadas

- Análisis elemental
- Espectrometría de masas EI
- Espectroscopia IR, UV-Vis, RMN de  $^1\text{H}$
- Medidas de magnetismo
- Valoraciones potenciométricas
- Difracción de rayos X

Complejos metálicos:

- Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II), Ag(I)

- **Synthesis and characterisation of four novel  $\text{N}_x\text{O}_y$ -Schiff-base macrocyclic ligands and their metal complexes.** C. Lodeiro, R. Bastida, E. Bertolo, A. Macias, A. Rodriguez, *Transition Metal Chemistry*, 28(4), (2003), 388.

Técnicas utilizadas:

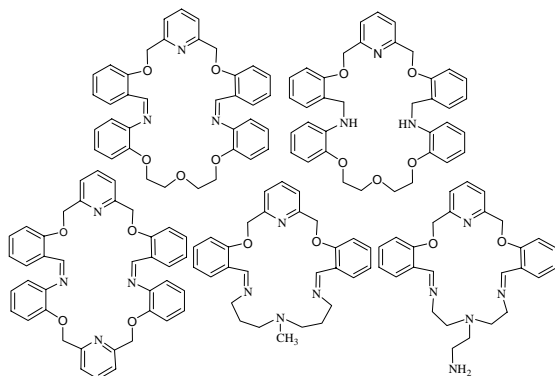
- Análisis elemental
- Espectrometría de masas FAB<sup>+</sup>
- Espectroscopia IR, UV-Vis, RMN de  $^1\text{H}$

- Medidas de conductividad

Complejos metálicos:

- Co(II), Ni(II), Zn(II), Cd(II), Pb(II), Ln(III)

- **Coordination chemistry of copper(II) with oxaaza macrocyclic ligands. Crystal structure of a dinuclear tetramer copper(II) complex,** C. Lodeiro, R. Bastida, E. Bertolo, A. Macías, A. Rodríguez, *Polyhedron*, 22, (2003), 1701.



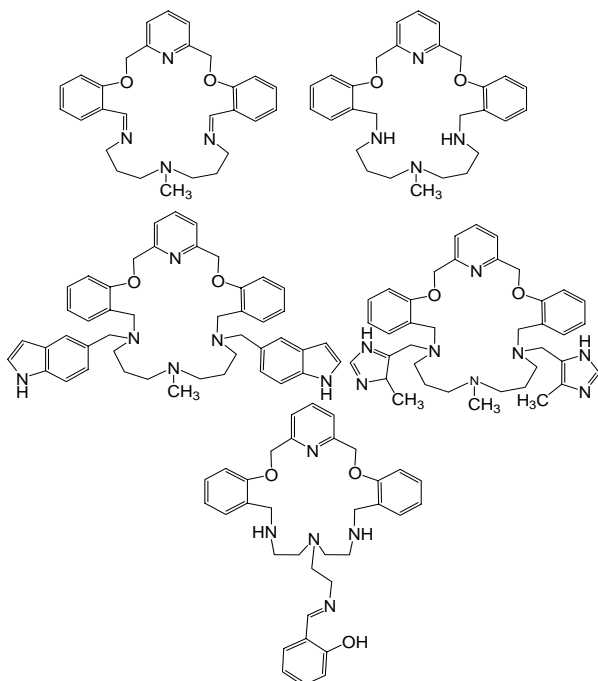
Técnicas utilizadas:

- Análisis elemental
- Espectrometría de masas FAB<sup>+</sup>
- Medidas de magnetismo
- Conductividad eléctrica
- Voltametría cíclica
- Medidas de magnetismo
- Espectroscopia IR , UV-Vis
- Difracción de rayos X

Complejos metálicos:

- Cu(II)

- **A new family of NxOy pyridine-containing macrocycles: synthesis and characterization of their Y(III), Ln(III), Zn(II), and Cd(II) coordination compounds,** C. Lodeiro, R. Bastida, E. Bertolo, A. Rodriguez, *Canadian Journal of Chemistry*, 82(3), (2004), 437.



Técnicas utilizadas:

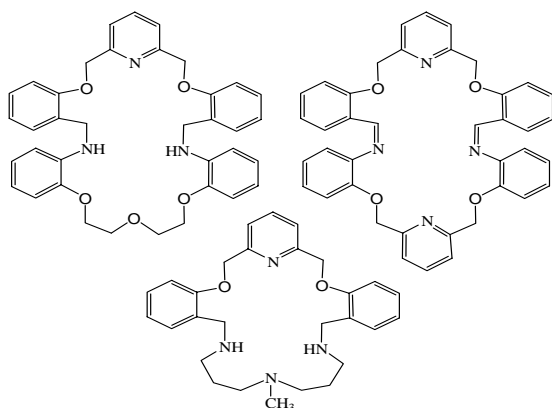
- Análisis elemental
- Espectrometría de masas FAB<sup>+</sup>
- Espectroscopia IR
- Difracción de rayos X

Complejos metálicos:

- Y(III), Ln(III), Zn(II), Cd(II)



- **Manganese(II), cobalt(II), and nickel(II) perchlorate complexes containing N,O donor macrocyclic ligands.** C. Lodeiro, J. L. Capelo, E. Bertolo, R. Bastida, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 630(7), (2004), 1110.



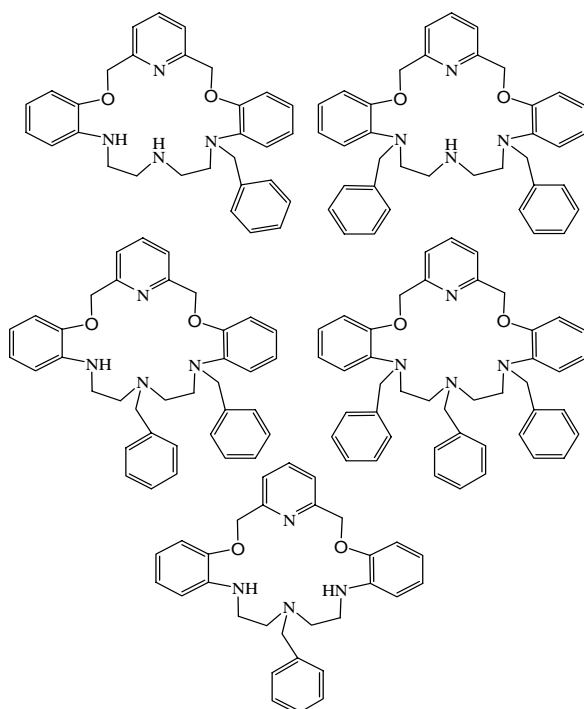
Técnicas utilizadas:

- Análisis elemental
- Espectrometría de masas FAB<sup>+</sup>
- Espectroscopia IR, UV-Vis
- Medidas de magnetismo
- Valoración conductimétrica

Complejos metálicos:

- Mn(II), Co(II), Ni(II)

- **Macrocyclic ligand design. Structure–function relationships involving the interaction of pyridinyl-containing, oxygen–nitrogen donor macrocycles with selected transition and post transition metal ions on progressive N-benylation of their secondary amines,** J. R. Price, M. Fainerman-Melnikova, R. R. Fenton, K. Gloe, L. F. Lindoy, T. Rambusch, B. W. Skelton, P. Turner, A. H. Whitec, K. Wichmanna, *Dalton Trans.*, (2004), 3715.



Técnicas utilizadas:

- Análisis elemental
- Espectrometría de masas ESMS
- Espectroscopia UV-VIS
- Espectroscopia de EPR
- Medidas de magnetismo
- Valoraciones potenciométricas
- Cálculos DFT
- Difracción de rayos X

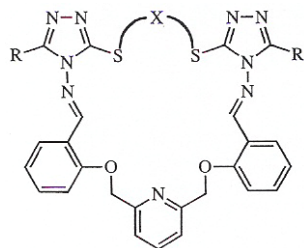
Complejos metálicos:

- Co(II), Ni(II), Zn(II), Cd(II), Ag(I)

## Introducción

### Revisión Bibliográfica

- **Synthesis of Novel Benzo-Substituted Macrocycles Schiff Bases Containing Two Triazole Rings**, A. H. M. Elwahy, G. S. Masaret, *J. Heterocyclic Chem.*, 44, (2007), 1475.



R= H, Ph, PhCH<sub>2</sub>

X = (CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>, n = 2, 3, 4

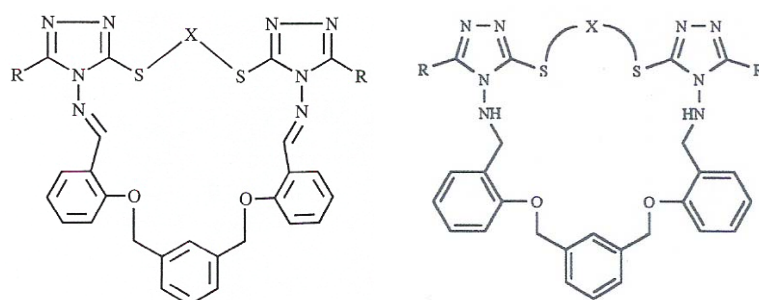
#### Técnicas utilizadas:

- Análisis elemental
- Punto de fusión
- Espectroscopia de RMN de <sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C
- Difracción de rayos X

## 7.5. Ligandos derivados de

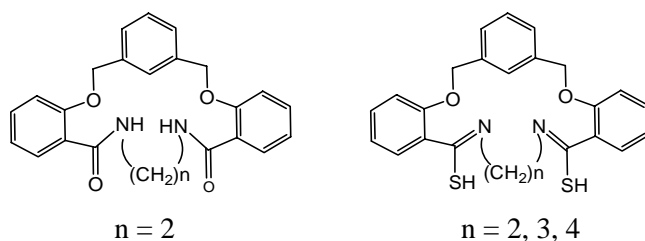
### 2,2'-(1,3 fenilenbis(metileno)bis(oxi))dibenzaldehido: L<sup>8</sup>, L<sup>9</sup>, L<sup>10</sup>

➤ **Synthesis of New Benzo-substituted Macrocyclic Ligands Containing Pyridine or Triazole as Subcyclic Units**, A. H. M. Elwahy, A. A. Abbas, *Tetrahedron*, 56, (2000), 885.



R= H, Ph

X = (CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>, n = 2, 3, 4



n = 2

n = 2, 3, 4

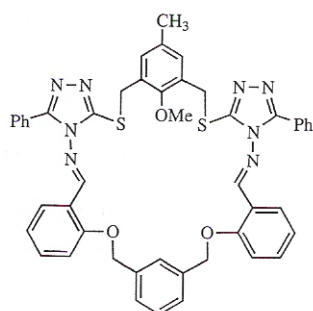
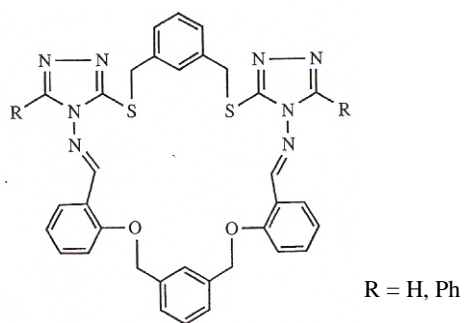
#### Técnicas utilizadas:

- Análisis elemental
- Espectrometría de masas FAB<sup>+</sup>
- Punto de fusión
- Espectroscopia IR, RMN de <sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C
- Difracción de rayos X

## Introducción

### Revisión Bibliográfica

- **Synthesis of Novel Benzo-Substituted Macrocycles Schiff Bases Containing Two Triazole Rings**, A. H. M. Elwahy, G. S. Masaret, *J. Heterocyclic Chem.*, 44, (2007), 1475.



#### Técnicas utilizadas:

- Análisis elemental
- Punto de fusión
- Espectroscopia de RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$
- Difracción de rayos X

## ***II. PARTE EXPERIMENTAL***



## 1. DISOLVENTES Y REACTIVOS

### 1.1. Disolventes

Disolvente	Calidad	Casa comercial	Empleo
Acetona	Puro	PANREAC	Prueb.
Acetonitrilo	Puro	SDS	Sint., Prueb., Crist.
Cloroformo	Purísimo	SDS	Sint., Prueb.
DMSO	Puro	PANREAC	Sint., Prueb.
Diclorometano	Puro	SDS	Sínt.
1,4-Dioxano	Puro	PANREAC	Sínt.
Etanol absoluto	Purísimo	PANREAC	Sint., Prueb., Crist.
Éter etílico	Purísimo	SDS	Sint., Prueb.
Eter de petróleo (40/60)	Puro	SDS	Sint., Prueb.
Metanol	Puro	SDS	Sint., Prueb., Crist.
Nitrometano	Puro	ALDRICH	Sint., Prueb., Crist.

Prueb.= Pruebas de solubilidad, Sint.= Síntesis, Crist.= Cristalización.

### 1.2. Disolventes deuterados

Disolvente	Casa comercial
Acetonitrilo-d <sub>3</sub> (99,9%)	SDS
Agua-d <sub>2</sub> (99,9%)	APOLLO
Cloroformo-d <sub>1</sub> (99,8%)	APOLLO
DMSO-d <sub>6</sub> (99,9%)	APOLLO

### 1.3. Reactivos

Todos los reactivos empleados en la síntesis de los diferentes ligandos y complejos, son productos comerciales que fueron utilizados sin previa purificación, excepto los precursores 2,6-bis(clorometil)piridina, 2,6-bis(2-formilfenoximetil)piridina, 2,6-diformilpiridina y 2,2'-(1,3-fenilenbis(metileno)bis(oxi))dibenzaldehido que fueron sintetizados previamente como queda reflejado en el capítulo 3 de esta parte.

<b>Reactivo</b>	<b>Casa comercial</b>
Ácido bromhídrico (HBr 48%)	PROBUS
Ácido clorhídrico (HCl 37%)	PANREAC
Borohidruro sódico (NaBH <sub>4</sub> )	PANREAC
Bromoacetato de etilo 98%	ALDRICH
2-(2-Bromoetil)-1,3-dioxolano	ALDRICH
2-Bromometilnaftaleno	ALDRICH
Carbonato sódico (Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> )	ANALEMA
Cloruro de bario hidratado (BaCl <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O) 99%	PANREAC
Cloruro de tionilo (SOCl <sub>2</sub> 99%)	ALDRICH
Cloruro de 1-butil-3-metil-imidazolio (BMIM)	SOLCHEMAR
1,5-Diamino-3-tiopentano	ABCR
2,6-Dihidroximetilpiridina	ALDRICH
Dióxido de Selenio (SeO <sub>2</sub> 99,8 %)	ALDRICH
Etilendiamina 97%	ALDRICH
Fenilisocianato	ALDRICH
Hidrazina (N <sub>2</sub> H <sub>4</sub> .4H <sub>2</sub> O)	FLUKA
Hidróxido sódico	ANALEMA
8-Hidroxiquinolina-2-carboxialdehido	FLUKA
Salicilaldehido 98%	CARLO ERBA
Sulfato sódico anhidro (Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	ANALEMA
Tris(2-aminoetil)amina 97%	FLUKA
Trietilamina 99,5%	FLUKA
Tetraetilenpentaamina	ALDRICH
1,3-Bis(dibrometil)benceno	ALDRICH



## 1.4. Sales metálicas

<b>Nitratos</b>	<b>Casa comercial</b>	<b>Percloratos</b>	<b>Casa comercial</b>
$Y(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$	FLUKA	$Co(BF_4)_2 \cdot 6H_2O$	ALDRICH
$La(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$	ALDRICH	$Ni(BF_4)_2 \cdot 6H_2O$	ALDRICH
$Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$	ALDRICH	$Cu(BF_4)_2 \cdot 6H_2O$	ALDRICH
$Pr(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$	ALDRICH	$Co(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$	ALDRICH
$Nd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$	ALDRICH	$Ni(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$	ALFA
$Sm(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$	ALDRICH	$Cu(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$	ALDRICH
$Eu(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$	ALDRICH	$Zn(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$	JOHNSON MATTHEY
$Gd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$	ALDRICH	$Cd(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$	JOHNSON MATTHEY
$Tb(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$	ALDRICH	$Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	PANREAC
$Dy(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$	ALDRICH	$Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	PANREAC
$Ho(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$	ALDRICH	$Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$	PANREAC
$Er(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$	ALDRICH	$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	PANREAC
$Yb(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$	ALDRICH	$Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$	PANREAC
$Lu(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$	ALDRICH	$Cr(NO_3)_3 \cdot xH_2O$	PANREAC
$Ba(ClO_4)_2 \cdot 3H_2O$	PANREAC	$Al(Cl)_3 \cdot 6H_2O$	PANREAC

**PRECAUCIÓN:** En la realización del presente trabajo no ocurrió ningún incidente en el manejo de los percloratos. Sin embargo, las normas de publicación de las principales revistas de investigación química, recomiendan alertar sobre su peligrosidad. Los percloratos con ligandos orgánicos son potencialmente explosivos y sensibles a los choques mecánicos, por lo que deben ser manipulados con cuidado y en pequeñas cantidades. Debe tenerse especial atención cuando son calentados al vacío.<sup>138</sup>

<sup>138</sup> W. C. Wolsey, *J. Chem. Ed.*, 50, (1973), 335.

## **2. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN**

---

### **2.1. Análisis químico**

Los porcentajes de carbono, hidrógeno y nitrógeno fueron determinados en analizadores modelos Carlo Erba EA1108 CHNS-O y Leco CNHS-932.

### **2.2. Espectroscopia IR**

Los espectros de los precursores, ligandos y complejos se realizaron en los espectrofotómetros infrarrojos IR-FT Mattson Cygnus 100, Bio-Rad FTS 135 y BIO-RAD FTS 175-C.

### **2.3. Espectrometría de masas**

Los espectros FAB fueron realizados en el espectrómetro Micromass AUTOSPEC, empleando como matriz *alcohol m-nitrobencílico* (mnba). Los espectros de masas ESI-TOF fueron registrados en un espectrómetro Hewlett-Packard LC/MSD BioTOF II.

Los espectros de masas MALDI-TOF se han llevado a cabo en un MALDI-TOF-MS modelo Voyager DE-PRO Biospectrometry Workstation con una radiación laser de nitrógeno a 337 nm de Applied Biosystems (Foster City, United States) de los servicios de MALDI-TOF-MS del REQUIMTE, Universidade NOVA de Lisboa.

### **2.4. Medidas de conductividad**

Fueron realizadas en un conductímetro CRISON BASIC30. La concentración de las disoluciones sometidas a estudio fue de  $10^{-3}$  M, el volumen utilizado 10 mL y las medidas se realizaron a 20°C.

### **2.5. Medidas de susceptibilidad magnética**

De los complejos de los metales de transición paramagnéticos se realizaron medidas de susceptibilidad magnética a temperatura variable y a campos magnéticos de

0,1 y 0,3 Teslas, en un magnetómetro PPMS (QUANTUM DESIGN PHYSICAL PROPERTY MEASUREMENT SYSTEM).

## **2.6. Espectroscopia UV-Vis**

Los espectros electrónicos de reflectancia difusa se registraron entre 2000 y 200 nm con un espectrofotómetro Shimadzu UV-3101 AC, UV-VIS-NIR Scanning Spectrophotometer. Los espectros de absorción en disolución se realizaron en los espectrofotómetros Shimadzu modelo UV-2501PC y en un Perkin Elmer lambda 35.

## **2.7. Espectroscopia de emisión de fluorescencia**

Los espectros de emisión de fluorescencia en disolución se registraron en los espectrofluorímetros Horiba-Jobin-Yvon SPEX Fluorolog 3.22 y Perkin Elmer LS45 del REQUIMTE, Universidade NOVA de Lisboa. La linealidad de la emisión de la fluorescencia frente a la concentración se calculó en el rango de concentraciones  $10^{-4}$ - $10^{-6}$  M.

## **2.8. Espectroscopia de resonancia magnética nuclear**

Se han empleado espectrómetros BRUKER DPX-250 de 5,87 T y BRUKER AMX-300 de 7,04 T para la realización de espectros de RMN de  $^1\text{H}$ . Para los espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  y bidimensionales COSY y HMQC o HSQC, se han utilizado los espectrómetros BRUKER AMX 500 de 11,74 T, VARIAN UNITY 500 de 11,7 T y VARIAN INOVA 400 de 9,39 T.

## **2.9. Puntos de fusión**

Para medir los puntos de fusión se utilizó un aparato Büchi.

## **2.10. Difracción de rayos X**

Para la recogida de las reflexiones de los cristales obtenidos, los aparatos utilizados fueron los difractómetros Smart-CCD-1000 BRUKER, X8 KappaAPEXII

BRUKER y el difractómetro de ánodo rotatorio Bruker Nonius FR591 KappaCCD2000,<sup>139</sup> con radiación de Cu. En este caso se realizó una corrección de absorción SORTAV (método multi-scan análogo al SADABS). Los datos fueron medidos usando la radiación MoK $\alpha$  ( $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$ ) y la técnica  $\omega$ -scan, se corrigieron los efectos de Lorentz y de polarización, y se realizó una corrección de absorción utilizando el programa SADABS.<sup>140</sup>

Las estructuras se resolvieron usando el paquete de programas SHELX-97,<sup>141</sup> por métodos directos, que revelaron la posición de todos los átomos distintos de hidrógeno, y se refinó por el procedimiento de mínimos cuadrados de F<sup>2</sup> usando parámetros de desplazamiento anisotrópicos<sup>142</sup> para todos los átomos excepto los hidrógenos, que fueron incluidos en sus posiciones calculadas y refinados con un modelo rígido.

El programa utilizado para la recogida de datos y refinamiento de la celdilla unidad fue el BRUKER Smart y para preparar el material para su publicación el WINGX.<sup>143</sup> Para la realización de los gráficos moleculares se utilizaron los siguientes programas: CAMERON,<sup>144</sup> ORTEP-3<sup>145</sup> y WEBLABVIEWERPRO 4.0.

Las medidas de las intensidades de las reflexiones se realizaron en la Unidad de rayos X. RIAIDT. Universidad de Santiago de Compostela.

---

<sup>139</sup> Nonius BV, (1997-2000) - HKL2000 (Otwinowski & Minor 1997).

<sup>140</sup> G. M. Sheldrick, SADABS. Program for Empirical Absorption Correction of Area Detector Data. University of Göttingen, Germany, (1996).

<sup>141</sup> G. M. Sheldrick, SHELX-97, An integrated system for solving and refining crystal structures from diffraction data, University of Göttingen, Germany, (1997).

<sup>142</sup> G. M. Sheldrick, SHELX93, Program for data Refinement of Crystal Structures, University of Göttingen, Germany, (1993).

<sup>143</sup> L. J. Farrugia, *J. Appl. Cryst.* 30, (1997), 565.

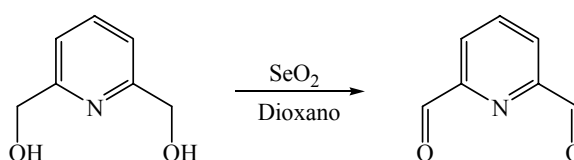
<sup>144</sup> A Molecular Graphics Package. D. M. Watkin, L. Pearce, C. K. Prout, Chemical Crystallography Laboratory, University of Oxford, (1993).

<sup>145</sup> L. J. Farrugia, *Wingx publication routines*, (1999).

### 3. SÍNTESIS DE PRECURSORES

#### 3.1. 2,6-Diformilpiridina<sup>146</sup>

Se mezclaron  $\text{SeO}_2$  (176,00 mmol, 19,93 g) y 2,6-dihidroxi metilpiridina (179,61 mmol, 25,00 g) en 1,4-dioxano seco (400 ml), y la mezcla 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 sin purificar, que se recristalizó en una mezcla de cloroformo caliente y éter de petróleo (40/60).



Rdto: 69,4%. Análisis elemental  $\text{C}_7\text{H}_5\text{NO}_2$  (%) experimental (teórico): %C: 61,7 (62,2); %N: 10,3 (10,4); %H: 3,7 (3,7). Pto. de fusión: 105 °C. Espectro de IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 1580 [ $\nu(\text{C}=\text{N})$ ], 1720 [ $\nu(\text{C}=\text{O})$ ]. Espectro de masas  $\text{FAB}^+$  ( $m/z$ ): 135.

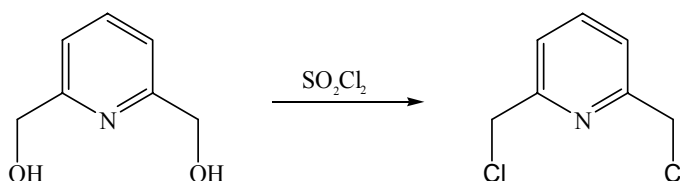
#### 3.2. 2,6-Bis(clorometil)piridina<sup>147</sup>

Se gotearon 155 ml de cloruro de tionilo sobre 2,6-dihidroxi metilpiridina (72,00 mmol, 19,39 g) a 0°C; la mezcla se calentó a reflujo durante 4 horas. Al enfriar se adicionaron 155 ml de tolueno a la disolución y se dejó reposar durante toda la noche.

Apareció un precipitado blanco que se filtró y lavó con tolueno. Un vez seco se mezcló con 165 ml de agua, neutralizándose con bicarbonato sódico. El precipitado blanco obtenido se filtró, se secó a vacío y se recristalizó en éter de petróleo.

<sup>146</sup> (a) E. P. Papadoupoulos, A. Jarrar, C. H. Issidorides, *J. Org. Chem.*, 31, (1966), 615. (b) D. Jerchel, J. Heider, H. Wagner, *Liebigs Ann. Chem.*, 613, (1958), 153.

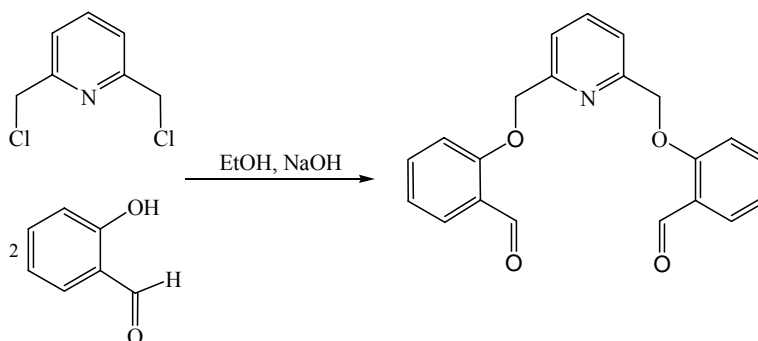
<sup>147</sup> E. Buhleier, W. Werner, F. Vögtle, *Justus Liebigs Ann. Chem.*, 537 (1979).



Rdto: 64,5%. Análisis elemental  $\text{C}_7\text{H}_7\text{NCl}_2$  (%) experimental (teórico): %C: 47,4 (47,8); %N: 7,8 (8,0); %H: 4,0 (4,0). Pto. de fusión: 74 °C. Espectro de IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 1597 [ $\nu(\text{C}=\text{N})_{\text{py}}$ ], 677 [ $\nu(\text{C}-\text{Cl})$ ]. Espectro de masas  $\text{FAB}^+$  ( $m/z$ ): 141.

### 3.3. 2,6-Bis(2-formilfenoximetil)piridina<sup>148</sup>

Se disolvió hidróxido sódico (92,00 mmol, 3,74 g) en agua (150 ml) y se adicionó a una disolución de salicilaldehído (92,00 mmol, 11,24 g) en etanol absoluto. La disolución resultante se calentó durante 10 minutos, se añadió a continuación 2,6-bis(clorometil)piridina (46,00 mmol, 8,12 g) y alcohol etílico (50 ml), para conseguir una disolución homogénea, manteniéndose a reflujo durante 4 horas. El precipitado obtenido se filtró, se lavó con agua y se recristalizó en una mezcla de éter etílico-cloroformo.

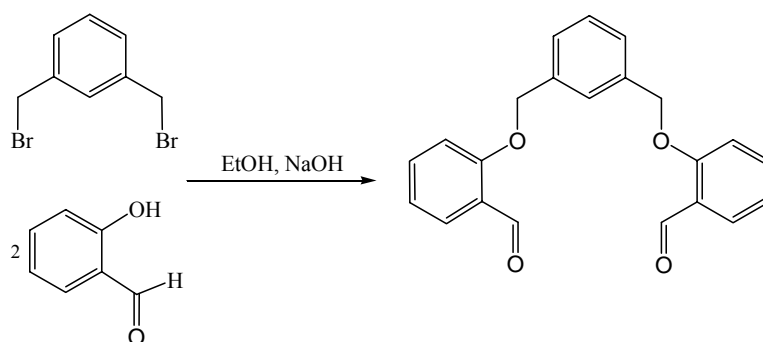


Rdto: 66,3%. Análisis elemental  $\text{C}_{21}\text{H}_{17}\text{NO}_4$  (%) experimental (teórico): %C: 72,5 (72,6); %N: 4,0 (4,1); %H: 4,8 (4,8). Pto. de fusión: 125 °C. Espectro de IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 1680 [ $\nu(\text{C}=\text{O})$ ], 1591 [ $\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{py}}$ ]. Espectro de masas  $\text{FAB}^+$  ( $m/z$ ): 348.

<sup>148</sup> N. A. Bailey, D. E. Fenton, J. F. Kitchen, T. H. Lilley, M. G. Williams, P. A. Tasker, A. L. J. Leong, L. F. Lindoy, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 627 (1991).

### 3.4. 2,2'-(1,3-Fenilenbis(metileno)bis(oxi))dibenzaldehido<sup>149</sup>

A una disolución de salicilaldehido (37,80 mmol, 4,71 g) en 10 ml de etanol absoluto, se le adicionó goteando lentamente una disolución de hidróxido sódico (37,80 mmol, 1,51 g) en 50 ml de agua destilada. Después de calentar la disolución durante aproximadamente 10 minutos, se adicionó gota a gota 1,3-bis(bromometil)benceno (18,90 mmol, 4,74 g). Se añadieron 80 ml de etanol absoluto lentamente, y la disolución resultante se mantuvo a reflujo con agitación durante cuatro horas. Tras enfriar la disolución, se observó la formación de un sólido de color blanco que fue separado por filtración y secado en la línea de vacío. Se trata de un compuesto estable al aire, soluble en cloroformo y diclorometano y moderadamente soluble en hexano, etanol absoluto, éter dietílico y metanol e insoluble en agua destilada.



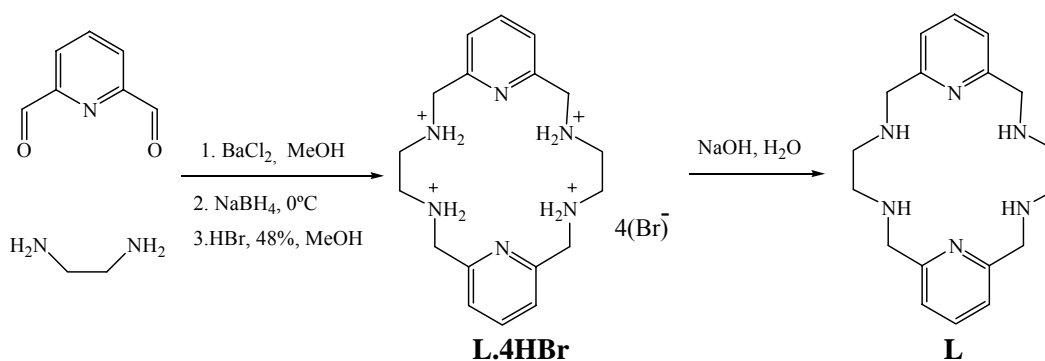
Rdto: 78,2%. Análisis elemental  $C_{22}H_{18}O_4 \cdot 0,5H_2O$ , (%) experimental (teórico): %C: 74,3 (74,3); %H: 5,0 (5,0). Pto. de fusión: 80-85 °C. Espectro de IR (KBr,  $cm^{-1}$ ): 1690 [ $\nu(C=O)$ ]; 1600 [ $\nu(C=C)$ ]. Espectro de masas FAB<sup>+</sup> ( $m/z$ ): 347.

<sup>149</sup> M. Colak, N. Demirel, *Tetrahedron: Asymmetry*, 19, (2008), 635.

## 4. SÍNTESIS DE LOS LIGANDOS

### 4.1. Síntesis del ligando precursor **L**<sup>150</sup>

Una disolución de etilendiamina (30,00 mmol, 1,80 g) en 20 ml de MeOH seco se añadió gota a gota a una disolución de 2,6-diformilpiridina (30,00 mmol, 4,05 g) y BaCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O (15,00 mmol, 3,66 g) en 150 ml del mismo disolvente. La mezcla se reflujo durante 4 horas y posteriormente se dejó enfriar a temperatura ambiente. A continuación se enfrió en un baño de hielo y se adicionó lentamente NaBH<sub>4</sub> (80,00 mmol, 3,00 g) manteniéndose la agitación durante 30 minutos. Se adicionó una segunda porción de NaBH<sub>4</sub> (40,00 mmol, 1,51 g) y la mezcla resultante se agitó durante 1 hora y media. Posteriormente, se llevó a sequedad, se extrajo con cuatro porciones de 100 ml de CHCl<sub>3</sub> y se filtró. El filtrado se concentró a sequedad y el aceite resultante se disolvió en 80 ml de MeOH. Se adicionaron 12 ml de HBr 48%, obteniéndose un sólido blanco-amarillento correspondiente al bromohidrato del macrociclo (L·4HBr). El sólido se disolvió en 50 ml de H<sub>2</sub>O y se añadió una disolución de NaOH 5M hasta pH básico, precipitando un producto blanco que se caracterizó como el ligando L.



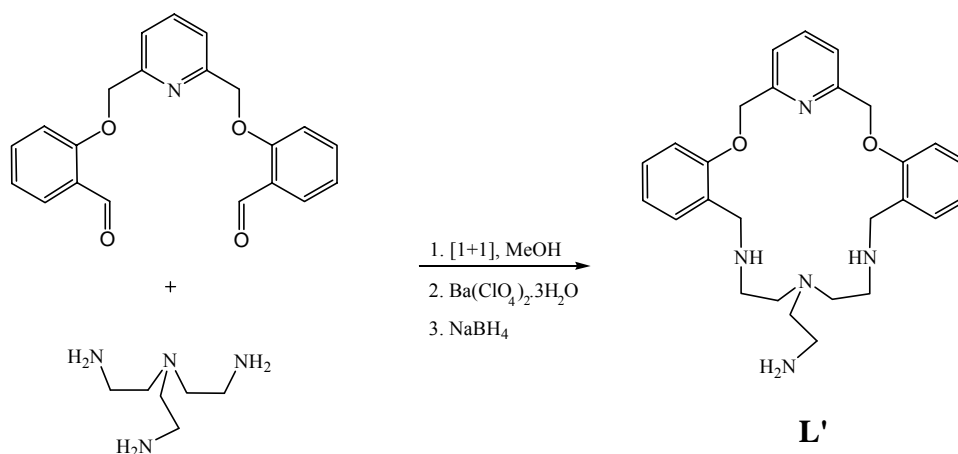
**L**: Rdto: 80%. Análisis elemental C<sub>18</sub>H<sub>26</sub>N<sub>6</sub>·2H<sub>2</sub>O, (%) experimental (teórico): %C: 59,2 (59,6); %N 22,0 (23,2); %H: 7,9 (8,2). Espectro de IR (KBr, cm<sup>-1</sup>): 3320, 3302 [ν(NH)], 1589, 1453 [ν(C=N)<sub>py</sub>, ν(C=C)<sub>py</sub>]. Espectro de masas FAB<sup>+</sup> (m/z): 327 [L+H]<sup>+</sup>.

<sup>150</sup> G. L. Rothermel, Jr., L. Miao, A. L. Hill, S. C. Jackels, *Inorg. Chem.*, 31, (1992), 4854.



## 4.2. Síntesis del ligando precursor L'<sup>151</sup>

A una disolución a reflujo de 2,6-bis(2-formilfenoximetil)piridina (2,00 mmol, 0,69 g) en metanol (50 ml) y perclorato de bario hidratado (2,00 mmol, 0,67 g) se adicionó gota a gota una disolución de tris(2-aminoetil)amina (2,00 mmol, 0,29 g) en 50 ml de metanol. La mezcla resultante se mantuvo a reflujo durante 4 horas. La disolución adquirió un tono amarillo pálido, no apareciendo precipitado alguno. Se dejó enfriar sobre un baño de hielo y se añadió NaBH<sub>4</sub> (20,00 mmol, 0,76 g) en pequeñas porciones. Cuando cesó la efervescencia se reflujo la mezcla durante 1,5 horas. La disolución final se concentró en el rotavapor hasta sequedad y se disolvió en agua, extrayéndose tres veces con cloroformo (alícuotas de 25 ml). La fase orgánica se secó con Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> anhidro, se filtró y se concentró en el rotavapor. El aceite amarillo pálido resultante se caracterizó como el ligando L'.

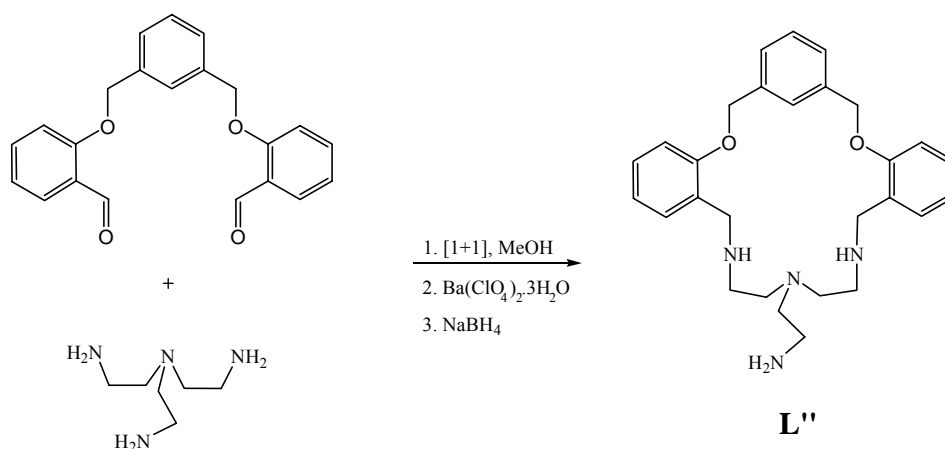


**L'**: Rdto: 68%. Análisis elemental C<sub>27</sub>H<sub>35</sub>N<sub>5</sub>O<sub>2</sub>·3,5H<sub>2</sub>O, (%) experimental (teórico): %C: 61,5 (61,8); %N: 12,5 (13,3); %H: 7,9 (8,0). Espectro IR (KBr): [ν(NH)] 3200 cm<sup>-1</sup>; δ(NH) 759 cm<sup>-1</sup>; 1597, 1453 [ν(C=N)<sub>py</sub>, ν(C=C)<sub>py</sub>]. Espectro de masas FAB<sup>+</sup> (m/z): 460 [L'+H]<sup>+</sup>.

<sup>151</sup> C. Lodeiro, R. Bastida, E. Bertolo, A. Rodriguez, *Can. J. Chem.*, 82(3), (2004), 437.

### 4.3. Síntesis del ligando precursor L''

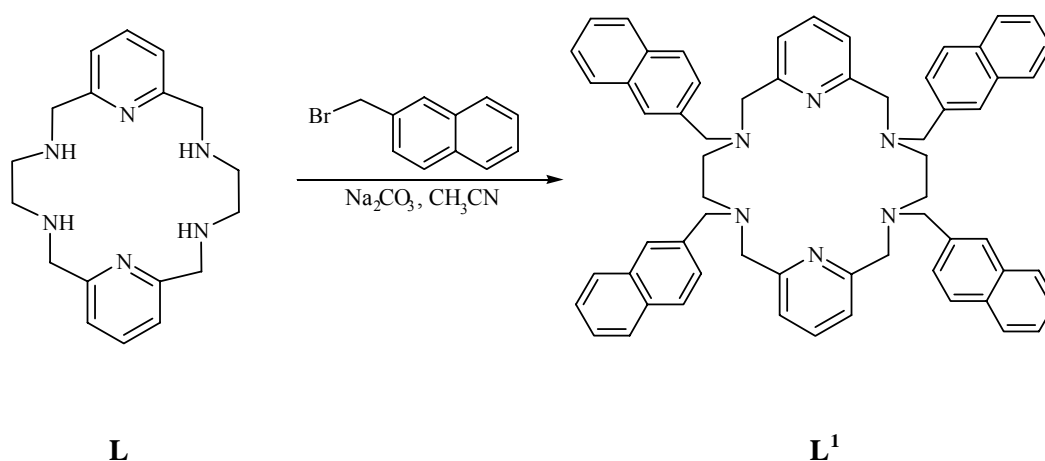
A una disolución a reflujo de 2,2'-(1,3-fenilenbis(metileno)bis(oxi))dibenzaldehído (1,00 mmol, 0,35 g,) en metanol (75 ml) y perclorato de bario hidratado (1,00 mmol, 0,34 g) se adicionó gota a gota una disolución de tris(2-aminoetil)amina (1,00 mmol, 0,15 g) en 75 ml de metanol. La mezcla resultante se mantuvo a reflujo durante 4 horas. La disolución adquirió un tono amarillo pálido, no apareciendo precipitado alguno. Se dejó enfriar sobre un baño de hielo y se añadió NaBH<sub>4</sub> (10,00 mmol, 0,38 g) en pequeñas porciones. Cuando cesó la efervescencia se reflujo la mezcla durante 1,5 horas. La disolución final se concentró en el rotavapor hasta sequedad y se disolvió en agua, extrayéndose tres veces con cloroformo (alícuotas de 25 ml). La fase orgánica se secó con Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> anhidro, se filtró y se concentró a vacío. El aceite amarillo pálido resultante se caracterizó como el ligando L''.



**L''**: Rdto: 70,3%. Análisis elemental C<sub>28</sub>H<sub>36</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O, (%) experimental (teórico): %C: 62,9 (63,1); %N: 10,8 (10,5); %H: 8,6 (8,3). Espectro IR (KBr): Espectro IR (KBr): δ(NH) 757 cm<sup>-1</sup>; ν(C=C) 1601 cm<sup>-1</sup>. Espectro de masas FAB<sup>+</sup> (m/z): 461 [L''+H]<sup>+</sup>.

#### 4.4. Síntesis del ligando L<sup>1</sup>

La síntesis del ligando L<sup>1</sup> se llevó a cabo partiendo del macrociclo L. El ligando L (4,00 mmol, 1,30 g) se disolvió en 50 ml de CH<sub>3</sub>CN, y se añadió Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (20,00 mmol, 2,12 g). La reacción se llevó a reflujo y se adicionó 2-bromometilnaftaleno (20,00 mmol, 2,43 g) disuelto en 10 ml de CH<sub>3</sub>CN. La mezcla de reacción se mantuvo a reflujo durante 24 horas y se filtró en caliente para eliminar el exceso de 2-bromometilnaftaleno en disolución. El sólido se mantuvo en agitación con CHCl<sub>3</sub> durante 24 horas, se filtró y se concentró a sequedad en el rotavapor. El producto obtenido se extrajo con CHCl<sub>3</sub> y H<sub>2</sub>O. La fase orgánica se secó con Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> anhidro y se filtró a gravedad. El sólido blanco que se obtuvo se caracterizó como L<sup>1</sup>.



**L<sup>1</sup>**: Rdto: 58,2%. Análisis elemental C<sub>62</sub>H<sub>58</sub>N<sub>6</sub>·4H<sub>2</sub>O, (%) experimental (teórico): %C: 77,3 (77,6); %N: 7,8 (8,7); %H: 5,9 (6,8). Pto. de fusión: 178 °C. Espectro IR Espectro de IR (KBr, cm<sup>-1</sup>): 1456, 1590 [ $\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{py}}$  y  $\nu(\text{C}=\text{N})_{\text{py}}$ ]. Espectro de masas FAB<sup>+</sup> ( $m/z$ ): 887 [L<sup>1</sup>+H]<sup>+</sup>.

**4.4.1. Síntesis de los complejos de L<sup>1</sup>**

A una disolución del macrociclo L<sup>1</sup> (0,04 mmol) en CH<sub>3</sub>CN (20 ml), se le adicionó lentamente una disolución de la correspondiente sal metálica (0,04 mmol) en el mismo disolvente (5 ml). La disolución se calentó suavemente y se mantuvo en agitación durante 4h.

Cuando las sales utilizadas fueron de metales de transición y post-transición no se obtuvo ningún precipitado inicial y la disolución se concentró en el rotavapor hasta obtener un volumen aproximado de 5 ml, se trató con éter etílico y se agitó hasta su transformación en un compuesto pulverulento. El producto se separó por centrifugación y se secó en la línea de vacío.

En los casos en los que se emplearon las sales de los lantánidos se obtuvo un precipitado inicial que se separó por centrifugación y se secó en la línea de vacío.

● Complejos de los metales de transición.

Complejo	Sal (g)	L <sup>1</sup> (g)	Rdto. (%)	Color
[CoL <sup>1</sup> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·11H <sub>2</sub> O	0,016	0,038	96	Azul claro
[Co <sub>2</sub> L <sup>1</sup> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ·8H <sub>2</sub> O	0,014	0,044	70	Azul claro
[Ni <sub>2</sub> L <sup>1</sup> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> ·4H <sub>2</sub> O	0,016	0,040	43	Azul claro
[Ni <sub>2</sub> L <sup>1</sup> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ·4H <sub>2</sub> O	0,015	0,046	78	Azul claro
[CuL <sup>1</sup> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·7H <sub>2</sub> O	0,018	0,043	58	Verde
[Cu <sub>2</sub> L <sup>1</sup> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ·3H <sub>2</sub> O	0,012	0,045	76	Verde
[Ag <sub>2</sub> L <sup>1</sup> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0,017	0,042	43	Blanco

● Complejos de los metales post-trasicionales.

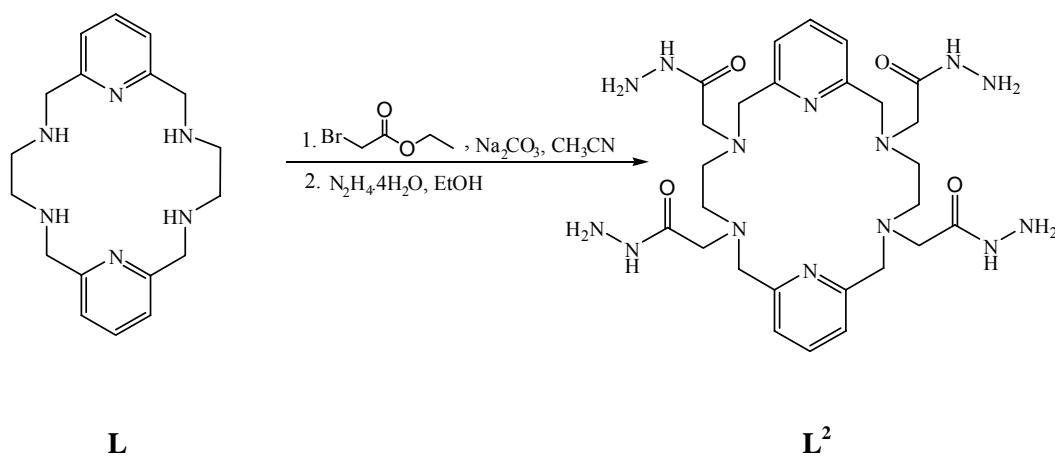
Complejo	Sal (g)	L <sup>1</sup> (g)	Rdto. (%)	Color
[ZnL <sup>1</sup> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·8H <sub>2</sub> O	0,015	0,045	67	Blanco
[Zn <sub>2</sub> L <sup>1</sup> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ·3H <sub>2</sub> O	0,016	0,050	58	Blanco
[Cd <sub>2</sub> L <sup>1</sup> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O	0,021	0,045	68	Blanco
[Cd <sub>2</sub> L <sup>1</sup> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ·6H <sub>2</sub> O	0,015	0,043	76	Blanco

## ● Complejos de los metales lantánidos.

Complejo	Sal (g)	L <sup>1</sup> (g)	Rdto. (%)	Color
[LaL <sup>1</sup> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O	0,018	0,040	89	Blanco
[PrL <sup>1</sup> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·7H <sub>2</sub> O	0,024	0,050	63	Blanco
[NdL <sup>1</sup> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·7H <sub>2</sub> O	0,024	0,050	94	Blanco
[EuL <sup>1</sup> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	0,028	0,058	63	Blanco
[TbL <sup>1</sup> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O	0,029	0,057	61	Blanco

## 4.5. Síntesis del ligando L<sup>2</sup>

La síntesis del ligando L<sup>2</sup> se llevó a cabo partiendo del ligando L. Para ello el ligando L (2,00 mmol, 0,65 g) se disolvió en CH<sub>3</sub>CN (50 ml), y se adicionó Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (12,00 mmol, 1,17 g). La reacción se llevó a reflujo y se añadió bromoacetato de etilo (12,00 mmol, 2,13 g) disuelto en el mismo disolvente (10 ml). La disolución se mantuvo a reflujo durante 24 horas. Se filtró para eliminar la sal insoluble y el filtrado se concentró a sequedad en el rotavapor. El aceite que se obtuvo se extrajo con CHCl<sub>3</sub> y H<sub>2</sub>O, la fase orgánica se secó con Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> anhidro y después de filtrarla se concentró a sequedad, obteniéndose así un aceite amarillo que se disolvió en etanol absoluto (10 ml) y se le añadió hidrazina (80,00 mmol, 2,61 g). La reacción se mantuvo en agitación durante 12 horas, tras la cual se concentró la disolución a sequedad y se hicieron extracciones CHCl<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O. La fase acuosa se concentró a sequedad y el aceite resultante se caracterizó como el ligando L<sup>2</sup>.



**L<sup>2</sup>**: Rdto: 72%. Análisis elemental C<sub>26</sub>H<sub>42</sub>N<sub>14</sub>O<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O, (%) experimental (teórico): %C: 41,1 (42,1); %N: 27,9 (26,5); %H: 6,9 (7,6). Espectro de IR (KBr, cm<sup>-1</sup>): 3251 [ν(N-H)<sub>st</sub>], 1674 [ν(C=O)], 1594, 1456 [ν(C=N)<sub>py</sub> and ν(C=C)], 1529 [δ(N-H)<sub>ip</sub>], 833 [δ(N-H)<sub>oop</sub>]. Espectro de masas FAB<sup>+</sup> (m/z): 615 [L<sup>2</sup>+H]<sup>+</sup>.

#### 4.5.1. Síntesis de los complejos de L<sup>2</sup>

A una disolución del macrociclo L<sup>2</sup> (0,04 mmol) en metanol (25 ml) se le adicionó lentamente una disolución de la correspondiente sal metálica (0,04 mmol) en el mismo disolvente (5 ml). La mezcla se refluó durante 4 horas y el precipitado obtenido se filtró obteniéndose así los complejos metálicos.

##### ● Complejos de los metales de transición.

Complejo	Sal (g)	L <sup>2</sup> (g)	Rdto. (%)	Color
[Co <sub>2</sub> L <sup>2</sup> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O	0,014	0,024	76	Azul
[Co <sub>2</sub> L <sup>2</sup> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ·4H <sub>2</sub> O	0,015	0,024	68	Azul
[Ni <sub>2</sub> L <sup>2</sup> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> ·5CH <sub>3</sub> OH·H <sub>2</sub> O	0,014	0,024	63	Azul
[Ni <sub>2</sub> L <sup>2</sup> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ·4H <sub>2</sub> O	0,011	0,024	58	Azul
[Cu <sub>2</sub> L <sup>2</sup> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> ·6CH <sub>3</sub> OH	0,014	0,024	78	Verde
[Cu <sub>2</sub> L <sup>2</sup> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	0,010	0,024	76	Verde

##### ● Complejos de los metales post-trasicionales.

Complejo	Sal (g)	L <sup>2</sup> (g)	Rdto. (%)	Color
[Zn <sub>2</sub> L <sup>2</sup> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> ·6H <sub>2</sub> O	0,014	0,024	67	Blanco
[Zn <sub>2</sub> L <sup>2</sup> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ·3H <sub>2</sub> O	0,011	0,024	58	Blanco
[Cd <sub>2</sub> L <sup>2</sup> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> ·4H <sub>2</sub> O	0,016	0,024	43	Blanco
[CdL <sup>2</sup> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	0,013	0,024	56	Blanco

## Experimental

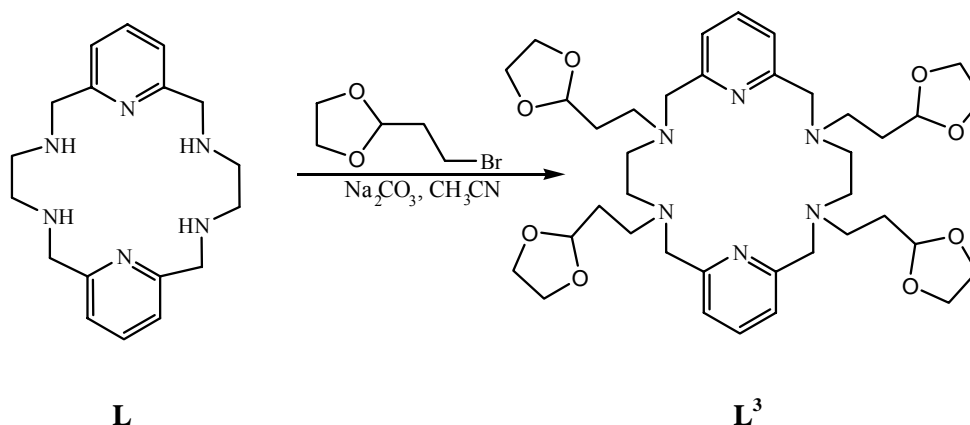
● Complejos de los metales lantánidos.

Complejo	Sal (g)	L <sup>2</sup> (g)	Rdto. (%)	Color
[La <sub>2</sub> L <sup>2</sup> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> .5H <sub>2</sub> O	0,016	0,024	89	Blanco
[Ce <sub>2</sub> L <sup>2</sup> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> .H <sub>2</sub> O	0,017	0,024	69	Blanco
[Pr <sub>2</sub> L <sup>2</sup> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> .4H <sub>2</sub> O	0,017	0,024	52	Blanco
[Nd <sub>2</sub> L <sup>2</sup> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> .10H <sub>2</sub> O	0,017	0,024	52	Blanco
[Sm <sub>2</sub> L <sup>2</sup> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> .6H <sub>2</sub> O	0,017	0,024	63	Blanco
[Eu <sub>2</sub> L <sup>2</sup> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> .4H <sub>2</sub> O	0,017	0,024	49	Blanco
[Gd <sub>2</sub> L <sup>2</sup> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> .6H <sub>2</sub> O	0,018	0,024	62	Blanco
[Tb <sub>2</sub> L <sup>2</sup> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> .6H <sub>2</sub> O	0,017	0,024	53	Blanco
[Dy <sub>2</sub> L <sup>2</sup> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> .5H <sub>2</sub> O	0,017	0,024	62	Blanco
[Ho <sub>2</sub> L <sup>2</sup> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> .3H <sub>2</sub> O	0,017	0,024	55	Blanco
[Er <sub>2</sub> L <sup>2</sup> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> .3H <sub>2</sub> O	0,017	0,024	59	Blanco



#### 4.6. Síntesis del ligando L<sup>3</sup>

El ligando L (4,72 mmol, 1,54 g) se disolvió en CH<sub>3</sub>CN (50 ml), y se adicionó Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (28,00 mmol, 3,02 g). La reacción se llevó a reflujo y se le añadió 2-(2-bromoetil)-1,3-dioxolano (28,00 mmol, 5,13 g), disuelto en el mismo disolvente (20 ml). La disolución se mantuvo a reflujo durante 24 horas en atmósfera de N<sub>2</sub>. A continuación se filtró, se concentró a sequedad y el residuo obtenido se extrajo con H<sub>2</sub>O/CHCl<sub>3</sub>. La fase orgánica se secó con Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> anhidro, se filtró y se concentró a vacío. El aceite marrón resultante se caracterizó como el ligando L<sup>3</sup>.



**L<sup>3</sup>**: Rdto: 65,5%. Análisis elemental C<sub>38</sub>H<sub>58</sub>N<sub>6</sub>O<sub>8</sub>·3H<sub>2</sub>O, (%) experimental (teórico): %C: 58,9 (58,4); %N: 9,2 (10,7); %H: 7,9 (8,2). Espectro de IR (KBr, cm<sup>-1</sup>): 884 [ν(CH<sub>2</sub>)], 2885 [ν(OCHO)], 1591, 1455 [ν(C=N)<sub>py</sub> and ν(C=C)]. Espectro de masas FAB<sup>+</sup> (m/z): 727 [L<sup>3</sup>+H]<sup>+</sup>.

#### 4.6.1. Síntesis de los complejos de L<sup>3</sup>

A una disolución del macrociclo L<sup>3</sup> (0,05 mmol) en CH<sub>3</sub>CN (25 ml) se le adicionó lentamente una disolución de la correspondiente sal metálica (0,05 mmol) en el mismo disolvente (5 ml). La mezcla se reflujo durante 4 horas y tras dejar enfriar a temperatura ambiente, no se observó la formación de ningún precipitado inicial, por lo que la disolución se concentró en el rotavapor hasta obtener un volumen aproximado de 5 ml, se trató con éter etílico y se agitó hasta su transformación en un compuesto pulverulento. El producto se separó por centrifugación y se secó en la línea de vacío.

● Complejos de los metales de transición.

Complejo	Sal (g)	L <sup>3</sup> (g)	Rdto. (%)	Color
[Co <sub>2</sub> L <sup>3</sup> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> .5CH <sub>3</sub> CN	0,018	0,039	52	Violeta
[Co <sub>2</sub> L <sup>3</sup> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> .2H <sub>2</sub> O	0,014	0,039	69	Violeta
[Ni <sub>2</sub> L <sup>3</sup> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> .6H <sub>2</sub> O	0,018	0,039	46	Blanco
[Cu <sub>2</sub> L <sup>3</sup> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> .4H <sub>2</sub> O	0,018	0,039	58	Verde
[Cu <sub>2</sub> L <sup>3</sup> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> .6H <sub>2</sub> O	0,012	0,039	76	Verde

● Complejos de los metales post-trasicionales.

Complejo	Sal (g)	L <sup>3</sup> (g)	Rdto. (%)	Color
[Zn <sub>2</sub> L <sup>3</sup> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> .CH <sub>3</sub> CN	0,018	0,039	53	Blanco
[Zn <sub>2</sub> L <sup>3</sup> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> .4CH <sub>3</sub> CN	0,014	0,039	42	Blanco
[Cd <sub>2</sub> L <sup>3</sup> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> .5H <sub>2</sub> O	0,020	0,039	69	Blanco
[Cd <sub>2</sub> L <sup>3</sup> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> .2H <sub>2</sub> O	0,017	0,039	63	Blanco

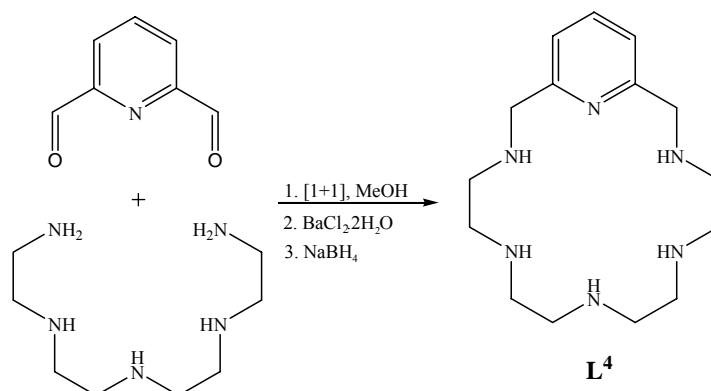
## ● Complejos de los metales lantánidos.

Complejo	Sal (g)	L <sup>3</sup> (g)	Rdto. (%)	Color
[La <sub>2</sub> L <sup>3</sup> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> ·8H <sub>2</sub> O	0,020	0,039	73	Blanco
[Ce <sub>2</sub> L <sup>3</sup> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> ·2H <sub>2</sub> O	0,020	0,039	43	Blanco
[Nd <sub>2</sub> L <sup>3</sup> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> ·6H <sub>2</sub> O	0,021	0,039	62	Blanco
[Sm <sub>2</sub> L <sup>3</sup> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> ·CH <sub>3</sub> CN	0,022	0,039	63	Blanco
[Eu <sub>2</sub> L <sup>3</sup> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> ·CH <sub>3</sub> CN	0,021	0,039	48	Blanco
[Ho <sub>2</sub> L <sup>3</sup> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>6</sub>	0,022	0,039	54	Blanco
[Er <sub>2</sub> L <sup>3</sup> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>6</sub>	0,022	0,039	60	Blanco

#### 4.7. Síntesis del ligando L<sup>4</sup>,<sup>136</sup>

A una disolución en caliente de 2,6-diformilpiridina (5,00 mmol, 0,67 g) y BaCl<sub>2</sub>·Ba(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O (5,00 mmol, 1,22 g) en 250 ml de MeOH seco, se añadió lentamente una disolución de tetraetilenpentaamina (5,00 mmol, 0,94 g) en 25 ml del mismo disolvente.

La mezcla resultante se mantuvo a reflujo durante 4 horas y tras enfriar se adicionó NaBH<sub>4</sub> (15,00 mmol, 0,60 g) lentamente en pequeñas porciones. La disolución se introdujo en un baño de hielo y se mantuvo en agitación durante 30 minutos. Se añadió una segunda porción de NaBH<sub>4</sub> (7,50 mmol, 0,30 g) en pequeñas porciones, y la disolución resultante se mantuvo en agitación a temperatura ambiente durante 2 horas. La disolución se concentró a sequedad y el residuo obtenido se extrajo con cloroformo 4 x 50 ml. La fase orgánica se secó con Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> anhidro, se filtró y se concentró a vacío. El aceite amarillo resultante se disolvió en metanol obteniéndose un producto cristalino de color blanco. El sólido se disolvió en agua (150 ml) y se añadió goteando H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> hasta pH ácido. Se separó por filtración el precipitado formado de color blanco y se adicionó a la disolución NH<sub>3</sub> concentrado hasta pH = 11. La disolución se extrajo con cloroformo (4 x 50 ml). La fase orgánica se secó con Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> anhidro, se filtró y se concentró a vacío. El aceite de color marrón obtenido se caracterizó como el ligando L<sup>4</sup>.



**L<sup>4</sup>:** Rdto: 59%. Análisis elemental C<sub>15</sub>H<sub>32</sub>N<sub>6</sub>O<sub>2</sub>, (%) experimental (teórico): %C: 54,8 (54,9); %N: 25,9 (25,6); %H: 9,9 (9,8). Espectro de IR (KBr, cm<sup>-1</sup>): 3316 [ν(NH)], 1591, 1457 [ν(C=N)<sub>py</sub> and ν(C=C)]. Espectro de masas FAB<sup>+</sup> (m/z): 293 [L<sup>4</sup>+H]<sup>+</sup>.

#### 4.7.1. Síntesis de los complejos de L<sup>4</sup>

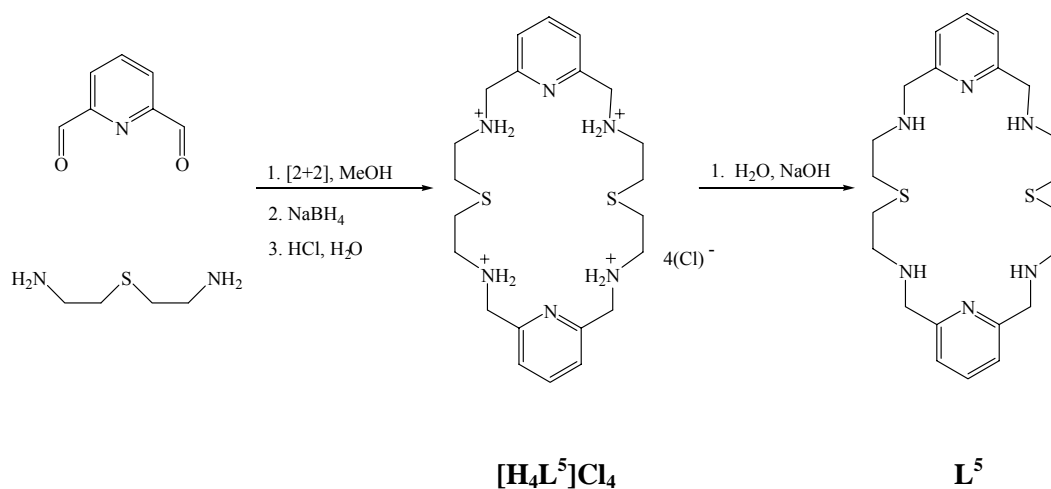
A una disolución del macrociclo L<sup>4</sup> (0,10 mmol) en CH<sub>3</sub>CN (3 ml) se le adicionó lentamente una disolución de la correspondiente sal metálica Ln(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.xH<sub>2</sub>O (0,10 mmol) en el mismo disolvente (2 ml). La mezcla se mantuvo en agitación a temperatura ambiente durante 2 horas. El precipitado obtenido se separó por centrifugación y se secó en la línea de vacío.

Complejo	Sal (g)	L <sup>4</sup> (g)	Rdto. (%)	Color
[LaL <sup>4</sup> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> .4H <sub>2</sub> O	0,035	0,025	44	Blanco
[CeL <sup>4</sup> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> .5H <sub>2</sub> O	0,037	0,025	44	Blanco
[PrL <sup>4</sup> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> .H <sub>2</sub> O	0,037	0,025	57	Blanco
[NdL <sup>4</sup> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> .H <sub>2</sub> O	0,037	0,025	69	Blanco
[SmL <sup>4</sup> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> .H <sub>2</sub> O	0,038	0,025	64	Blanco
[EuL <sup>4</sup> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> .2H <sub>2</sub> O	0,036	0,025	75	Blanco
[GdL <sup>4</sup> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> .6H <sub>2</sub> O	0,038	0,025	44	Blanco
[TbL <sup>4</sup> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> .4H <sub>2</sub> O	0,037	0,025	43	Blanco
[DyL <sup>4</sup> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> .2H <sub>2</sub> O	0,037	0,025	48	Blanco
[HoL <sup>4</sup> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> .2H <sub>2</sub> O.3CH <sub>3</sub> CN	0,039	0,025	68	Blanco
[ErL <sup>4</sup> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> .4H <sub>2</sub> O	0,038	0,025	59	Blanco
[TmL <sup>4</sup> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> .5H <sub>2</sub> O	0,038	0,025	70	Blanco
[YbL <sup>4</sup> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> .12H <sub>2</sub> O.CH <sub>3</sub> CN	0,038	0,025	69	Blanco
[LuL <sup>4</sup> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> .2H <sub>2</sub> O.2CH <sub>3</sub> CN	0,031	0,025	85	Blanco
[YL <sup>4</sup> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> .8H <sub>2</sub> O	0,023	0,025	70	Blanco

#### 4.8. Síntesis de los ligandos $[H_4L^5]Cl_4$ y $L^5$

Los ligandos  $[H_4L^5]Cl_4$  y  $L^5$  fueron sintetizados a partir del método descrito en la bibliografía.<sup>137</sup> A una disolución en agitación de 2,6-diformilpiridina (15,00 mmol, 2,02 g) en 700 ml de MeOH seco, se añadió gota a gota durante 8 horas una disolución de 1,5-diamino-3-tiopentano (15,00 mmol, 1,80 g) en 300 ml del mismo disolvente. Tras reducir el volumen a 250 ml, se añadió  $NaBH_4$  (120 mmol, 4,50 g) en pequeñas porciones a temperatura ambiente durante 8 horas. La disolución resultante se concentró a sequedad y el residuo obtenido se disolvió en 200 ml de  $H_2O$ . Después de ajustar el pH a 1 con HCl 6M, filtrar y concentrar, el residuo se disolvió en 200 ml de EtOH. Se ajustó el pH a 13 con NaOH 6 M, se realizó una filtración para eliminar las sales insolubles y se concentró a sequedad la disolución resultante. Sobre el residuo obtenido disuelto en  $H_2O$  (50 ml) se goteó lentamente una disolución de 25 ml de HCl 1M. El precipitado blanco obtenido se aisló por centrifugación y se secó en la línea de vacío, siendo caracterizado como el ligando  $[H_4L^5]Cl_4$ .

El ligando  $L^5$  se obtuvo a partir del ligando  $[H_4L^5]Cl_4$ . Éste último se disolvió en  $H_2O$  y se llevó a pH básico con NaOH, para extraerlo posteriormente con  $H_2O/CHCl_3$ . La fase orgánica se secó con  $Na_2SO_4$  anhidro, se filtró y se concentró a vacío. El aceite marrón resultante se caracterizó como el ligando  $L^5$ .



**[H<sub>4</sub>L<sup>5</sup>]Cl<sub>4</sub>**: Rdto: 61%. Análisis elemental C<sub>22</sub>H<sub>38</sub>N<sub>6</sub>S<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O, (%) experimental (teórico): %C: 38,9 (38,7); %N: 12,4 (12,3); %H: 7,0 (7,0); %S: 9,9 (9,4). Espectro de IR (KBr, cm<sup>-1</sup>): 1599, 1445 [ν(C=N)<sub>py</sub> and ν(C=C)]. Espectro de masas FAB<sup>+</sup> (*m/z*): 447 [L<sup>5</sup>+H]<sup>+</sup>.

**L<sup>5</sup>**: Rdto: 49%. Análisis elemental C<sub>22</sub>H<sub>34</sub>N<sub>6</sub>S<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O, (%) experimental (teórico): %C: 51,4 (51,0); %N: 16,2 (16,2); %H: 8,0 (8,1); %S: 12,0 (12,3). Espectro de IR (KBr, cm<sup>-1</sup>): 1598, 1440 [ν(C=N)<sub>py</sub> and ν(C=C)]. Espectro de masas FAB<sup>+</sup> (*m/z*): 447 [L<sup>5</sup>+H]<sup>+</sup>.

#### 4.8.1. Síntesis de los complejos de L<sup>5</sup>

##### 4.8.1.1. Nitrato y perclorato-complejos

A una disolución del macrociclo L<sup>5</sup> (0,04 mmol) en etanol (25 ml) se le adicionó lentamente una disolución de la correspondiente sal metálica (0,08 mmol) en el mismo disolvente (5 ml). Se observó al instante la formación de un precipitado que se separó por centrifugación y se secó en la línea de vacío.

● Nitrato y perclorato-complejos.

Complejo	Sal (g)	L <sup>5</sup> (g)	Rdto. (%)	Color
[Co <sub>2</sub> L <sup>5</sup> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> .C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O	0,029	0,017	43	Marrón
[Co <sub>2</sub> L <sup>5</sup> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> .2H <sub>2</sub> O	0,023	0,017	55	Marrón
[Ni <sub>2</sub> L <sup>5</sup> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> .2C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O	0,029	0,017	62	Blanco
[Ni <sub>2</sub> L <sup>5</sup> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> .H <sub>2</sub> O	0,023	0,017	68	Blanco
[Cu <sub>2</sub> L <sup>5</sup> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>4</sub>	0,029	0,017	71	Azul
[Cu <sub>2</sub> L <sup>5</sup> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> .2H <sub>2</sub> O	0,019	0,017	76	Azul
[Zn <sub>2</sub> L <sup>5</sup> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> .2C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O	0,023	0,017	58	Blanco

##### 4.8.1.2. Tetrafluoroborato-complejos

A una disolución del macrociclo L<sup>5</sup> (0,04 mmol) en nitrometano seco (25 ml) se le adicionó lentamente una disolución de la correspondiente sal metálica (0,08 mmol) en el mismo disolvente (5 ml). La disolución resultante se dejó durante toda una noche en agitación en atmósfera de N<sub>2</sub> calentándose suavemente. En el caso de los complejos de Co(II) y Cu(II) fue necesario concentrar a sequedad la disolución resultante para obtener un aceite que, tras ser secado en la línea de vacío, permitió aislar los complejos en forma de sólidos cristalinos pulverulentos. En el caso del complejo de Ni(II), se observó al instante la formación de un precipitado que se separó por centrifugación y se secó en la línea de vacío.



## ● Tetrafluoroborato-complejos.

Complejo	Sal (g)	L <sup>5</sup> (g)	Rdto. (%)	Color
[Co <sub>2</sub> L <sup>5</sup> ](BF <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> .8H <sub>2</sub> O	0,027	0,017	68	Rojo
[Ni <sub>2</sub> L <sup>5</sup> ](BF <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O	0,027	0,017	73	Naranja
[Cu <sub>2</sub> L <sup>5</sup> ](BF <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> .4H <sub>2</sub> O	0,018	0,017	72	Azul turquesa

4.8.1.3. Síntesis de compuestos derivados del complejo [Ni<sub>2</sub>L<sup>5</sup>](BF<sub>4</sub>)<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O

El complejo [Ni<sub>2</sub>L<sup>5</sup>](BF<sub>4</sub>)<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O (0,02 mmol) se disolvió en acetonitrilo (25 ml), etanol (25 ml) y agua (25 ml), y el tratamiento de las disoluciones resultantes con una alícuota de éter permitió obtener los correspondientes compuestos en estado sólido que fueron separados por centrifugación y secados en la línea de vacío.

Complejo	Disolvente	[Ni <sub>2</sub> L <sup>5</sup> ](BF <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O (g)	Rdto. (%)	Color
[Ni <sub>2</sub> L <sup>5</sup> (CH <sub>3</sub> CN) <sub>4</sub> ](BF <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> .3H <sub>2</sub> O	CH <sub>3</sub> CN	0,020	56	Malva
[Ni <sub>2</sub> L <sup>5</sup> (μ-OH)(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ](BF <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> .6H <sub>2</sub> O	EtOH	0,020	55	Blanco
[Ni <sub>2</sub> L <sup>5</sup> (H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> ](BF <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> .6H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O	0,020	63	Azul

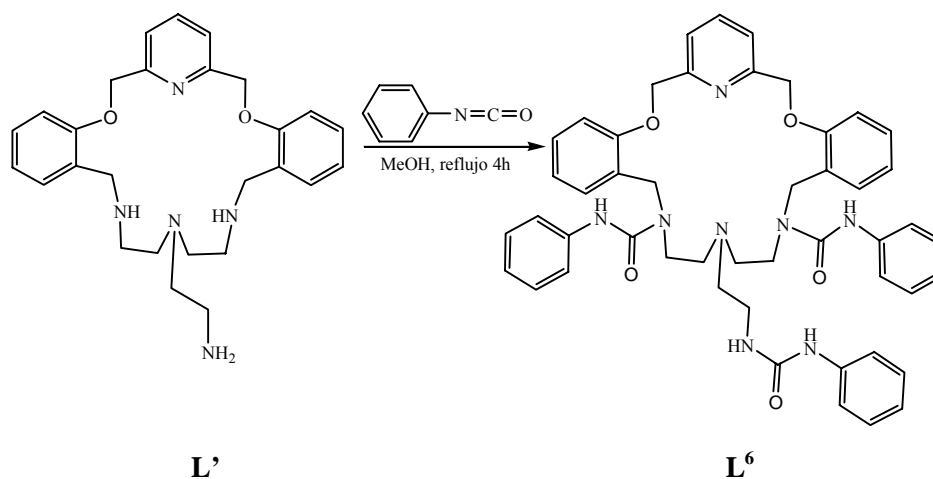
A partir del complejo [Ni<sub>2</sub>L<sup>5</sup>](BF<sub>4</sub>)<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O se obtuvieron los correspondientes derivados halogenados. Para ello se añadió lentamente una disolución del correspondiente haluro de TBA (0,08 mmol) a una disolución del complejo [Ni<sub>2</sub>L<sup>5</sup>](BF<sub>4</sub>)<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O (0,02 mmol) en acetonitrilo. Tras mantener la disolución resultante durante 12 horas en agitación a temperatura ambiente y concentrar hasta un volumen de 5 ml se obtuvo un precipitado que se separó por centrifugación y se secó en la línea de vacío.

Complejo	TBAX (g)	[Ni <sub>2</sub> L <sup>5</sup> ](BF <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O (g)	Rdto. (%)	Color
[Ni <sub>2</sub> L <sup>5</sup> ](F) <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O	0,021	0,020	56	Azul
[Ni <sub>2</sub> L <sup>5</sup> ](Cl) <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O	0,022	0,020	60	Azul
[Ni <sub>2</sub> L <sup>5</sup> ](Br) <sub>4</sub> .6H <sub>2</sub> O	0,025	0,020	64	Azul
[Ni <sub>2</sub> L <sup>5</sup> ](I) <sub>4</sub> .3H <sub>2</sub> O	0,029	0,020	59	Verde

\*TBAX = Haluro de tetrabutilamonio (X = F<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, I<sup>-</sup>).

#### 4.9. Síntesis del ligando L<sup>6</sup>

A una disolución en caliente del ligando L<sup>'151</sup> (1 mmol, 0,46 g) en etanol absoluto (75 ml) se le añadió lentamente una disolución de fenilisocianato (0,48 g, 4,00 mmol) en el mismo disolvente (25 ml). La disolución adquirió una coloración amarillo pálido y se mantuvo a reflujo durante 4 horas. Al no formarse precipitado alguno, se filtró por gravedad para eliminar cualquier impureza, se concentró en el rotavapor hasta sequedad y se disolvió en agua, extrayéndose tres veces con cloroformo (alícuotas de 25 ml). La fase orgánica se secó con sulfato de sodio anhidro, y se concentró en el rotavapor secándose a vacío el aceite resultante de color amarillo que fue caracterizada como el ligando L<sup>6</sup>.



**L<sup>6</sup>**: Rdto: 69,3%. Análisis elemental C<sub>48</sub>H<sub>50</sub>N<sub>8</sub>O<sub>5</sub>·0,5H<sub>2</sub>O, (%) experimental (teórico): %C: 69,3 (69,6); %N: 12,9 (13,5); %H: 6,0 (6,1). Espectro IR (KBr, cm<sup>-1</sup>): 1597, 1444 [ $\nu(\text{C}=\text{N})_{\text{py}}$  and  $\nu(\text{C}=\text{C})$ ], 1639 [ $\nu(\text{C}=\text{O})$ ], 3060 [ $\nu(\text{NH})$ ]. Espectro de masas FAB<sup>+</sup> ( $m/z$ ): 819 [L<sup>6</sup>+H]<sup>+</sup>.

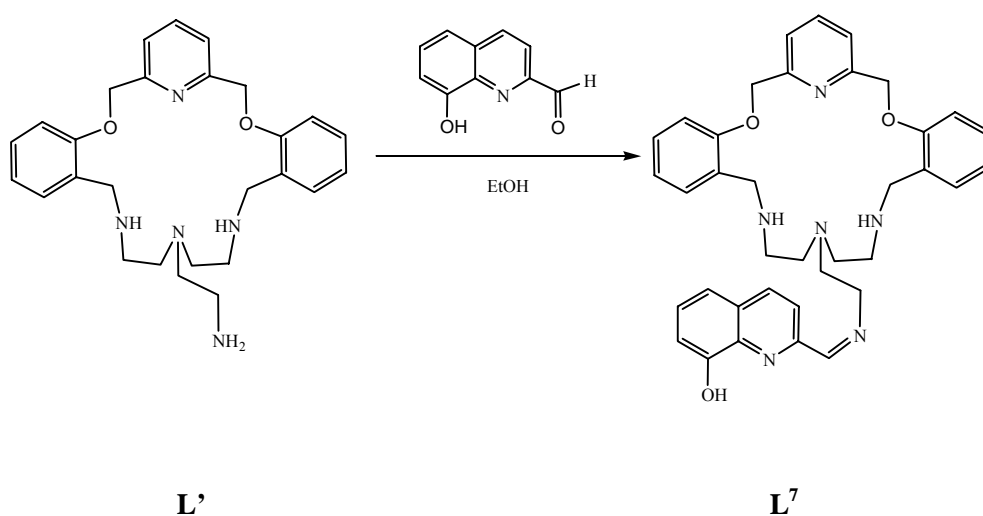
#### 4.9.1. Síntesis de los complejos de L<sup>6</sup>

A una disolución del macrociclo L<sup>6</sup> (0,04 mmol) en EtOH (25 ml) se le adicionó lentamente una disolución de la correspondiente sal metálica (0,04 mmol) en el mismo disolvente (5 ml). La mezcla se reflujo durante 4 horas y tras dejar enfriar a temperatura ambiente, no se observó la formación de ningún precipitado inicial, por lo que la disolución se concentró en el rotavapor hasta obtener un volumen aproximado de 5 ml, se trató con éter etílico y se agitó hasta su transformación en un compuesto pulverulento. El producto se separó por centrifugación y se secó en la línea de vacío.

Complejo	Sal (g)	L <sup>6</sup> (g)	Rdto. (%)	Color
[Co <sub>2</sub> L <sup>6</sup> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> .4C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O	0,014	0,032	45	Rosa
[Co <sub>2</sub> L <sup>6</sup> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> .3H <sub>2</sub> O	0,012	0,032	67	Rosa
[NiL <sup>6</sup> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	0,015	0,032	55	Blanco
[NiL <sup>6</sup> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O	0,012	0,032	66	Blanco
[CuL <sup>6</sup> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> .5H <sub>2</sub> O	0,015	0,032	52	Verde
[CuL <sup>6</sup> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .3H <sub>2</sub> O	0,010	0,032	43	Verde
[ZnL <sup>6</sup> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0,012	0,032	61	Amarillo

#### 4.10. Síntesis del ligando L<sup>7</sup>

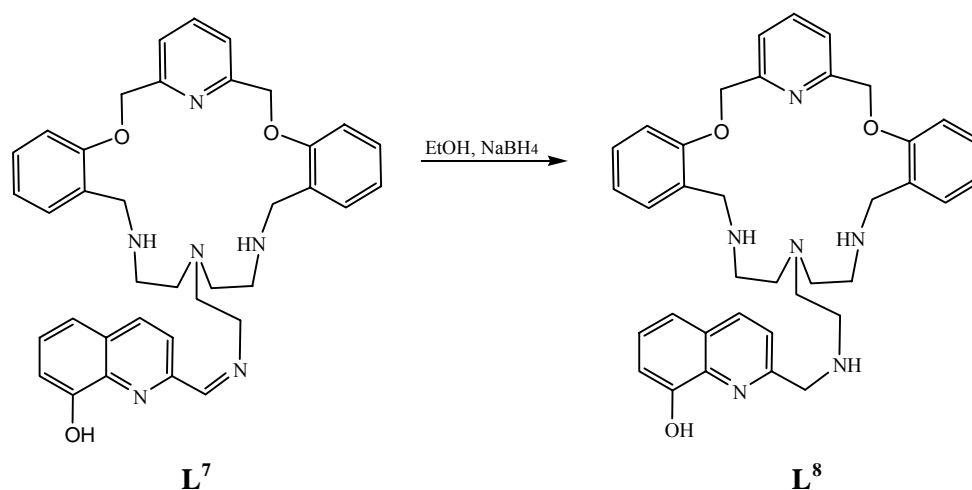
A una disolución en caliente del ligando L<sup>151</sup> (0,40 mmol, 0,18 g) en 70 ml de etanol absoluto se le añadió gota a gota una disolución de 8-hidroxiquinolina-2-carboxialdehído (0,40 mmol, 0,07 g) en el mismo disolvente (25 ml). La disolución adquirió una coloración naranja muy intensa y se mantuvo a reflujo durante 4 horas. Tras enfriar se observó la formación de un precipitado que se filtró a vacío y la disolución resultante se concentró en el rotavapor obteniéndose un aceite de color naranja intenso. El aceite resultante se lavó con acetonitrilo para eliminar el posible exceso de ligando libre y con éter etílico para eliminar el exceso de 8-hidroxiquinolina-2-carboxialdehído. Tras tratar el aceite con éter etílico durante 24 horas se obtuvo un sólido de color naranja que se separó por centrifugación y secó en la línea de vacío, caracterizándose como el ligando L<sup>7</sup>.



**L<sup>7</sup>**: Rdto: 73,3%. Análisis elemental C<sub>37</sub>H<sub>40</sub>N<sub>6</sub>O<sub>3</sub>·2H<sub>2</sub>O, (%) experimental (teórico): %C: 68,5 (68,1); %N: 12,9 (12,8); %H: 6,1 (6,7). Pto. fusión. (°C): 170-175. Espectro IR (KBr, cm<sup>-1</sup>): 3406 [ν(OH)]; 2935 [ν(NH)]; 754 [δ(NH)]; 1452, 1597 [ν(C=C) y ν(C=N)<sub>py</sub>], 1643 [ν(C=N)<sub>imin</sub>]. Espectro de masas FAB<sup>+</sup> (m/z): 617 [L<sup>7</sup>+H]<sup>+</sup>.

#### 4.11. Síntesis del ligando L<sup>8</sup>

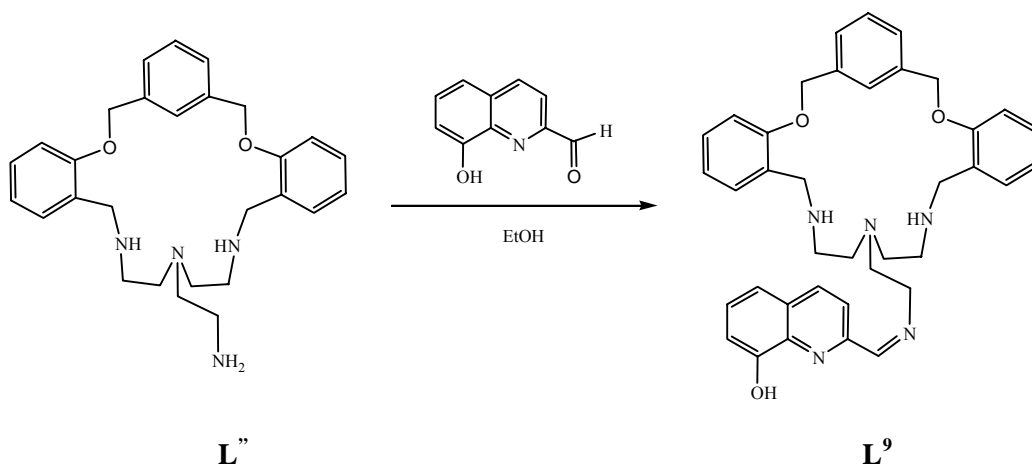
La síntesis del ligando L<sup>8</sup> se llevó a cabo a partir de ligando L<sup>7</sup>. Al ligando L<sup>7</sup> (0,40 mmol, 0,25 g) disuelto en metanol (50 ml), a temperatura ambiente y con agitación, se le añadieron pequeñas porciones de NaBH<sub>4</sub> sólido (1,00 mmol, 0,04 g). La disolución resultante se dejó en agitación durante 4 horas, tras las cuales se concentró en el rotavapor a sequedad y se disolvió en agua, extrayéndose tres veces con cloroformo (alícuotas de 25 ml). La fase orgánica se secó con sulfato de sodio anhidro, se concentró en el rotavapor y se secó a vacío. Por tratamiento del aceite resultante con éter etílico se obtuvo un sólido de color amarillo intenso que se caracterizó como el ligando L<sup>8</sup>.



**L<sup>8</sup>**: Rdto: 45,3%. Análisis elemental C<sub>37</sub>H<sub>42</sub>N<sub>6</sub>O<sub>3</sub>·2H<sub>2</sub>O, (%) experimental (teórico): %C: 66,7 (66,1); %N: 12,2 (12,5); %H: 6,9 (7,1). Pto. fusión. (°C): 175-180. Espectro IR (KBr, cm<sup>-1</sup>): 3400 [ν(OH)]; 2974 [ν(NH)]; 754 [δ(NH)]; 1450, 1597 [ν(C=C) y ν(C=N)<sub>py</sub>]. Espectro de masas FAB<sup>+</sup> (m/z): 619 [L<sup>8</sup>+H]<sup>+</sup>, MALDI-TOF-MS (m/z): 619 [L<sup>8</sup>+H]<sup>+</sup>.

## 4.12. Síntesis del ligando L<sup>9</sup>

A una disolución a reflujo del ligando L<sup>8</sup> (0,20 mmol, 0,09 g) en 75 ml de etanol absoluto se le añadió gota a gota una disolución de 8-hidroxiquinolina-2-carboxialdehído (0,20 mmol, 0,03 g) en el mismo disolvente (25 ml). La disolución adquirió una coloración naranja muy intensa y se dejó refluír durante 4 horas. Tras enfriar se observó la formación de un precipitado que se filtró a vacío y la disolución resultante se concentró en el rotavapor obteniéndose un aceite de color naranja intenso. El aceite resultante se lavó con acetonitrilo para eliminar el posible exceso de ligando libre y con éter etílico para eliminar el exceso de 8-hidroxiquinolina-2-carboxialdehído. Tras tratar el aceite con éter etílico durante 24 horas se obtuvo un sólido de color naranja que se caracterizó como el ligando L<sup>9</sup>.



**L<sup>9</sup>:** Rdto: 62,3%. Análisis elemental C<sub>38</sub>H<sub>41</sub>N<sub>5</sub>O<sub>3</sub>·3H<sub>2</sub>O, (%) experimental (teórico): %C: 68,2 (68,2); %N: 10,1 (10,4); %H: 6,6 (7,0). Pto. fusión. (°C): 165-170. Espectro IR (KBr, cm<sup>-1</sup>): 3423 [ν(OH)]; 2926 [ν(NH)]; 754 [δ(NH)]; 1452, 1601 [ν(C=C) y ν(C=N)<sub>py</sub>], 1641 [ν(C=N)]. Espectro de masas FAB<sup>+</sup> (m/z): 616 [L<sup>9</sup>+H]<sup>+</sup>, MALDI-TOF-MS (m/z): 616 [L<sup>9</sup>+H]<sup>+</sup>.



#### 4.14. Síntesis de los complejos con los ligandos imínicos L<sup>7</sup> y L<sup>9</sup>

A una disolución de los macrociclos L<sup>7</sup> y L<sup>9</sup> (0,02 mmol) en EtOH (15 ml) se le adicionó gota a gota, respectivamente, una disolución de tricloruro de aluminio (0,02 mmol) en el mismo disolvente (5 ml). La mezcla se refluó durante 4 horas y tras dejar enfriar a temperatura ambiente no se observó la formación de ningún precipitado inicial, por lo que la disolución se concentró en el rotavapor hasta obtener un volumen aproximado de 5 ml, se trató con éter etílico y se agitó hasta su transformación en un compuesto pulverulento. El producto obtenido se separó por centrifugación y se secó en la línea de vacío.

Complejo	Sal (g)	L <sup>7</sup> y L <sup>9</sup> (g)	Rdto. (%)	Color
[AIL <sup>7</sup> ](Cl) <sub>3</sub> .5H <sub>2</sub> O	0,005	0,012	55	Amarillo
[AIL <sup>9</sup> ](Cl) <sub>3</sub> .6H <sub>2</sub> O	0,005	0,012	59	Amarillo

#### 4.15. Síntesis de los complejos con los ligandos amínicos L<sup>8</sup> y L<sup>10</sup>

A una disolución de los macrociclos L<sup>8</sup> y L<sup>10</sup> (0,02 mmol) en EtOH (15 ml) se le adicionó gota a gota, respectivamente, una disolución de la correspondiente sal metálica (0,02 mmol) en el mismo disolvente (5 ml). La mezcla se refluó durante 4 horas y tras dejar enfriar a temperatura ambiente, no se observó la formación de ningún precipitado inicial, por lo que la disolución se concentró en el rotavapor hasta obtener un volumen aproximado de 5 ml, se trató con éter etílico y se agitó hasta su transformación en un compuesto pulverulento. El producto obtenido se separó por centrifugación y se secó en la línea de vacío.



<b>Complejo</b>	<b>Sal (g)</b>	<b>L<sup>8</sup> y L<sup>10</sup> (g)</b>	<b>Rdto. (%)</b>	<b>Color</b>
[AlL <sup>8</sup> ](Cl) <sub>3</sub> .2H <sub>2</sub> O	0,005	0,012	62	Amarillo
[AlL <sup>10</sup> ](Cl) <sub>3</sub> .5H <sub>2</sub> O	0,005	0,012	53	Amarillo
[CrL <sup>8</sup> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> .6H <sub>2</sub> O	0,007	0,012	55	Amarillo
[CrL <sup>10</sup> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> .2H <sub>2</sub> O	0,007	0,012	50	Amarillo
[Cu <sub>2</sub> L <sup>8</sup> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> .3C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O	0,005	0,012	64	Verde
[Cu <sub>2</sub> L <sup>10</sup> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> .3H <sub>2</sub> O	0,005	0,012	42	Verde
[ZnL <sup>8</sup> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	0,006	0,012	59	Amarillo
[ZnL <sup>10</sup> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .3H <sub>2</sub> O	0,006	0,012	68	Amarillo
[CdL <sup>8</sup> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> .2C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O	0,008	0,012	71	Marrón
[CdL <sup>10</sup> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .3H <sub>2</sub> O	0,008	0,012	58	Marrón

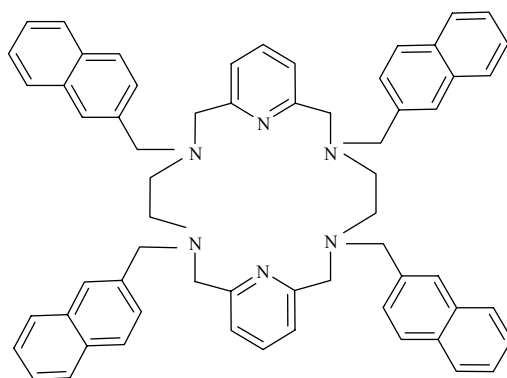
## *Experimental*

---

### *III. DISCUSIÓN DE RESULTADOS*



## 5.1. Ligando L<sup>1</sup>

L<sup>1</sup>

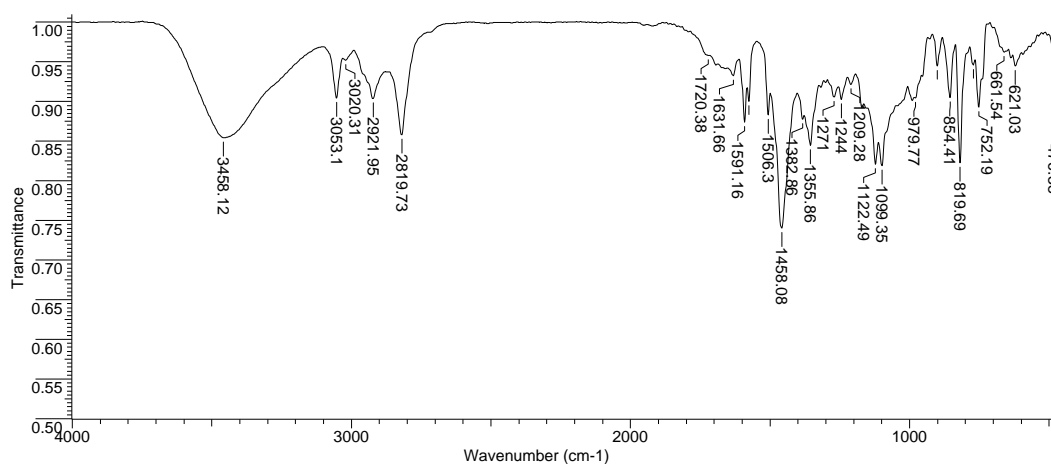
### 5.1.1. Síntesis del ligando

A partir del ligando L se llevó a cabo una reacción de alquilación de los grupos amina secundarios, utilizando para ello como agente alquilante el derivado halogenado 2-bromometilnaftaleno. El disolvente empleado fue acetonitrilo y se usó Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> como medio básico. En estas condiciones se obtuvo un sólido blanco que se caracterizó como el ligando macrocíclico con *pendant-arms* L<sup>1</sup>, con un rendimiento del 58,2 %.

El ligando fue caracterizado por análisis elemental, espectroscopia IR, espectrometría de masas FAB de ion positivo y RMN de <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C, DEPT, COSY y HMQC. Los datos analíticos son concordantes con la formulación L<sup>1</sup>.4H<sub>2</sub>O.

En el espectro IR del ligando L<sup>1</sup> (**espectro 5.5.1**) no se observa la presencia de las bandas características de amina secundaria en la zona de 3300-3400 cm<sup>-1</sup>; esto pone de manifiesto la alquilación de todos los grupos amina, aunque sí se observa en esta zona una banda ancha centrada a 3433 cm<sup>-1</sup> correspondiente a la vibración de tensión ν(OH) de las moléculas de agua.

Ligandos L<sup>1</sup>



**Espectro 5.1.1.** Espectro IR del ligando L<sup>1</sup>.

La incorporación de los brazos colgantes metilnaftaleno se refleja por la presencia de bandas características de los compuestos aromáticos polinucleares, resultantes de la flexión de enlace C-H fuera del plano. Estas bandas están correlacionadas con el número de átomos de hidrógeno adyacentes en los anillos. Muchos naftalenos  $\beta$ -sustituidos presentan tres bandas debidas a movimientos fuera del plano, que corresponden a un átomo de hidrógeno aislado y dos átomos de hidrógeno adyacentes presentes en un anillo y a cuatro átomos de hidrógeno adyacentes del otro anillo.<sup>152</sup>

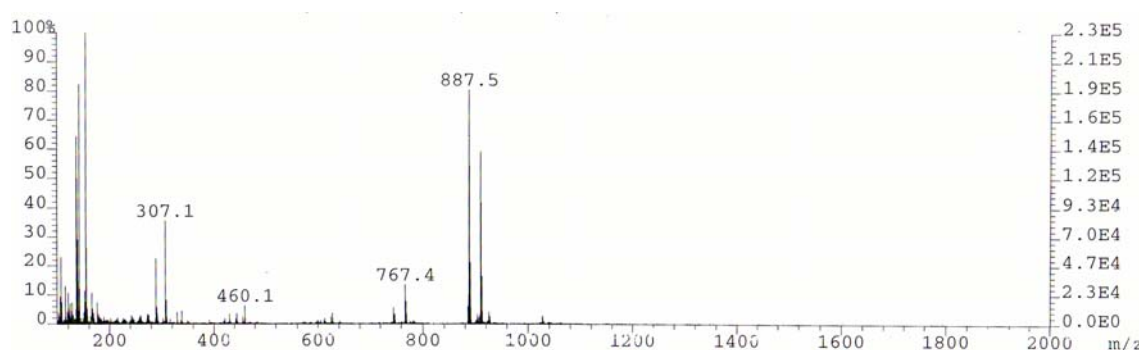
IR (cm <sup>-1</sup> )	
<b>Vibraciones de flexión C-H fuera del plano de los naftalenos <math>\beta</math>-sustituidos</b>	
Hidrógeno aislado	862-835 cm <sup>-1</sup>
2 Hidrógenos adyacentes	835-805 cm <sup>-1</sup>
4 Hidrógenos adyacentes	760-735 cm <sup>-1</sup>

En el espectro del ligando L<sup>1</sup> estas bandas debidas a la incorporación de los grupos *pendant-arms* metilnaftaleno aparecen a 747 cm<sup>-1</sup>, 818 cm<sup>-1</sup> y 858 cm<sup>-1</sup>.

<sup>152</sup> *Spectrometric Identification of Organic Compounds*. Seventh Edition. Silverstein, Blaster and Morrill. Ed. Wiley, (2005).

En el espectro se observan también las bandas correspondientes a los dos modos de vibración de la piridina a  $1590\text{ cm}^{-1}$  y  $1456\text{ cm}^{-1}$ .<sup>153</sup>

El espectro de masas FAB<sup>+</sup> (**espectro 5.1.2**) confirma la presencia de los cuatro grupos *pendant-arms* incorporados en el esqueleto del ligando ya que muestra un pico con valor de  $m/z$  de 887 correspondiente al macrociclo protonado  $[L^1+H]^+$ .



**Espectro 5.1.2.** Espectro de masas FAB<sup>+</sup> de L<sup>1</sup>.

Los espectros de RMN de <sup>1</sup>H (**espectro 5.1.3**) y <sup>13</sup>C, realizados en CDCl<sub>3</sub>, confirman la integridad del ligando L<sup>1</sup> en disolución. Para la asignación de las señales de los protones se registraron los espectros homonuclear <sup>1</sup>H (COSY) y heteronuclear <sup>1</sup>H/<sup>13</sup>C (HSQC). A campo bajo, se observan en el espectro las señales asignables a los protones piridínicos pero no se aprecian con claridad como un triplete y un doblete debido a que coinciden en esa región con las señales de los protones de naftaleno. Las señales de los protones H<sub>4</sub>, H<sub>5</sub> y H<sub>6</sub> aparecen como singletes a 3,6; 2,8 y 3,8 ppm, respectivamente (**tabla 5.1.1**).

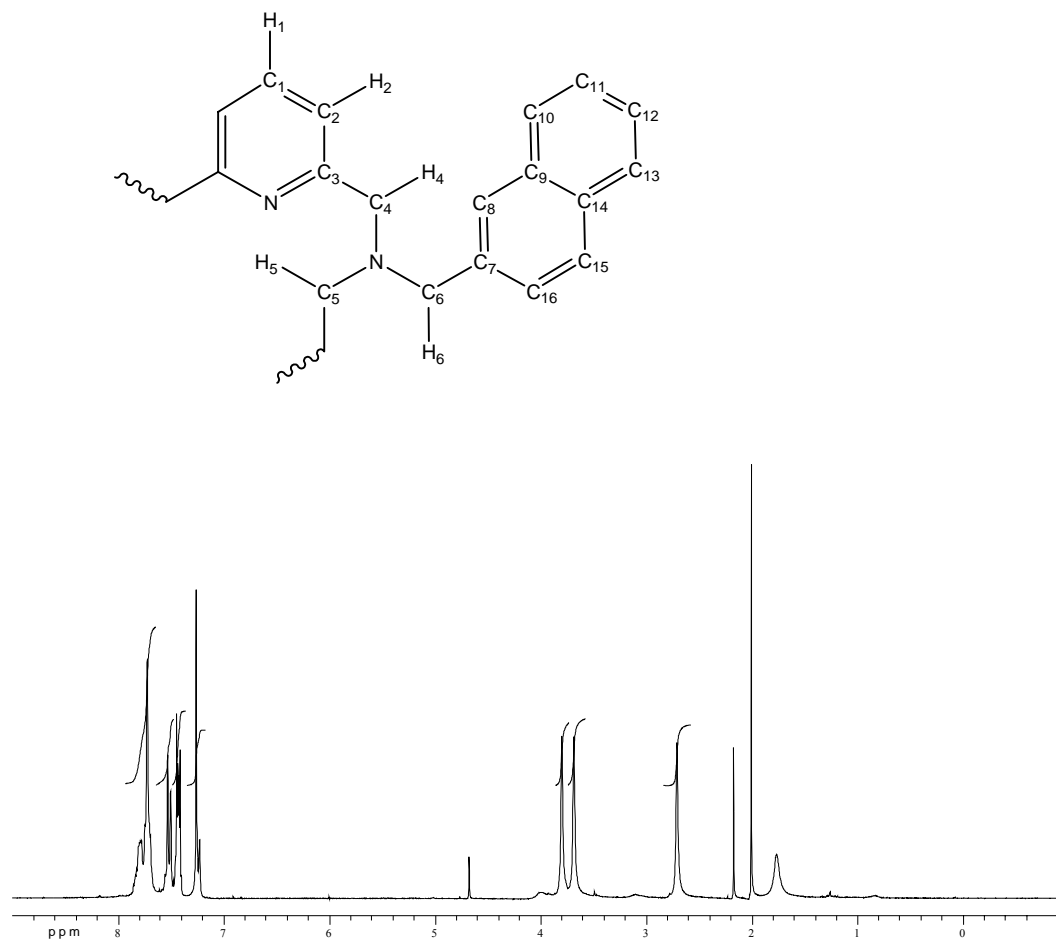
<sup>153</sup> N. S. Gill, R. H. Nuttall, D. E. Scaife, D. W. Sharp, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 18, (1961), 79.

## Discusión de resultados

### Ligandos $L^1$

**Tabla 5.1.1.** Datos de RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  del ligando  $L^1$  en  $\text{CDCl}_3$ .

$^1\text{H}$		$^{13}\text{C}$	
Asignación	$\delta$ (ppm)	Asignación	$\delta$ (ppm)
$\text{H}_{1,2}, \text{H}_{8-16}$	7,9-7,2 (m, 34H)	$\text{C}_{1-3}, \text{C}_{7-16}$	159,1-120,6
$\text{H}_4$	3,6 (s, 8H)	$\text{C}_4$	51,6
$\text{H}_5$	2,8 (s, 8H)	$\text{C}_5$	34,0
$\text{H}_6$	3,8 (s, 8H)	$\text{C}_6$	60,2



**Espectro 5.1.3.** Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  del ligando  $L^1$  en  $\text{CDCl}_3$ .



### 5.1.2. Estructura cristalina del ligando L<sup>1</sup>

Mediante una recristalización lenta del ligando macrocíclico L<sup>1</sup> en presencia de Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O en acetonitrilo, se obtuvieron cristales adecuados para su estudio por difracción de rayos X de fórmula L<sup>1</sup>[Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]<sub>0,5</sub>Na<sub>1,5</sub>.

Los datos cristalográficos se encuentran recogidos en la **tabla 5.1.2**. La estructura cristalina y las distancias de enlace más importantes se muestran en la **figura 5.1.1**.

En la unidad asimétrica se observa claramente la presencia de una molécula de ligando y de medio anión complejo [Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]<sup>3-</sup>. También se observa la presencia de 1,5 cationes Na<sup>+</sup> en la red que proporcionaría la neutralidad al compuesto.

Debido a que no se observa ninguna interacción entre el complejo [Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]<sup>3-</sup> y la molécula de ligando, ha sido posible determinar la estructura del ligando libre L<sup>1</sup>.

El esqueleto del ligando se dispone de forma aproximadamente plana, siendo el ángulo diedro entre los anillos piridínicos (con rms 0,0199 y 0,0143) de 38,3°. En la celda unidad no se observan interacciones  $\pi,\pi$ -stacking intermoleculares ni intramoleculares entre los anillos aromáticos de la molécula.

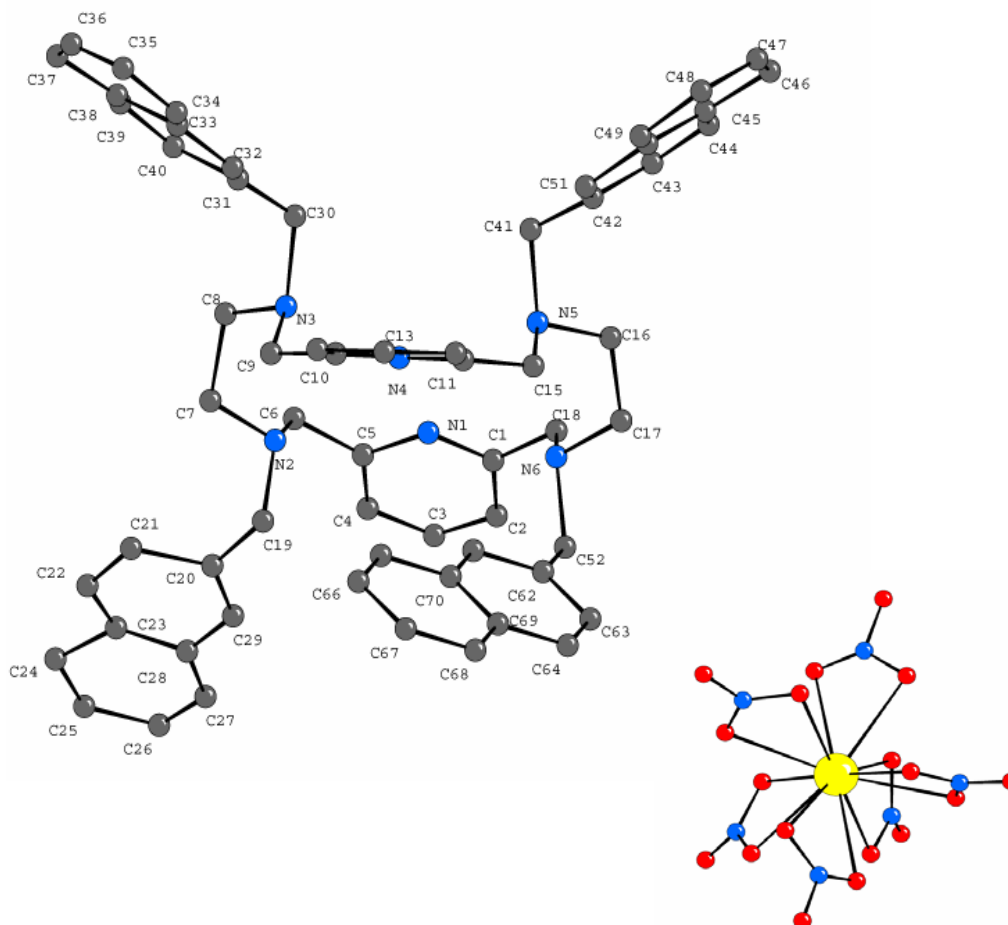
El anión complejo [Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]<sup>3-</sup> presenta el ion Ce(III) rodeado de seis grupos nitrato bidentado, dando lugar a un índice de coordinación 12, relativamente común para este tipo de cationes metálicos que suelen tener índices de coordinación muy elevados.

## Discusión de resultados

### Ligandos L<sup>1</sup>

**Tabla 5.1.2.-** Datos cristalográficos de L<sup>1</sup>[Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]<sub>0,5</sub>Na<sub>1,5</sub>.

Fórmula empírica	C <sub>62</sub> H <sub>58</sub> Ce <sub>0,5</sub> N <sub>9</sub> O <sub>10</sub> Na <sub>1,5</sub>
Peso fórmula	1193,73
Temperatura	120(2) K
Longitud de onda	0,71073 Å
Sistema cristalino	Tetragonal
Grupo espacial	P4(3)2(1)2
Dimensiones de la celdilla unidad	a = 19,210(3) Å
	b = 19,210(3) Å
	c = 33,318(9) Å
Volumen	12296(4) Å <sup>3</sup>
Z	8
Densidad calculada	1.265 g/cm <sup>3</sup>
Coefficiente de absorción	0,446 mm <sup>-1</sup>
F(000)	4860
Dimensiones del cristal	0,39 x 0,27 x 0,23 mm
Intervalo de $\theta$ para la toma de datos	1,22 a 18,85°
Intervalo de los índices de Miller	-11 ≤ h ≤ 12, 0 ≤ k ≤ 17, 0 ≤ l ≤ 30
Reflexiones medidas/ independientes	6428 / 4831 [R(int) = 0,1185]
Método de refinamiento	Mínimos cuadrados de F <sup>2</sup>
Datos/Restricciones/Parámetros	4831 / 1/ 312
Calidad del ajuste de F <sup>2</sup>	1,658
Índice de acuerdo (R) final [I > 2 $\sigma$ (I)]	R <sub>1</sub> = 0,1357, wR <sub>2</sub> = 0,3587
Índice R (todos los datos)	R <sub>1</sub> = 0,1512, wR <sub>2</sub> = 0,3751
Densidad electrónica residual máx./mín.	1,436 / -0,833 eÅ <sup>-3</sup>



**Figura 5.1.1.** Estructura cristalina del ligando L<sup>1</sup> y del anión complejo [Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]<sup>3-</sup>.

Distancias de enlace (Å):

N(1)-C(1) 2,50(14), N(1)-C(5) 1,05(12), N(2)-C(7) 1,89(15), N(2)-C(19) 1,66(8), N(2)-C(6) 1,81(6), N(3)-C(9) 1,29(8), N(3)-C(8) 1,73(18), N(3)-C(30) 2,03(7), N(4)-C(10) 1,64(8), N(4)-C(11) 1,47(8), N(5)-C(15) 0,99(7), N(5)-C(16) 1,76(10), N(5)-C(41) 1,17(8), N(6)-C(18) 1,26(13), N(6)-C(17) 1,52(6), N(6)-C(52) 1,40(9), C(1)-C(2) 1,2(2), C(1)-C(18) 1,75(14), C(2)-C(3) 2,3(2), C(3)-C(4) 1,23(6), C(4)-C(5) 1,20(8), C(5)-C(6) 1,91(10), C(7)-C(8) 3,1(2), C(9)-C(10) 1,44(6), C(10)-C(14) 1,35(5), C(11)-C(15) 1,65(4), C(11)-C(12) 1,61(5), C(12)-C(13) 1,20(9), C(13)-C(14) 1,69(12), C(16)-C(17) 1,14(10), C(19)-C(20) 1,37(7), C(20)-C(29) 1,43(6), C(20)-C(21) 1,61(6), C(21)-C(22) 2,06(11), C(22)-C(23) 1,84(15), C(23)-C(28) 1,19(12), C(23)-C(24) 1,64(15), C(24)-C(25) 0,8(4), C(25)-C(26) 2,6(4), C(26)-C(27) 0,98(13), C(27)-C(28) 1,56(6), C(28)-C(29) 1,06(7), C(30)-C(31) 1,38(12), C(31)-C(32) 2,0(2), C(31)-C(40) 2,04(17), C(32)-C(33) 2,07(18), C(33)-C(38) 1,55(17), C(33)-C(34) 2,28(11), C(34)-C(35) 1,87(7), C(35)-C(36) 1,21(8), C(36)-C(37) 1,77(6), C(37)-C(38) 0,97(14), C(38)-C(39) 2,0(2), C(39)-C(40) 1,43(19), C(41)-C(42) 1,52(10), C(42)-C(43) 1,46(9), C(42)-C(51) 1,71(11), C(43)-C(44) 1,12(12), C(44)-C(45) 1,85(12), C(45)-C(50) 2,1(3), C(45)-C(46) 1,07(6), C(46)-C(47) 2,02(7), C(47)-C(48) 1,83(8), C(48)-C(49) 1,09(12), C(49)-C(50) 1,3(3), C(50)-C(51) 1,2(2), C(52)-C(62) 1,50(2), C(61)-C(62) 1,3900, C(61)-C(70) 1,3900, C(62)-C(63) 1,3900, C(63)-C(64) 1,3900, C(64)-C(69) 1,3900, C(69)-C(70) 1,3900, C(69)-C(68) 1,3900, C(70)-C(65) 1,3900, C(65)-C(66) 1,3900, C(66)-C(67) 1,3900, C(67)-C(68) 1,3900.

### 5.1.3. Síntesis de los complejos de L<sup>1</sup>

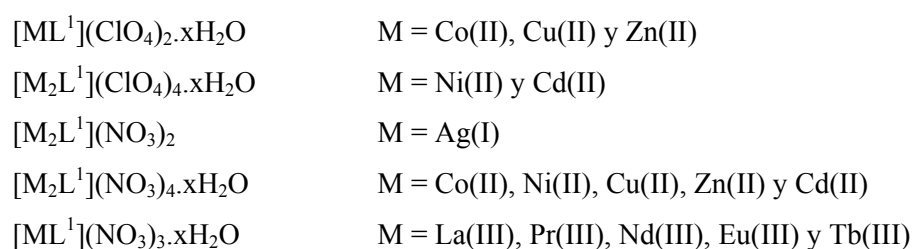
A partir del ligando L<sup>1</sup>, se llevó a cabo un estudio de su capacidad de coordinación hacia determinados iones metálicos, utilizando para ello sales de iones de metales de transición, post-transición y lantánidos.

La síntesis de los complejos se llevó a cabo en acetonitrilo y en una relación molar 1:1 metal:ligando.

Debido a que los complejos de los metales de transición y post-transición eran solubles en acetonitrilo, fue necesario la precipitación con éter etílico y la posterior centrifugación para aislar los complejos metálicos después de secarlos en la línea de vacío.

Sin embargo, en la preparación de los complejos de los lantánidos ya se observó la formación de un precipitado inicial al adicionar la sal metálica. Tras calentar suavemente con agitación durante cuatro horas, se eliminó parcialmente el disolvente por concentración a vacío y se separaron los productos obtenidos por centrifugación.

El estudio de los resultados obtenidos por todas las técnicas de caracterización utilizadas, permite proponer las siguientes fórmulas generales:



Los complejos fueron caracterizados por análisis elemental (C, N, H), espectroscopia IR, espectrometría de masas, conductividad molar, espectroscopia UV-Vis (Co(II), Ni(II), Cu(II)), RMN de <sup>1</sup>H (Zn(II) y La(III)) y difracción de Rayos X del complejo de Ag(I).

Los datos analíticos, recogidos en la **tabla 5.1.3**, son consistentes con las fórmulas indicadas anteriormente.

**Tabla 5.1.3.** Datos del análisis elemental (C, N, H) y de conductividad molar de los complejos metálicos de L<sup>1</sup>.

Complejo	Datos analíticos (teóricos)			Conductividad	
	%C	%N	%H	$\Lambda_M^a$	electrolito
[CoL <sup>1</sup> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·11H <sub>2</sub> O	55,4 (55,4)	6,3 (6,2)	5,1 (5,9)	271	2:1
[Co <sub>2</sub> L <sup>1</sup> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ·8H <sub>2</sub> O	53,1 (53,3)	9,8 (10,0)	5,4 (5,3)	231	2:1
[Ni <sub>2</sub> L <sup>1</sup> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> ·H <sub>2</sub> O	52,0 (52,4)	6,0 (5,9)	4,5 (4,2)	288	2:1
[Ni <sub>2</sub> L <sup>1</sup> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ·4H <sub>2</sub> O	58,8 (58,6)	10,9 (11,0)	4,8 (4,7)	295	2:1
[CuL <sup>1</sup> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·7H <sub>2</sub> O	58,4 (58,3)	6,9 (6,6)	5,3 (5,6)	254	2:1
[Cu <sub>2</sub> L <sup>1</sup> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ·3H <sub>2</sub> O	56,2 (56,5)	10,4 (10,6)	4,4 (4,8)	304	2:1
[ZnL <sup>1</sup> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·8H <sub>2</sub> O	57,6 (57,5)	6,2 (6,6)	6,6 (6,5)	281	2:1
[Zn <sub>2</sub> L <sup>1</sup> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ·3H <sub>2</sub> O	56,5 (56,4)	10,4 (10,6)	4,7 (4,8)	215	2:1
[Cd <sub>2</sub> L <sup>1</sup> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O	46,4 (46,5)	5,2 (5,2)	4,5 (4,2)	222	2:1
[Cd <sub>2</sub> L <sup>1</sup> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ·4H <sub>2</sub> O	51,1 (51,9)	9,2 (9,8)	4,3 (4,6)	219	2:1
[Ag <sub>2</sub> L <sup>1</sup> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	60,9 (60,7)	9,0 (9,1)	4,4 (4,7)	-	-
[LaL <sup>1</sup> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O	56,1 (56,4)	10,0 (9,5)	4,4 (5,3)	158	1:1
[PrL <sup>1</sup> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·7H <sub>2</sub> O	55,8 (55,5)	10,7 (9,4)	4,5 (5,3)	189	1:1
[NdL <sup>1</sup> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·7H <sub>2</sub> O	55,6 (55,4)	9,8 (9,3)	4,3 (5,3)	95	1:1
[EuL <sup>1</sup> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	60,3 (60,8)	9,5 (10,2)	4,7 (5,0)	151	1:1
[TbL <sup>1</sup> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O	55,5 (55,6)	8,4 (8,0)	5,2 (4,7)	110	1:1

<sup>a</sup> $\Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$  en CH<sub>3</sub>CN

#### 5.1.4. Espectroscopia IR

Los espectros IR de todos los complejos fueron realizados en pastillas de KBr. Las vibraciones  $\nu(\text{C}=\text{N})$  y  $\nu(\text{C}=\text{C})$  de los grupos piridina aparecen generalmente desplazadas hacia números de onda mayores lo cual sugiere la coordinación del nitrógeno piridínico a los átomos metálicos.<sup>154</sup>

<sup>154</sup> S. Aime, M. Botta, U. Casetello, S. Tamburini, P. A. Vigato, *Inorg. Chem.*, 34, (1995), 5825.

*Ligandos L<sup>1</sup>*

Las bandas correspondientes a los grupos naftaleno también aparecen ligeramente desplazadas a números de onda mayores. Asimismo, es de destacar la presencia de una banda ancha en torno a 3400 cm<sup>-1</sup> correspondientes a la vibración de tensión  $\nu(\text{OH})$  de las moléculas de agua.

En estos complejos es de gran interés el estudio de las bandas correspondientes a los grupos  $\text{ClO}_4^-$  y  $\text{NO}_3^-$ . En los espectros IR estas bandas varían en función de que el ion nitrato o perclorato esté coordinado o no y en el caso de estar coordinados también varían en función de que actúen como ligandos mono o bidentados.

En lo que se refiere al estudio de las bandas características del grupo  $\text{ClO}_4^-$ , un grupo perclorato iónico de simetría  $T_d$  presenta dos modos IR activos;  $\nu_3$ , atribuible al modo de tensión asimétrico  $\nu(\text{Cl-O})$  en torno a 1100 cm<sup>-1</sup> y  $\nu_4$ , atribuible al modo de vibración de flexión asimétrica que aparece en torno a 630 cm<sup>-1</sup>. Si la coordinación del perclorato se produce a través de uno de los átomos de oxígeno, éste deja de ser equivalente a los otros tres y la simetría disminuye hasta  $C_{3v}$  con lo que se produce un desdoblamiento de las bandas. Si el grupo perclorato actúa como bidentado, la simetría disminuye hasta  $C_{2v}$ , y las frecuencias originales del grupo se desdoblan en tres bandas.<sup>155</sup>

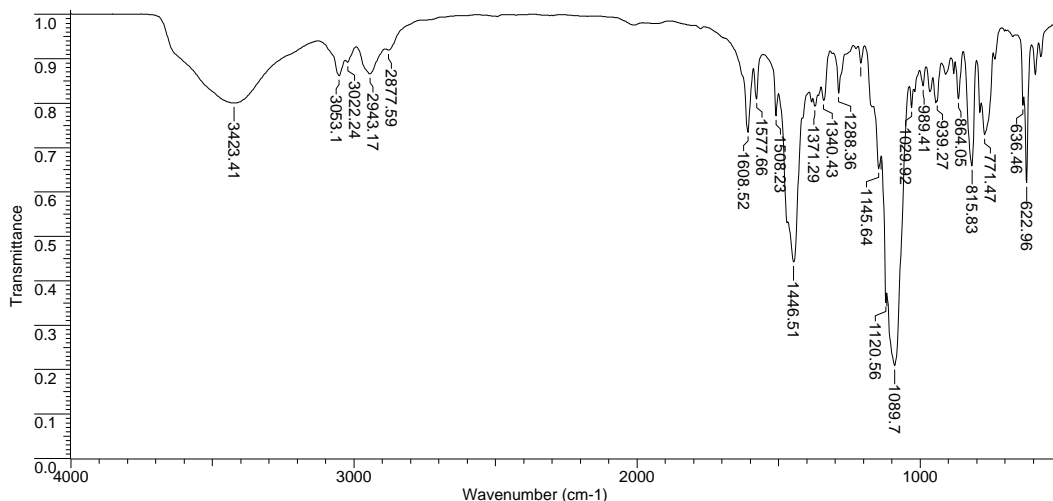
En el espectros IR del complejo  $[\text{CuL}^1](\text{ClO}_4)_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  se observa una banda muy intensa en torno a 1100 cm<sup>-1</sup> sin desdoblamiento, lo cual confirma la existencia de grupos  $\text{ClO}_4^-$  iónicos. En los espectros IR del resto de los perclorato-complejos se observa un desdoblamiento de las bandas que pone de manifiesto la presencia de perclorato coordinado, bien en su forma monodentada o bidentada. No es de descartar que el desdoblamiento de las bandas pueda ser debido a interacciones por enlace de hidrógeno.

---

<sup>155</sup> M. F. Rosenthal, *J. Chem. Educ.*, 50, (1973), 331.

**Tabla 5.1.4.** Datos de espectroscopia IR de los perclorato-complejos de L<sup>1</sup>.

	IR (cm <sup>-1</sup> )		
	$\nu(\text{C-H})_{\text{naft}}$	$\nu(\text{C=C})_{\text{ar}}$ , $\nu(\text{C=N})_{\text{py}}$	$\nu(\text{ClO}_4^-)$
[CoL <sup>1</sup> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·11H <sub>2</sub> O	771, 816, 864	1609, 1446	623, 636, 1089, 1145
[Ni <sub>2</sub> L <sup>1</sup> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> ·H <sub>2</sub> O	770, 817, 863	1609, 1448	624, 1089, 1105, 1119
[CuL <sup>1</sup> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·7H <sub>2</sub> O	771, 823, 864	1610, 1444	623, 1091
[ZnL <sup>1</sup> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·8H <sub>2</sub> O	765, 818, 864	1607, 1442	618, 632, 1126
[Cd <sub>2</sub> L <sup>1</sup> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O	758, 821, 865	1602, 1439	623, 635, 1091, 1121



**Espectro 5.1.4.** Espectro IR del complejo [CoL<sup>1</sup>](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·11H<sub>2</sub>O.

En lo que se refiere a las bandas del grupo NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, su estudio es de gran interés, aunque resulta difícil asignar el tipo de enlace que presenta (monodentado o bidentado) con el metal. Un nitrato iónico, con simetría D<sub>3h</sub>, posee tres modos activos en el IR: a 1390 cm<sup>-1</sup>, 830 cm<sup>-1</sup> y 720 cm<sup>-1</sup>. Con la coordinación del anión la simetría disminuye y las vibraciones de mayor y menor energía se desdoblán en dos componentes, y los cuatro modos de vibración son permitidos en IR. Por ello se pueden observar seis

## Discusión de resultados

### Ligandos $L^1$

vibraciones IR:  $\nu_5$  y  $\nu_3$  a  $710\text{ cm}^{-1}$  y  $740\text{ cm}^{-1}$ ;  $\nu_6$  a  $820\text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_2$  a  $1030\text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_4$  y  $\nu_1$  a  $1300$  y  $1500\text{ cm}^{-1}$ .<sup>156</sup>

Los espectros IR de todos los complejos sintetizados no muestran evidencias de la presencia de grupos nitrato coordinados al ion central, ya que en todos ellos se observa una banda muy intensa a  $1384\text{ cm}^{-1}$ , la cual aparece sin desdoblarse, que pone de manifiesto la presencia en estado sólido de grupos nitrato iónicos.

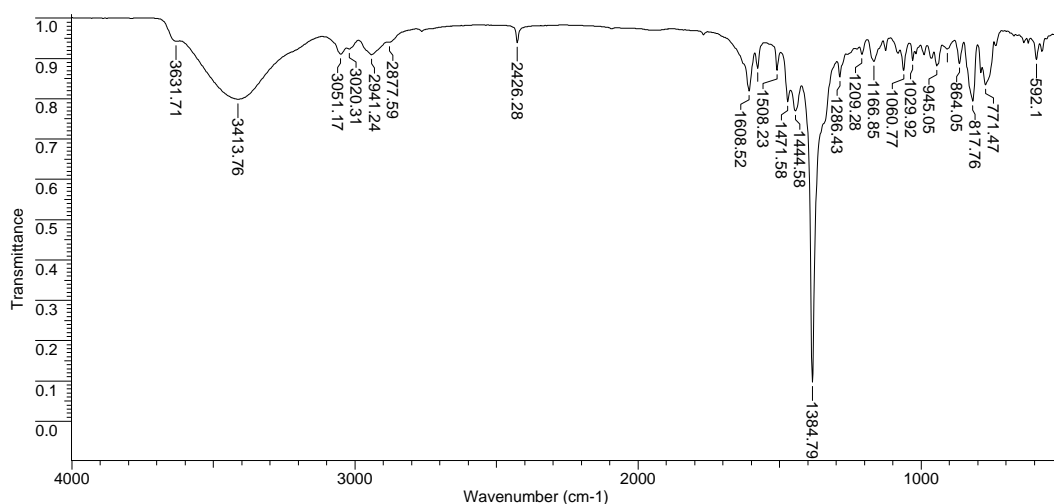
Sin embargo, no es de descartar la presencia de grupos nitrato coordinados al metal, ya que la banda a  $1384\text{ cm}^{-1}$  presenta un hombro en la zona de  $1300\text{ cm}^{-1}$  que puede ser indicativo de la presencia de grupos coordinados. Asimismo, la aparición de la banda a  $1384\text{ cm}^{-1}$  también puede ser debido al desplazamiento de iones nitrato de la esfera de coordinación del metal por el ion bromuro procedente del KBr utilizado en el proceso de sinterización.

**Tabla 5.1.5.** Datos de espectroscopia IR para los nitrato-complejos de  $L^1$ .

	IR ( $\text{cm}^{-1}$ )		
	$\nu(\text{C}=\text{H})_{\text{naft}}$	$\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{ar}}$ , $\nu(\text{C}=\text{N})_{\text{py}}$	$\nu(\text{NO}_3^-)$
$[\text{Co}_2\text{L}^1](\text{NO}_3)_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	771, 816, 864	1608, 1444	816, 1300, 1384
$[\text{Ni}_2\text{L}^1](\text{NO}_3)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	771, 817, 864	1608, 1445	817, 1300, 1384
$[\text{Cu}_2\text{L}^1](\text{NO}_3)_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	772, 824, 865	1610, 1445	824, 1300, 1384
$[\text{Zn}_2\text{L}^1](\text{NO}_3)_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	769, 814, 864	1609, 1441	814, 1300, 1384
$[\text{Cd}_2\text{L}^1](\text{NO}_3)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	778, 822, 863	1602, 1436	822, 1300, 1383
$[\text{Ag}_2\text{L}^1](\text{NO}_3)_2$	757, 819, 858	1598, 1461	819, 1300, 1384
$[\text{LaL}^1](\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	757, 819, 862	1603, 1461	818, 1300, 1384
$[\text{PrL}^1](\text{NO}_3)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	757, 818, 851	1604, 1646	818, 1300, 1384
$[\text{NdL}^1](\text{NO}_3)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	758, 819, 962	1605, 1466	819, 1300, 1384
$[\text{EuL}^1](\text{NO}_3)_3$	753, 814, 851	1591, 1456	814, 1300, 1384
$[\text{TbL}^1](\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	753, 815, 581	1591, 1456	815, 1300, 1384

<sup>156</sup> J. C. G. Bünzli y D. Wessner, *Coord. Chem. Rev.*, 60, (1984) 191.





**Espectro 5.1.5.** Espectro IR del complejo  $[\text{Co}_2\text{L}^1](\text{NO}_3)_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ .

También aparecen las bandas asignadas a las vibraciones de flexión C-H fuera del plano de los naftalenos  $\beta$ -sustituidos y se observa un ligero desplazamiento a frecuencias mayores con respecto al ligando libre.

### 5.1.5. Espectrometría de masas

Los espectros de masas de todos los complejos se realizaron mediante la técnica FAB de ion positivo utilizando como matriz alcohol *m*-nitrobenílico (**tabla 5.1.6**).

En todos los espectros de masas  $\text{FAB}^+$  se observan picos que evidencian la integridad del ligando en los complejos. En la mayor parte de los espectros se observa un pico correspondiente a la especie  $[\text{ML}^1]^+$ .

Se observan picos correspondientes al complejo que ha perdido alguno de los contraiones. En todos los perclorato-complejos aparece el pico correspondiente a la especie  $[\text{ML}^1(\text{ClO}_4)]^+$  tanto en el caso de tratarse de complejos mononucleares como de los dinucleares y el asignable a  $[\text{M}_2\text{L}^1(\text{ClO}_4)_3]^+$  en la mayoría de los complejos dinucleares.

En los nitrato-complejos de Co(II), Zn(II), Cd(II) y Eu(III) aparece el pico correspondiente a  $[\text{ML}^1(\text{NO}_3)]^+$  y el asignable a  $[\text{ML}^1(\text{NO}_3)_2]^+$  en el caso de los complejos mononucleares de La(III) y Nd(III). En los complejos dinucleares de Co(II), Ni(II), Zn(II)

## Discusión de resultados

### Ligandos $L^1$

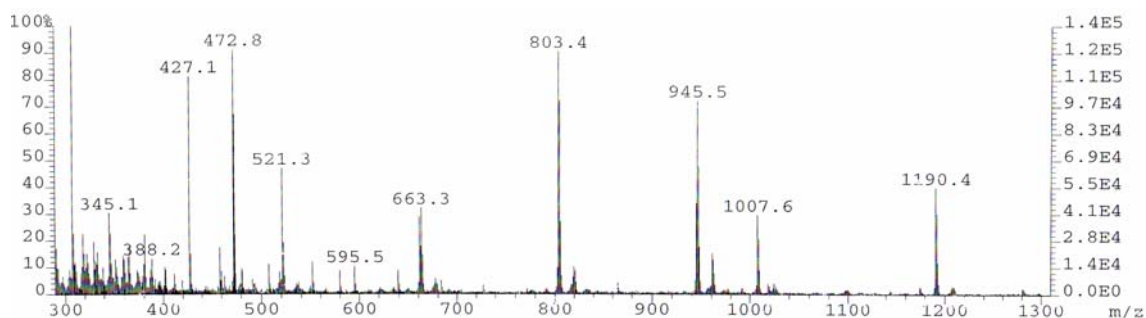
y Ag(I) se observa el asignable a  $[M_2L^1(NO_3)_3]^+$  y a  $[Ag_2L^1(NO_3)_2]^+$ . Para la mayor parte de los complejos dinucleares fue posible hacer la asignación de fragmentos con los dos centros metálicos, lo que apoya la formulación 2:1, ya predicha por los datos analíticos.

Para los complejos de los lantánidos y los complejos mononucleares de Co(II), Cu(II) y Zn(II), no se observan dichos fragmentos lo que podría corroborar la formulación 1:1, ya predicha por los datos analíticos.

**Tabla 5.1.6.** Datos de espectrometría de masas FAB<sup>+</sup> de los complejos metálicos de  $L^1$ .

	Masas (FAB <sup>+</sup> )	
	Picos	Asignación
[Co <sub>2</sub> L <sup>1</sup> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> .11H <sub>2</sub> O	945	[CoL <sup>1</sup> ] <sup>+</sup>
	1044	[CoL <sup>1</sup> (ClO <sub>4</sub> )] <sup>+</sup>
[Co <sub>2</sub> L <sup>1</sup> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> .8H <sub>2</sub> O	945	[CoL <sup>1</sup> ] <sup>+</sup>
	1007	[CoL <sup>1</sup> (NO <sub>3</sub> )] <sup>+</sup>
	1190	[Co <sub>2</sub> L <sup>1</sup> (NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ] <sup>+</sup>
[Ni <sub>2</sub> L <sup>1</sup> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> .H <sub>2</sub> O	946	[NiL <sup>1</sup> ] <sup>+</sup>
	1043	[NiL <sup>1</sup> (ClO <sub>4</sub> )] <sup>+</sup>
	1301	[Ni <sub>2</sub> L <sup>1</sup> (ClO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ] <sup>+</sup>
[Ni <sub>2</sub> L <sup>1</sup> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> .4H <sub>2</sub> O	944	[NiL <sup>1</sup> ] <sup>+</sup>
	1190	[Ni <sub>2</sub> L <sup>1</sup> (NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ] <sup>+</sup>
[CuL <sup>1</sup> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> .7H <sub>2</sub> O	949	[CuL <sup>1</sup> ] <sup>+</sup>
	1050	[CuL <sup>1</sup> (ClO <sub>4</sub> )] <sup>+</sup>
[Cu <sub>2</sub> L <sup>1</sup> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> .3H <sub>2</sub> O	949	[CuL <sup>1</sup> ] <sup>+</sup>
[ZnL <sup>1</sup> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> .8H <sub>2</sub> O	949	[ZnL <sup>1</sup> ] <sup>+</sup>
	1051	[ZnL <sup>1</sup> (ClO <sub>4</sub> )] <sup>+</sup>
[Zn <sub>2</sub> L <sup>1</sup> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> .3H <sub>2</sub> O	1151	[ZnL <sup>1</sup> (ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>
	1012	[ZnL <sup>1</sup> (NO <sub>3</sub> )] <sup>+</sup>
[Zn <sub>2</sub> L <sup>1</sup> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> .3H <sub>2</sub> O	1204	[Zn <sub>2</sub> L <sup>1</sup> (NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ] <sup>+</sup>
	[Cd <sub>2</sub> L <sup>1</sup> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> .5H <sub>2</sub> O	1099
1411		[Cd <sub>2</sub> L <sup>1</sup> (ClO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ] <sup>+</sup>
[Cd <sub>2</sub> L <sup>1</sup> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> .4H <sub>2</sub> O	1062	[CdL <sup>1</sup> (NO <sub>3</sub> )] <sup>+</sup>
[Ag <sub>2</sub> L <sup>1</sup> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	995	[AgL <sup>1</sup> ] <sup>+</sup>
	1164	[Ag <sub>2</sub> L <sup>1</sup> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>
[LaL <sup>1</sup> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> .6H <sub>2</sub> O	887	[L <sup>1</sup> +H] <sup>+</sup>
	1149	[LaL <sup>1</sup> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>
[NdL <sup>1</sup> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> .7H <sub>2</sub> O	1154	[NdL <sup>1</sup> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>
[EuL <sup>1</sup> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	887	[L <sup>1</sup> +H] <sup>+</sup>
	1101	[EuL <sup>1</sup> (NO <sub>3</sub> )] <sup>+</sup>

Debido a la baja solubilidad que presentaban los complejos de Pr(III) y Tb(III) no fue posible observar ningún pico en el espectro que se pudiera asignar al ion molecular o a algún fragmento derivado de los mismos.



**Espectro 5.1.6.** Espectro de masas FAB<sup>+</sup> del complejo [Co<sub>2</sub>L<sup>1</sup>](NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>.8H<sub>2</sub>O.

### 5.1.6. Medidas de conductividad

Se determinaron las conductividades molares de los complejos obtenidos utilizando como disolvente acetonitrilo (**tabla 5.1.3**). Tanto para los complejos con anión ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> como para los que tienen como contraión grupos NO<sub>3</sub><sup>-</sup> los resultados obtenidos indican la presencia de grupos iónicos y coordinados, ya que los valores de conductividad se encuentran dentro del rango de electrolitos 1:1, 2:1 ó 3:1 en este mismo disolvente.

### 5.1.7. Estructura cristalina del complejo [Ag<sub>2</sub>L<sup>1</sup>](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

Por recristalización del complejo [Ag<sub>2</sub>L<sup>1</sup>](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> en acetonitrilo, se obtuvieron cristales adecuados para su estudio mediante difracción de rayos X.

Los datos cristalográficos se encuentran recogidos en la **tabla 5.1.7**. La estructura cristalina y las distancias y ángulos de enlace más importantes se muestran en la **figura 5.1.2**.

Se trata de un complejo endomacrocíclico en el que dos átomos metálicos de Ag(I) se encuentran situados en el centro de la cavidad macrocíclica, coordinándose cada uno de ellos a un átomo de N piridínico y a dos átomos de N terciarios contiguos del esqueleto del ligando. La esfera de coordinación se completa con un grupo NO<sub>3</sub><sup>-</sup>

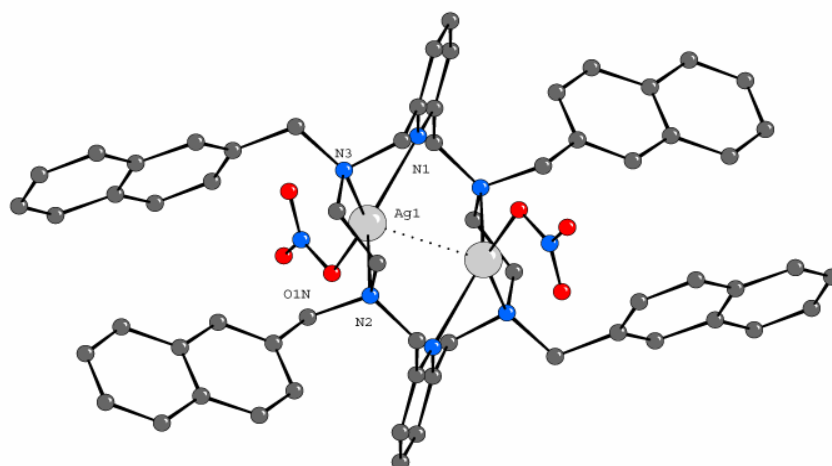
Ligandos  $L^1$

coordinado de forma monodentada al ion metálico (**figura 5.1.2**). Por lo tanto, se puede describir la geometría alrededor del metal como plano cuadrada  $\{AgN_3O\}$ .

Los cuatro grupos *pendant-arms* se encuentran sin coordinar a los átomos metálicos, disponiéndose estos grupos hacia el exterior de la cavidad macrocíclica.

La distancia entre los átomos de Ag(I),  $Ag(1)-Ag(1)_{\#1}$  2,8376 Å, es ligeramente más corta que en la plata metálica,<sup>157</sup> indicando la existencia de una interacción intermetálica resultado de la argentofilia.<sup>158</sup>

Los átomos de nitrógeno proporcionan el enlace más fuerte al átomo de Ag(I) [ $Ag-N_{py}$ , 2,339(3) Å,  $Ag-N_{am}$  2,493(3) and 2,476(3) Å]. La disposición es bastante planar; los grupos piridina se encuentran dispuestos paralelamente entre sí, siendo la distancia entre los planos que contienen a esos anillos de 1,53 Å.



**Figura 5.1.2.** Estructura cristalina del complejo  $[Ag_2L^1](NO_3)_2$ . Distancias de enlace (Å) y ángulos ( $^\circ$ ):

$Ag(1)-N(1)$  2,339(3),  $Ag(1)-O(1N)$  2,354(3),  $Ag(1)-N(3)$  2,476(3),  $Ag(1)-N(2)$  2,493(3),  $Ag(1)-Ag(1)_{\#1}$  2,8376(12),  $N(1)-Ag(1)-O(1N)$  122,26(11),  $N(1)-Ag(1)-N(3)$  74,45(11),  $O(1N)-Ag(1)-N(3)$  148,21(11),  $N(1)-Ag(1)-N(2)$  129,61(11),  $O(1N)-Ag(1)-N(2)$  104,86(11),  $N(3)-Ag(1)-N(2)$  74,27(11),  $N(1)-Ag(1)-Ag(1)_{\#1}$  78,57(8),  $O(1N)-Ag(1)-Ag(1)_{\#1}$  86,14(8),  $N(3)-Ag(1)-Ag(1)_{\#1}$  125,24(8),  $N(2)-Ag(1)-Ag(1)_{\#1}$  88,55(8),  $C(5)-N(1)-C(1)$  118,4(4).

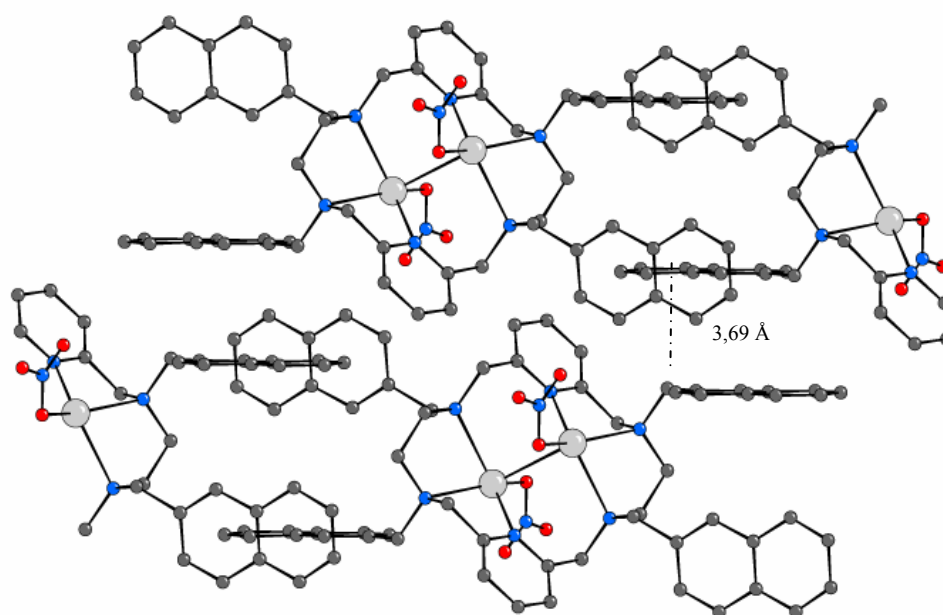
Transformación de simetría empleadas para generar átomos equivalentes: #1 -x+2, -y+1, -z+1.

<sup>157</sup> A. Bondi, *J. Phys. Chem.*, 68, (1964), 441.

<sup>158</sup> X. Zhang, G.-C. Guo, F.-K. Zheng, G.-W. Zhou, J.-G. Mao, Z.-C. Dong, J.-S. Huang, T.C.W. Mak, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 7, (2002), 1344.

El ángulo diedro entre los anillos de piridina y el plano que contiene a los cuatro átomos de nitrógeno alifáticos del ligando es de  $31,97^\circ$ . Los átomos de Ag(I) se encuentran situados a  $0,8478 \text{ \AA}$  por encima y debajo del plano definido por los seis átomos de nitrógeno dadores del ligando (rms  $0,1015$ ) debido a la coordinación de los grupos nitrato.

Existen interacciones intermoleculares  $\pi,\pi$ -stacking entre los grupos *pendant* naftaleno de moléculas contiguas, siendo la distancia entre los centroides más próximos de  $3,69 \text{ \AA}$  (**figura 5.1.3**). Los planos conteniendo los anillos de naftaleno están relacionados por una operación de simetría  $-x+2, -y+1, -z$ , situándose paralelos y siendo la distancia entre planos de  $3,5 \text{ \AA}$ .



**Figura 5.1.3.** Interacciones  $\pi,\pi$ -stacking en el complejo  $[Ag_2L^1](NO_3)_2$ .

## Discusión de resultados

### Ligandos L<sup>1</sup>

**Tabla 5.1.7.** Datos cristalográficos del complejo [Ag<sub>2</sub>L<sup>1</sup>](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.

Fórmula empírica	C <sub>62</sub> H <sub>58</sub> Ag <sub>2</sub> N <sub>8</sub> O <sub>6</sub>
Peso fórmula	1226,90
Temperatura	120(2) K
Longitud de onda	0,71073 Å
Sistema cristalino	Triclínico
Grupo espacial	P-1
Dimensiones de la celdilla unidad	a = 9,682(3) Å    α = 109,101(5)° b = 10,281(4) Å    β = 106,489(5)° c = 14,468(5) Å    γ = 94,944(6)°
Volumen	1279,2(8) Å <sup>3</sup>
Z	1
Densidad calculada	1,593 Mg/cm <sup>3</sup>
Coefficiente de absorción	0,830 mm <sup>-1</sup>
F(000)	628
Dimensiones del cristal	0,24 x 0,15 x 0,08 mm <sup>3</sup>
Intervalo de θ para la toma de datos	1,58 a 26,41°
Intervalo de los índices de Miller	-12 ≤ h ≤ 11, -12 ≤ k ≤ 12, 0 ≤ l ≤ 18
Reflexiones medidas/ independientes	11968 / 5168 [R(int) = 0,0507]
Método de refinamiento	Mínimos cuadrados de F <sup>2</sup>
Datos/Restricciones/Parámetros	5168 / 0/ 352
Calidad del ajuste de F <sup>2</sup>	1,005
Índice de acuerdo (R) final [I > 2 σ (I)]	R <sub>1</sub> = 0,0469, wR <sub>2</sub> = 0,1047
Índice R (todos los datos)	R <sub>1</sub> = 0,0747, wR <sub>2</sub> = 0,1126
Densidad electrónica residual máx./mín.	1,359 / -0,771 eÅ <sup>-3</sup>

### 5.1.8. Espectroscopia de RMN

Debido a la baja solubilidad de los complejos obtenidos en los disolventes habituales, la interpretación y asignación de los espectros sólo fue posible realizarla en algunos casos.

Se registraron los espectros de RMN de <sup>1</sup>H en CDCl<sub>3</sub> de los complejos [ZnL<sup>1</sup>](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·8H<sub>2</sub>O (tabla 5.1.8, espectro 5.1.7) y [Zn<sub>2</sub>L<sup>1</sup>](NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>·3H<sub>2</sub>O (tabla 5.1.9; espectro 5.1.8), siendo muy similares entre sí.

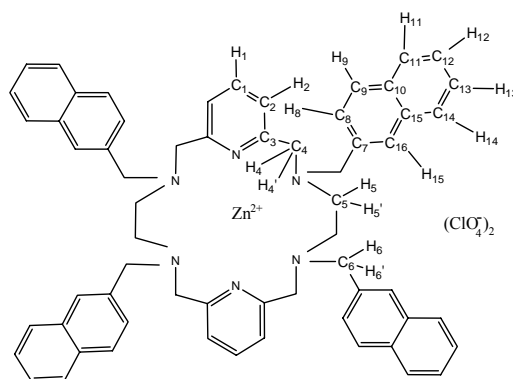
Si se comparan con el espectro de L<sup>1</sup> en CDCl<sub>3</sub>, se pueden apreciar cambios significativos, tanto en la posición de las señales, que en general se desplaza a campo bajo, como en el desdoblamiento de algunas de ellas.

En el espectro de RMN de <sup>1</sup>H del ligando libre, se observan tres señales singlete asignadas a los tres grupos metileno H<sub>4</sub>, H<sub>5</sub> y H<sub>6</sub>, respectivamente, indicando que los protones geminales de los grupos CH<sub>2</sub> son equivalentes entre sí. En los espectros de RMN de <sup>1</sup>H de los complejos de Zn(II) se observa que las señales de los grupos CH<sub>2</sub> aparecen como dos dobletes en cada caso. Ello indica que los protones de cada uno de dichos grupos no son equivalentes y originan sistemas de tipo AB.

En el espectro de RMN de <sup>1</sup>H del complejo [ZnL<sup>1</sup>](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·8H<sub>2</sub>O, la señal correspondiente a los protones H<sub>4</sub> y H<sub>4</sub>' aparece a 4,2 y 3,9 ppm, los protones H<sub>5</sub> y H<sub>5</sub>' aparecen a 2,9 y 2,7 ppm, y a 4,9 y 5,2 ppm se observan los protones H<sub>6</sub> y H<sub>6</sub>'.

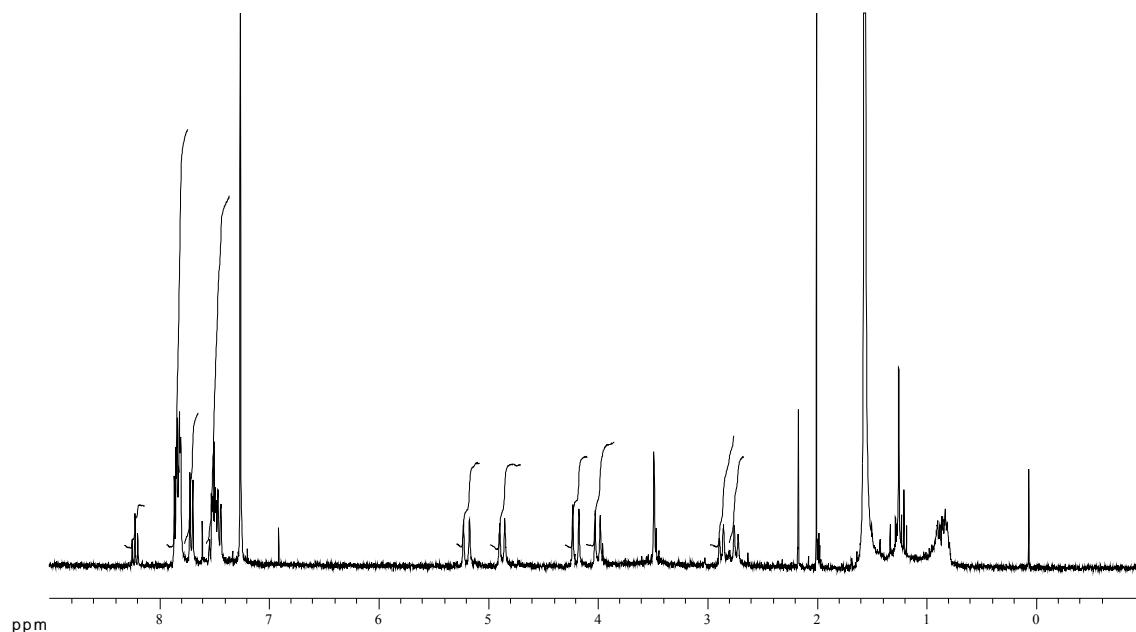
**Tabla 5.1.8.** Datos RMN de <sup>1</sup>H del complejo [ZnL<sup>1</sup>](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·8H<sub>2</sub>O en CDCl<sub>3</sub>.

<sup>1</sup> H	
Asignación	δ (ppm)
H <sub>1</sub>	8,2 (t, 2H)
H <sub>2</sub> , H <sub>8-16</sub>	7,9-7,4 (m, 32H)
H <sub>4</sub> y H <sub>4</sub> '	3,9 (d, 4H) y 3,7 (d, 4H)
H <sub>5</sub> y H <sub>5</sub> '	2,9 (d, 4H) y 2,7 (d, 4H)
H <sub>6</sub> y H <sub>6</sub> '	5,2 (d, 8H)



## Discusión de resultados

### Ligandos $L^1$

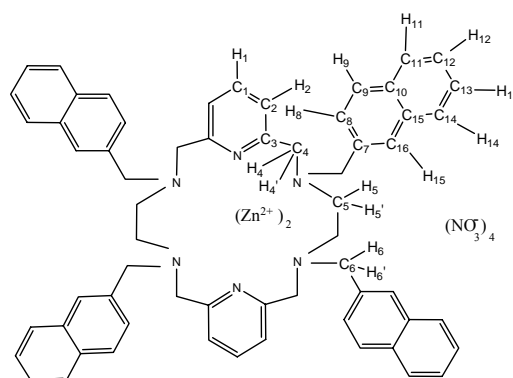


**Espectro 5.1.7.** Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  del complejo  $[\text{ZnL}^1](\text{ClO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  en  $\text{CDCl}_3$ .

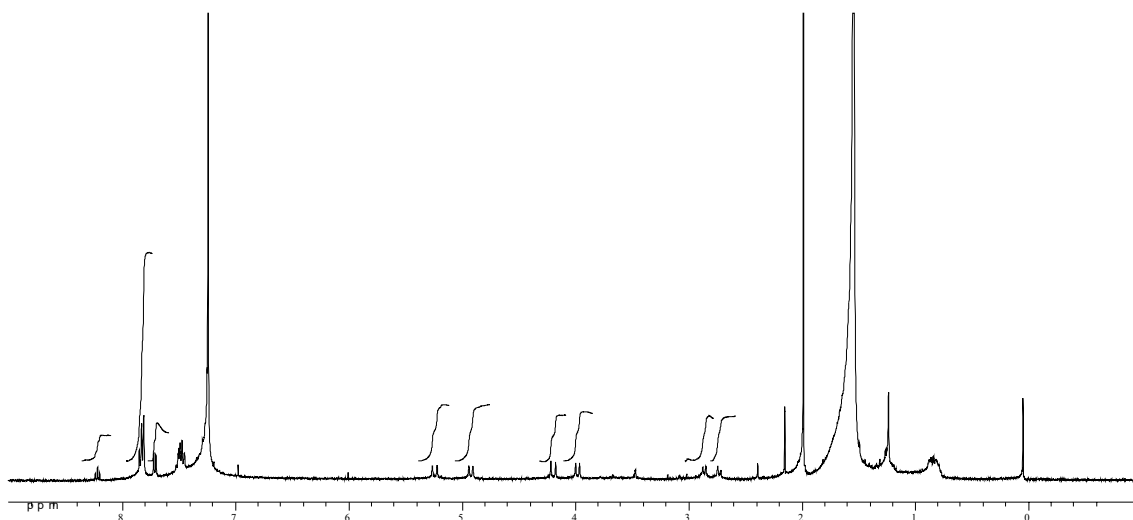
En el espectro de RMN de  $^1\text{H}$  del complejo  $[\text{Zn}_2\text{L}^1](\text{NO}_3)_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , los protones  $\text{H}_4$  y  $\text{H}_4'$  aparecen a 4,2 y 4,0 ppm, los protones  $\text{H}_6$  y  $\text{H}_6'$  aparecen a 5,2 y 4,9 ppm, mientras que los dos dobletes que aparecen a campo alto a 2,9 y 2,7 ppm pertenecen a  $\text{H}_5$  y  $\text{H}_5'$ . En el espectro también se observan las señales correspondientes a los anillos de piridina y a los grupos aromáticos de metilnaftaleno, situadas a campo bajo.

**Tabla 5.1.9.** Datos RMN de  $^1\text{H}$  del complejo  $[\text{Zn}_2\text{L}^1](\text{NO}_3)_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  en  $\text{CDCl}_3$ .

$^1\text{H}$	
Asignación	$\delta$ (ppm)
$\text{H}_1$	8,2 (t, 2H)
$\text{H}_2, \text{H}_{8-16}$	7,9-7,4 (m, 32H)
$\text{H}_4$ y $\text{H}_4'$	4,2 (d, 4H), 4,0 (d, 4H)
$\text{H}_5$ y $\text{H}_5'$	2,9 (d, 4H), 2,7 (d, 4H)
$\text{H}_6$ y $\text{H}_6'$	5,2 (d, 4H), 4,9 (d, 4H)

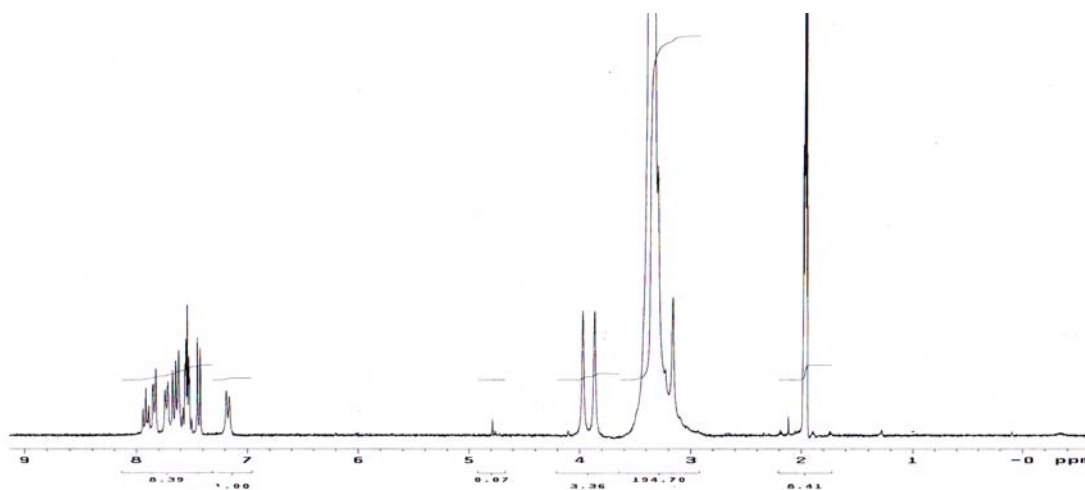






**Espectro 5.1.8.** Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  del complejo  $[\text{Zn}_2\text{L}^1](\text{NO}_3)_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  en  $\text{CDCl}_3$ .

Se registraron los espectros de RMN de  $^1\text{H}$  del complejo diamagnético de La(III) (**espectro 5.1.10**) y del paramagnético de Eu(III). Debido a la baja solubilidad del complejo de La(III) en  $\text{CDCl}_3$ , se registró en  $\text{CD}_3\text{CN}$ , encontrándose las señales de los grupos aromáticos en la región comprendida entre 7-8 ppm, y a campo alto singletes a 3,1; 3,8 y 3,9 ppm de los protones metilénicos.



**Espectro 5.1.10.** Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  del complejo  $[\text{LaL}^1](\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  en  $\text{CD}_3\text{CN}$ .

Sin embargo, se pudo registrar en CDCl<sub>3</sub> el espectro de RMN de <sup>1</sup>H del complejo de Eu(III) y compararlo con el del ligando libre, no observándose ningún tipo de desplazamiento o modificación de las señales, tal como era de esperar dado el carácter paramagnético del Eu(III). Este comportamiento podría ser indicativo de que se produjo una desmetalación en el disolvente empleado.

### 5.1.9. Estudios espectrofotométricos

#### 5.1.9.1. Espectroscopia UV-Vis

Se estudiaron por medio de espectroscopia de reflectancia difusa los complejos [CoL<sup>1</sup>](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.11H<sub>2</sub>O, [Co<sub>2</sub>L<sup>1</sup>](NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>.8H<sub>2</sub>O, [Ni<sub>2</sub>L<sup>1</sup>](ClO<sub>4</sub>)<sub>4</sub>.H<sub>2</sub>O, [Ni<sub>2</sub>L<sup>1</sup>](NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>.4H<sub>2</sub>O, [CuL<sup>1</sup>](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.7H<sub>2</sub>O y [Cu<sub>2</sub>L<sup>1</sup>](NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>.3H<sub>2</sub>O. Los espectros fueron realizados con las muestras en estado sólido, operando entre 200-2000 nm.

Los espectros de reflectancia difusa de los complejos de Co(II) son similares. En el espectro del complejo [CoL<sup>1</sup>](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.11H<sub>2</sub>O se observan bandas a 490, 612 (con un hombro en torno a 500), 916 y 1680 nm. En el caso del complejo [Co<sub>2</sub>L<sup>1</sup>](NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>.8H<sub>2</sub>O estas bandas aparecen a 466, 606 (con un hombro a 550), 946 y 1682 nm. Estos valores parecen sugerir una geometría bipiramidal trigonal de alto espín,<sup>58</sup> pudiéndose asignar las bandas a las transiciones electrónicas <sup>4</sup>A<sub>2</sub>'(F) → <sup>4</sup>E''(P), <sup>4</sup>A<sub>2</sub>'(F) → <sup>4</sup>A<sub>2</sub>'(P), <sup>4</sup>A<sub>2</sub>'(F) → <sup>4</sup>E'(F) y <sup>4</sup>A<sub>2</sub>'(F) → <sup>4</sup>E''(F), aunque en ausencia de una estructura cristalina que lo confirme y otros estudios que apoyen esta hipótesis, el establecimiento de una geometría definida para el complejo basándose exclusivamente en el espectro electrónico debe hacerse con cierta cautela.

Por su parte, los espectros de reflectancia difusa de los complejos de Ni(II) son muy similares. En el espectro del complejo [Ni<sub>2</sub>L<sup>1</sup>](ClO<sub>4</sub>)<sub>4</sub>.H<sub>2</sub>O se observan tres bandas a 350 nm (28571 cm<sup>-1</sup>), 564 nm (17730 cm<sup>-1</sup>) y 914 nm (10940 cm<sup>-1</sup>). Para el complejo [Ni<sub>2</sub>L<sup>1</sup>](NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>.4H<sub>2</sub>O estas bandas se observan a 350 nm (28571 cm<sup>-1</sup>), 564 nm (17730 cm<sup>-1</sup>) y 920 nm (10869 cm<sup>-1</sup>). Estos valores caen dentro del rango típico de los complejos de Ni(II) octaédricos o pseudooctaédricos.<sup>58</sup> Así estas bandas pueden asignarse a las transiciones electrónicas <sup>3</sup>A<sub>2g</sub> → <sup>3</sup>T<sub>1g</sub>(P), <sup>3</sup>A<sub>2g</sub> → <sup>3</sup>T<sub>1g</sub>(F) y <sup>3</sup>A<sub>2g</sub> → <sup>3</sup>T<sub>2g</sub>(F), respectivamente.

Suponiendo una geometría octaédrica o pseudooctaédrica para los complejo de Ni(II), los valores estimados de Dq y B son de 9149 nm (1093 cm<sup>-1</sup>) y 10060 nm (994 cm<sup>-1</sup>), respectivamente, para el complejo [Ni<sub>2</sub>L<sup>1</sup>](ClO<sub>4</sub>)<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O. Para [Ni<sub>2</sub>L<sup>1</sup>](NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>·4H<sub>2</sub>O, el valor de Dq es 9208 nm (1086 cm<sup>-1</sup>) y el de B es 10121 nm (988 cm<sup>-1</sup>).

En el caso del complejo [CuL<sup>1</sup>](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·7H<sub>2</sub>O se observa una banda intensa a 744 nm (13440 cm<sup>-1</sup>) y dos bandas anchas a 1358 nm (7364 cm<sup>-1</sup>) y 1676 nm (5966 cm<sup>-1</sup>). Para el complejo [Cu<sub>2</sub>L<sup>1</sup>](NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>·3H<sub>2</sub>O la banda intensa aparece a 710 nm (14084 cm<sup>-1</sup>) y las anchas a 1364 nm (7331 cm<sup>-1</sup>) y 1682 nm (5945 cm<sup>-1</sup>). Se ha descrito que los complejos de Cu(II) con geometrías planocuadradas<sup>58</sup> no presentan bandas por debajo de los 10000 cm<sup>-1</sup>, con lo que en nuestro caso se puede descartar este tipo de coordinación. Asimismo, los complejos de Cu(II) con geometrías octaédricas distorsionadas suelen presentar tres bandas aunque no siempre bien resueltas. En nuestro caso parece corresponder a este tipo de disposición, aunque en ausencia de una estructura cristalina el establecimiento de una geometría definida debe hacerse con cierta cautela.

### 5.1.9.2. Espectroscopia de emisión de fluorescencia

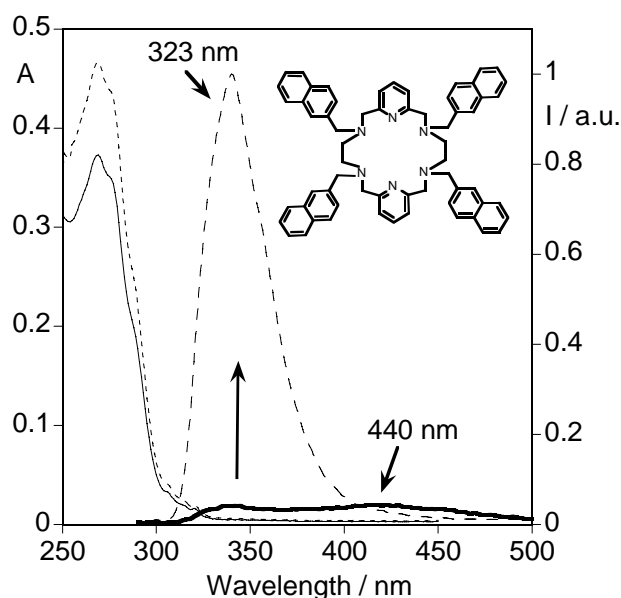
En la **figura 5.1.4** se representan los espectros de absorción, emisión y excitación del ligando L<sup>1</sup> en CHCl<sub>3</sub> a 298 K. El espectro de absorción muestra la banda típica de los grupos naftaleno centrada a aproximadamente 280 nm, coincidiendo con el espectro de excitación. Este resultado confirma que no hay ningún otro producto emisor en la disolución y por lo tanto es indicativo de la pureza de la muestra.

El espectro de emisión de fluorescencia del ligando L<sup>1</sup> presenta una banda no estructurada centrada a 323 nm, asignada a la emisión de los grupos naftaleno.<sup>159</sup>

En cloroformo también se observa una banda menos estructurada desplazada hacia el rojo con un máximo a 440 nm. Esta banda de menor energía se puede asignar a una transferencia de carga (TC) desde el par electrónico libre presente en la amina NH hacia el estado excitado de un grupo naftaleno. Esta emisión del exciplexo (estado de TC

<sup>159</sup> (a) M. Engeser, L. Fabbrizzi, M. Licchelli, D. Sacchi, *Chem. Commun.*, 13, (1999), 1191; (b) M. T. Albelda, E. García-España, L. Gil, J.C. Lima, C. Lodeiro, J. Seixas de Melo, M. J. Melo, A. J. Parola, F. Pina, C. Soriano, *J. Phys. Chem.*, B 107, (2003), 6573.

excitado) desaparece por efecto de la protonación y la complejación de las aminas (ver más adelante). La asignación de esta banda está corroborada por la fuerte dependencia del disolvente del máximo de emisión.



**Figura 5.1.4.** Espectros de absorción (—), emisión de las especies triprotonadas (----), emisión de las especies no protonadas (— · —), y excitación (...) de  $L^1$  ( $\lambda_{exc} = 267$  nm;  $\lambda_{em} = 307$  nm,  $[L^1] = 1.35 \cdot 10^{-5}$  M) en cloroformo a temperatura ambiente.

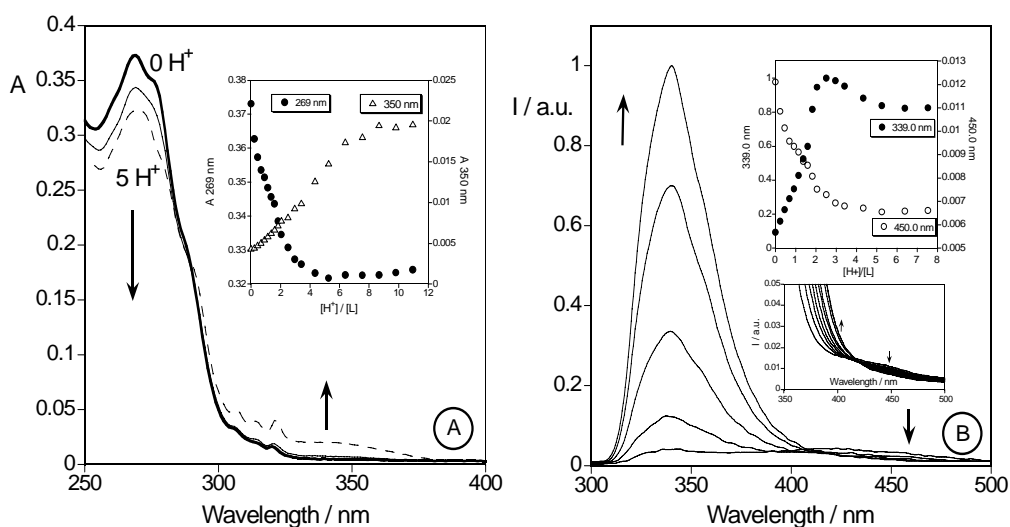
#### 5.1.9.2.1. Efecto de la protonación en $L^1$

En la **figura 5.1.5** se representan los espectros de absorción y de emisión de  $L^1$  en cloroformo en función de cantidades crecientes de  $HBF_4$  añadidas a temperatura ambiente. El espectro de absorción se ve ligeramente afectado por la protonación. En el recuadro de la **figura 5.1.5.A** se observa como, a 269 nm, la absorbancia disminuye con el número de equivalentes de protones añadidos a la disolución, estabilizándose después de la adición de cinco protones. Asimismo, para la especie más protonada, se observa a 350 nm una banda no estructurada con un coeficiente de extinción muy bajo. El efecto de la protonación en la intensidad de la fluorescencia se ve reflejado en la **figura 5.1.5.B**. En el recuadro se puede observar que la banda de emisión a 339 nm, asignada al naftaleno, aumenta en intensidad con la protonación hasta la adición del tercer protón, disminuyendo en intensidad para especies más protonadas. El aumento en la intensidad

puede deberse a la protonación de las aminas terciarias y consecuentemente al bloqueo de la desactivación por efecto de transferencia electrónica fotoinducida de la emisión del naftaleno. La subsiguiente disminución en la intensidad puede deberse a la protonación del nitrógeno piridínico dando lugar a un ion piridinio que conduce a la desactivación de la fluorescencia de compuestos aromáticos.<sup>160</sup>

En las disoluciones ácidas, los grupos amino y piridínicos se encuentran protonados y tiene lugar el fenómeno de transferencia electrónica fotoinducida (PET) desde el estado excitado  $\pi$ - $\pi^*$  del naftaleno a la unidad piridínica protonada. En disoluciones no ácidas, donde el grupo amino no se encuentra protonado, el fenómeno PET tiene lugar alternativamente desde el par electrónico libre del grupo amino al mismo estado excitado del fluoróforo.<sup>161</sup>

En el recuadro de la figura 5.1.5.B también se puede observar la disminución de la intensidad de la banda del exciplexo a 450 nm por efecto de la protonación.



**Figura 5.1.5.** Espectros de absorción (A) y de emisión (B) del ligando L<sup>1</sup> en cloroformo en función del aumento de equivalentes de HBF<sub>4</sub>. El recuadro muestra la absorción a 269

<sup>160</sup> (a) A. P. de Silva, H. Q. N. Gunaratne, C. P. McCoy, *Chem. Commun.*, 21, (1996), 2399; (b) S. A. de Silva, A. Zavaleta, D. E. Baron, O. Allam, E. V. Isidor, N. Kashimura, J. M. Percarpio, *Tetrahedron Lett.*, 38, (1997), 2237; (c) A. Tamayo, C. Lodeiro, L. Escriche, J. Casabó, B. Covelo, P. González, *Inorg. Chem.*, 44, (2005), 8105.

<sup>161</sup> R. Aucejo, J. Alarcón, E. García-España, J. M. Llinares, K. L. Marchin, C. Soriano, C. Lodeiro, M. A. Bernardo, F. Pina, J. Pina, J. S. de Melo, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 21, (2005), 4301.

## Discusión de resultados

### Ligandos $L^1$

y 350 nm, y la intensidad de fluorescencia normalizada a 339 y 450 nm. ( $[L^1] = 1.35 \cdot 10^{-5}$  M,  $\lambda_{exc} = 267$  nm). En el recuadro se muestra la banda de emisión del exciplexo.

En la **tabla 5.1.10** se encuentran recogidos los rendimientos cuánticos observados para disoluciones recién preparadas de  $L^1$  y su forma protonada en cloroformo. Para las especies di y tetra protonadas se observó un aumento notable en la intensidad.

**Tabla 5.1.10.** Rendimientos cuánticos en cloroformo a 298 K. (\*Complejo dinuclear).

	$\Phi$
$L^1$	0.021
$L^1 + 2H^+$	0.128
$L^1 + 4H^+$	0.094
$L^1 + Zn(II)$	0.033
$L^1 + Cd(II)$	0.032
$L^1 + Cu(II)$	0.013
$L^1 + Ni(II)$	0.013
$L^1 + Co(II)$	0.010
$L^1 + Ag(I)$	0.020
$L^1 + 2Ag(I)^*$	0.016

Los datos de los tiempos de vida media de la fluorescencia del ligando libre con el incremento de la concentración de protones se midió en cloroformo recién destilado y se recogen en la **tabla 5.1.11**.

Los decaimientos de  $L^1$  en cloroformo, obtenidos excitando a 280 nm y recogiendo la emisión a 340 nm (**tabla 5.1.11**) están ajustadas a la suma de tres exponenciales. El decaimiento recogido a 440 nm no se puede distinguir del pulso LED y no pudo ser analizada.

Los decaimientos de la fluorescencia del naftaleno en cloroformo, medidos en las mismas condiciones, se ajustan perfectamente a una exponencial simple con un tiempo de vida de 4,6 ns. La naturaleza exponencial múltiple de las disminuciones plantea dos posibles alternativas: por un lado, podríamos tener tres distribuciones discretas de los tiempos de vida correspondientes a tres situaciones diferentes de los naftalenos en la molécula de  $L^1$ ; por otro lado, podríamos tener una distribución continua de los tiempos de vida debida a diferentes conformaciones, que engloban una variedad de distancias

entre la movilidad del naftaleno y los sitios potencialmente de desactivación en la molécula.

**Tabla 5.1.11.** Amplitudes ( $A_i$ ), tiempos de vida ( $\tau_i$  en ns) y valores  $\chi^2$  (obtenidos del mejor ajuste) de la disminución de la fluorescencia en cloroformo para el naftaleno y L<sup>1</sup> en presencia de distintas concentraciones de protones.

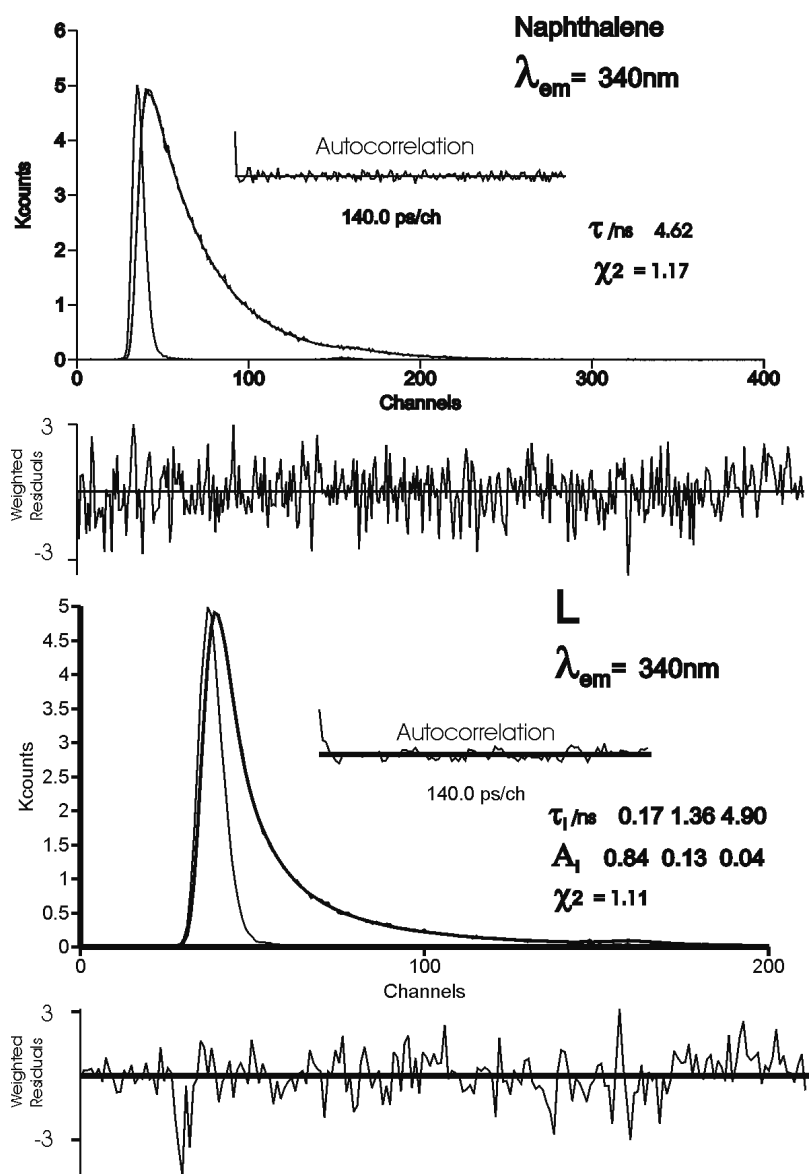
Compuesto	Eq. H <sup>+</sup>	$\tau_1$	$\tau_2$	$\tau_3$	$A_1$	$A_2$	$A_3$	$\chi^2$
<b>Análisis Independiente</b>								
L <sup>1</sup>	0	0,17	1,36	4,9	0,84	0,13	0,04	1,11
L <sup>1</sup>	3	0,22	1,62	5,5	0,57	0,29	0,14	0,87
L <sup>1</sup>	6	0,08	1,88	3,7	0,72	0,20	0,07	1,07
Naftaleno	0	-	-	4,6	-	-	1	1,17
<b>Análisis global</b>								
L <sup>1</sup>	0	0,21	1,57	5,3	0,81	0,15	0,04	1,18
L <sup>1</sup>	3				0,57	0,28	0,14	0,88

Los análisis multiexponenciales de los decaimientos con tiempos de vida de 200 unidades en un intervalo desde 0,1 a 10 ns, también conduce a tres distribuciones diferentes cuyos valores significativos coinciden con los resultados de los análisis discretos (**figura 5.1.6**). Fijando los decaimientos a una exponencial expandida,<sup>162</sup> que debería describir una distribución continua de los tiempos de vida, se llega a ajustes aceptables.

Los análisis globales de los decaimientos del ligando L<sup>1</sup> en cloroformo en ausencia y en presencia de 3 equivalentes de H<sup>+</sup> conducen a ajustes tri-exponenciales perfectos con los mismos tiempos de desactivación, y valores  $\chi^2$  próximos a los obtenidos con el análisis independiente (**tabla 5.1.11**). El estudio de los cambios de amplitud con la adición de protones permitió asignar el tiempo de vida más corto al naftaleno más fuertemente desactivado unido a aminas terciarias no protonadas, mientras que los dos tiempos de vida mayores pertenecen a los naftalenos unidos a las aminas terciarias protonadas. Esta distribución está favorecida desde que existe una disminución en la

<sup>162</sup> K. C. B. Lee, J. Siegel, S. E. D. Webb, S. Lévêque-Fort, M. J. Cole, R. Jones, K. Dowling, M. J. Lever, P. M. W. French, *Biophys. J.*, 81, (2001), 1265.

amplitud asociada al tiempo de desactivación más corto con un aumento simultáneo de las amplitudes asociadas a los tiempos de vida más largos con adición de protones.



**Figure 5.1.6.** Decaimientos de fluorescencia del naftaleno (arriba) y del ligando  $L^1$  (debajo) en cloroformo. Excitación a 280 nm y emisión a 340 nm. Los residuos de autocorrelación se muestran para indicar los mejores ajustes.



El decaimiento exponencial doble asociado a los grupos naftilos unidos a aminas protonadas proviene de dos entornos conformacionales distintos de la molécula.

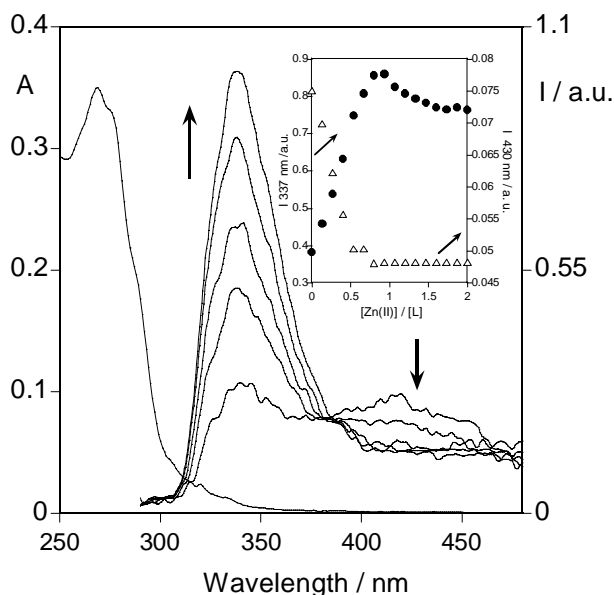
Como el valor de decaimiento más largo está próximo al obtenido para el naftaleno libre, podemos concluir que este tiempo de vida está asociado con los grupos naftaleno que no interaccionan con otras partes de la molécula durante su permanencia en el estado excitado. El tiempo de vida intermedio está probablemente asociado con un grupo naftilo que puede experimentar supresión de emisión por colisión con otro naftilo, aminas, o los anillos piridínicos de la molécula, durante su estado excitado.

El análisis global de los decaimientos recogidos a 0, 3 y 6 equivalentes de protones conduce a ajustes inaceptables. De hecho, en la **tabla 5.1.11** se observa que con 6 equivalentes de protones todos los tiempos de vida o decaimientos son más cortos. Esto podría deberse a la protonación de la piridina, que introduce un mecanismo de supresión de emisión adicional en el sistema.

#### **5.1.9.2.2. Efecto de la adición de iones metálicos en la fluorescencia de L<sup>1</sup>**

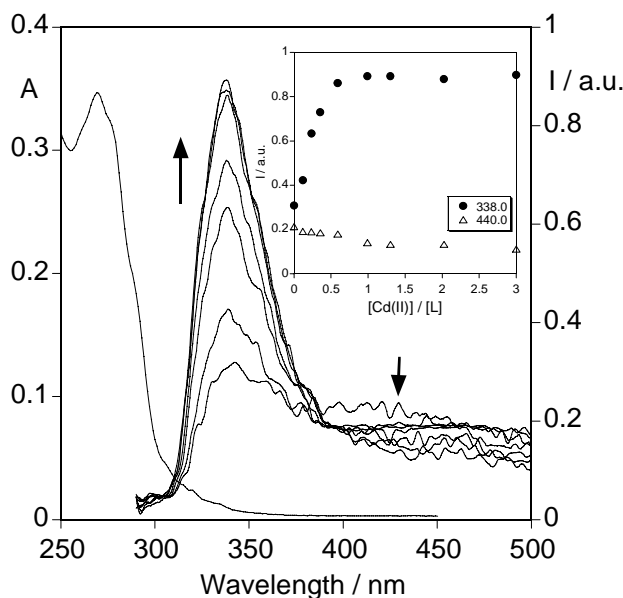
##### *5.1.9.2.2.1. Valoraciones con Zn(II) y Cd(II)*

Todos los estudios de complejación se llevaron a cabo en cloroformo. La adición de cantidades crecientes de los triflatos anhidros de zinc y de cadmio a una disolución de el ligando L<sup>1</sup> ( $1,35 \cdot 10^{-5}$  M), a 298 K, origina un pequeño aumento en la intensidad de fluorescencia. Los rendimientos cuánticos para ambos complejos están recogidos en la **tabla 5.1.10**. Este comportamiento es consistente con una intensificación de la emisión de fluorescencia por complejación (CHEF), cuando el par solitario de los átomos de nitrógeno está unido al ion metálico impidiendo que tenga lugar el proceso PET.



**Figura 5.1.7.** Espectros de absorción (izquierda) y emisión (derecha) de disoluciones de  $L^1$  en cloroformo en función de la adición de diferentes equivalentes de  $Zn(CF_3SO_3)_2$ . El recuadro muestra la intensidad de fluorescencia normalizada a 337 y 430 nm ( $[L^1] = 1,35 \cdot 10^{-5} M$ ,  $\lambda_{exc} = 267 nm$ ).

La **figura 5.1.7** muestra los espectros de absorción y emisión de  $L^1$  con la adición de diferentes equivalentes de  $Zn(II)$ . El recuadro muestra la intensidad de fluorescencia normalizada a 337 y 430 nm, emisiones del monómero y del excíplejo, respectivamente. Con la adición de un equivalente del ion metálico, la emisión del excíplejo desaparece, confirmando la participación de las aminas terciarias en la coordinación del metal, y la emisión del monómero se estabiliza siendo indicativo de la formación de un complejo mononuclear. Un comportamiento similar se observa en presencia de  $Cd(II)$  (**figura 5.1.8**).



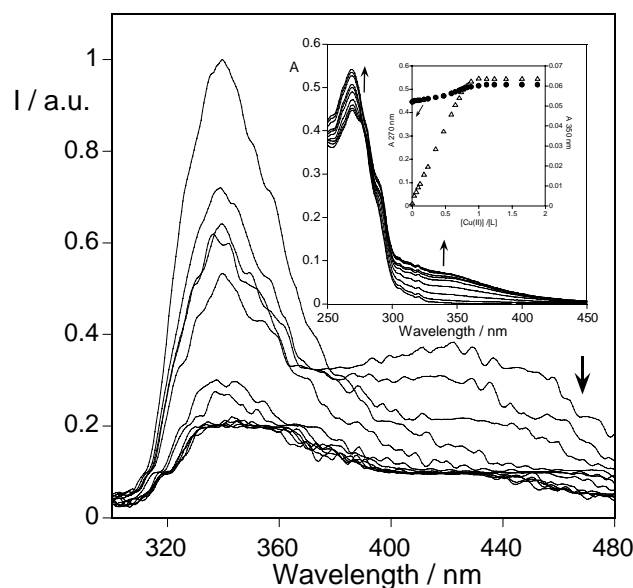
**Figura 5.1.8.** Espectros de absorción (izquierda) y emisión (derecha) de disoluciones de  $L^1$  en cloroformo en función de la adición de diferentes equivalentes de  $Cd(CF_3SO_3)_2$ . El recuadro muestra la intensidad de fluorescencia normalizada a 337 y 430 nm ( $[L^1] = 1.35 \cdot 10^{-5}$  M,  $\lambda_{exc} = 267$  nm).

#### 5.1.9.2.2.2. Valoraciones con $Cu(II)$ , $Ni(II)$ y $Co(II)$

Los iones  $Cu(II)$ ,  $Ni(II)$  y  $Co(II)$  son iones capaces de desactivar los estados excitados.<sup>163</sup> La adición de diferentes equivalentes de todos los metales  $d^n$  estudiados conduce a la formación de complejos mononucleares no emisivos. Estos resultados están en concordancia con el comportamiento observado en la fluorescencia para los complejos puros aislados (ver parte experimental). Esta desactivación es bien conocida y debida en unos casos a transferencia electrónica y en otros a transferencia de energía, siendo difícil de diferenciar entre ellas en algunos sistemas, ya que ambos mecanismos pueden coexistir.

<sup>163</sup> (a) L. Fabbrizzi, M. Licchelli, P. Pallavicini, A. Perotti, D. Sacchi, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 33, (1994), 1975; (b) K. Rurack, *Spectrochim. Acta A*, 57, (2001), 2161.

La **figura 5.1.9.** muestra los espectros de absorción y emisión de una disolución del ligando  $L^1$  en cloroformo con la adición de equivalentes de  $\text{Cu}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ . Para el caso de Ni(II) y Co(II) los resultados obtenidos fueron similares.



**Figura 5.1.9.** Espectro de emisión de una disolución del ligando  $L^1$  en cloroformo con la adición de diferentes equivalentes de  $\text{Cu}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ . El recuadro interior muestra el espectro de absorción y la absorbancia a 270 y 350 nm en función de  $\text{Cu}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ . ( $[L^1] = 1,35 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ ,  $\lambda_{\text{exc}} = 267 \text{ nm}$ ).

La **figura 5.1.9** muestra el espectro de absorción del ligando  $L^1$  por complejación con Cu(II). Con la adición de un equivalente de Cu(II), la banda a 270 nm con un hombro a 350 nm se estabiliza. La banda a 270 nm es asignable a las unidades de naftaleno, mientras que la última a 350 nm es debida a una banda de transferencia de carga metal-ligando. La **figura 5.1.9** muestra que, por complejación, hay un aumento en la emisión de un naftaleno monómero, y una disminución en la emisión del exciplexo. El ion metálico ha destruido la interacción entre el par electrónico libre del nitrógeno y el estado excitado del cromóforo. A 338 nm, se observa un aumento inicial en la emisión del monómero; este efecto ha sido ya descrito para muchos ligandos polioxa-macrocíclicos.<sup>164</sup> Esto

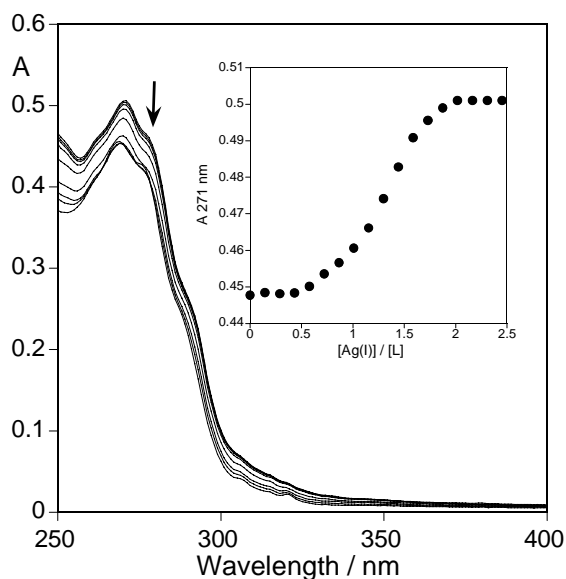
<sup>164</sup> A. Tamayo, L. Escriche, J. Casabó, B. Covelo, C. Lodeiro, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 15, (2006), 2997.

tiene lugar debido a la competición entre el efecto de la protonación (debido a la presencia de pequeñas cantidades traza de agua en las disoluciones de los metales, que actúa como un ácido), y la complejación del ion metálico.

Los rendimientos cuánticos de la fluorescencia para estos complejos metálicos se encuentran recogidos en la **tabla 5.1.9**. Se observó una intensificación de la desactivación de la fluorescencia por complejación (CHEQ) similar con Cu(II), Ni(II) Co(II).

#### 5.1.9.2.2.3. Valoraciones con Ag(I)

Una intensificación de la emisión de fluorescencia por complejación (CHEF) suele ocurrir cuando se emplea un sistema d<sup>10</sup> como es Ag(I); esperándose un efecto competitivo debido a la presencia de dos unidades de piridina en el macrociclo. La protonación y la complejación dan lugar a un efecto de desactivación en las moléculas con unidades piridina y antraceno. Como se puede observar en la **figura 5.1.10**, se alcanza una estabilización tras la adición de dos equivalentes de Ag(I), sugiriendo que el macrociclo está coordinado a dos iones metálicos. Este resultado fue confirmado por los datos cristalográficos de rayos X de la estructura del complejo [Ag<sub>2</sub>L<sup>1</sup>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], en el que dos átomos de nitrógeno piridínicos están involucrados en la coordinación (ver **figura 5.1.2**).



**Figura 5.1.10.** Espectros de absorción del ligando  $L^1$  en cloroformo como una función de la adición de diferentes equivalentes de  $AgNO_3$ . El recuadro interior muestra la absorción a 271 nm. ( $[L] = 1,35 \cdot 10^{-5} M$ ,  $\lambda_{exc} = 267 nm$ ).

En el espectro de emisión de una disolución del ligando  $L^1$  en cloroformo con la adición de diferentes equivalentes de  $AgNO_3$ , las dos bandas de emisión del monómero y el excímero aparecen desactivadas por complejación de los dos iones metálicos. El pequeño aumento de emisión en la fluorescencia observado para la banda del monómero con adición de un equivalente de  $Ag(I)$  está en concordancia con la intensificación de la emisión de fluorescencia por complejación (CHEF) esperada para un ion metálico  $d^{10}$ .

El rendimiento cuántico de fluorescencia para el complejo dinuclear de  $Ag(I)$  aparece recogido en la **tabla 5.1.10**. Esta desactivación es comparable con la discutida anteriormente para los complejos mononucleares de  $Cu(II)$ ,  $Ni(II)$  y  $Co(II)$ ; el valor para los complejos mononucleares es similar al valor del ligando libre.

### 5.1.10. Conclusiones

**I.** Por reacción del ligando L con 2-bromometilnaftaleno, en acetonitrilo y en presencia de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, se consiguió la alquilación de los nitrógenos de los grupos NH obteniéndose el ligando con *pedant-arms* L<sup>1</sup>. Se han obtenido cristales adecuados para su estudio mediante difracción de rayos X de fórmula L<sup>1</sup>[Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]<sub>0,5</sub>Na<sub>1,5</sub>.

**II.** En la reacción entre L<sup>1</sup> y las sales de iones de metales de transición y post-transición en acetonitrilo, se obtuvieron los complejos [ML<sup>1</sup>](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.xH<sub>2</sub>O (M = Co(II), Cu(II) y Zn(II)), [M<sub>2</sub>L<sup>1</sup>](ClO<sub>4</sub>)<sub>4</sub>.xH<sub>2</sub>O (M = Ni(II) y Cd(II)), [M<sub>2</sub>L<sup>1</sup>](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (M = Ag(I)) y [M<sub>2</sub>L<sup>1</sup>](NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>.xH<sub>2</sub>O (M = Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II) y Cd(II)). En la reacción entre L<sup>1</sup> y las sales de iones lantánidos en acetonitrilo, se obtuvieron los complejos [ML<sup>1</sup>](NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.xH<sub>2</sub>O (M = La(III), Pr(III), Nd(III), Eu(III) y Tb(III)).

**III.** En los espectros IR de los complejos se observan las bandas de vibración características del anillo de piridina que aparecen desplazadas con respecto al macrociclo libre debido a la coordinación del anillo de piridina a los átomos metálicos. En la mayoría de los perclorato-complejos se observa un desdoblamiento de las bandas que pone de manifiesto la presencia de algún anión perclorato coordinado, a excepción del complejo [CuL<sup>1</sup>](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.7H<sub>2</sub>O que muestra una banda muy intensa sobre 1100 cm<sup>-1</sup> sin desdoblamiento lo cual confirma la existencia de grupos ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> iónicos. En los espectros IR de los nitrato-complejos la aparición de la banda intensa a 1384 cm<sup>-1</sup> es indicativo de la presencia de grupos NO<sub>3</sub><sup>-</sup> iónicos.

**IV.** Mediante espectrometría de masas se ha podido determinar que para todos los complejos aparece el pico correspondiente al fragmento [ML<sup>1</sup>(X)<sub>n</sub>]<sup>+</sup> (X = ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>), tanto en el caso de tratarse de complejos mononucleares como de los dinucleares. Para la mayor parte de los complejos dinucleares fue posible hacer la asignación de fragmentos con los dos centros metálicos, lo que apoya la formulación 2:1, ya predicha por los datos analíticos.

**V.** Se han obtenido cristales adecuados para el estudio mediante difracción de rayos X del complejo [Ag<sub>2</sub>L<sup>1</sup>](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. En la estructura de rayos X del complejo de Ag(I) se observa que se trata de un complejo dinuclear en el que ambos centros metálicos están localizados dentro de la cavidad macrocíclica, presentando cada uno de ellos un entorno coordinativo plano cuadrado distorsionado.

*Ligandos L<sup>1</sup>*

**VI.** Los espectros electrónicos obtenidos para los complejos de Co(II) sugieren una geometría bipiramidal trigonal de alto espín, un entorno octaédrico distorsionado para los complejos de Cu(II) y para los complejos de Ni(II) un entorno octaédrico ó pseudooctaédrico.

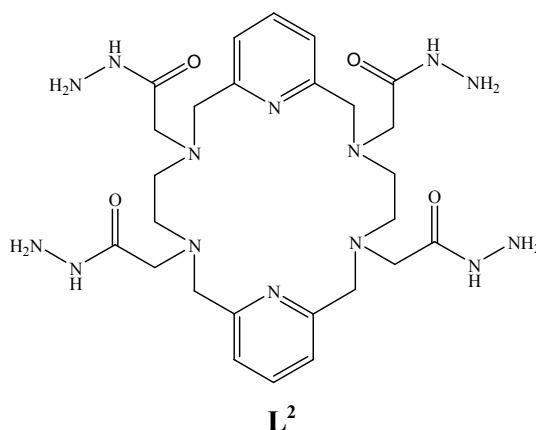
**VII.** La introducción de cuatro grupos metilnaftaleno en el ligando macrocíclico L permite obtener un nuevo macrociclo tetrasustituido L<sup>1</sup> que es emisivo.

**VIII.** La protonación del ligando L<sup>1</sup> con HBF<sub>4</sub> en cloroformo produce un notable aumento de la emisión de fluorescencia. Después de la protonación de la piridina esta emisión disminuye. La complejación permite obtener diferentes compuestos emisivos con efectos CHEF (Zn(II), Cd(II)) y CHEQ (Cu(II), Ni(II), Co(II) y Ag(I)). Después de la protonación y la complejación del ion metálico, la emisión del exciplexo desaparece.

Los resultados de este capítulo se encuentran recogidos en la publicación: **Synthesis, spectroscopic, structural and complexation studies of a new tetra-naphthylmethylene pendant-armed macrocyclic ligand**, C. Núñez, L. Valencia, A. Macías, R. Bastida, E. Oliveira, L. Giestas, J. C. Lima, C. Lodeiro, *Inorg. Chim. Acta*, 361, (2008), 2183.



## 5.2. Ligando $L^2$

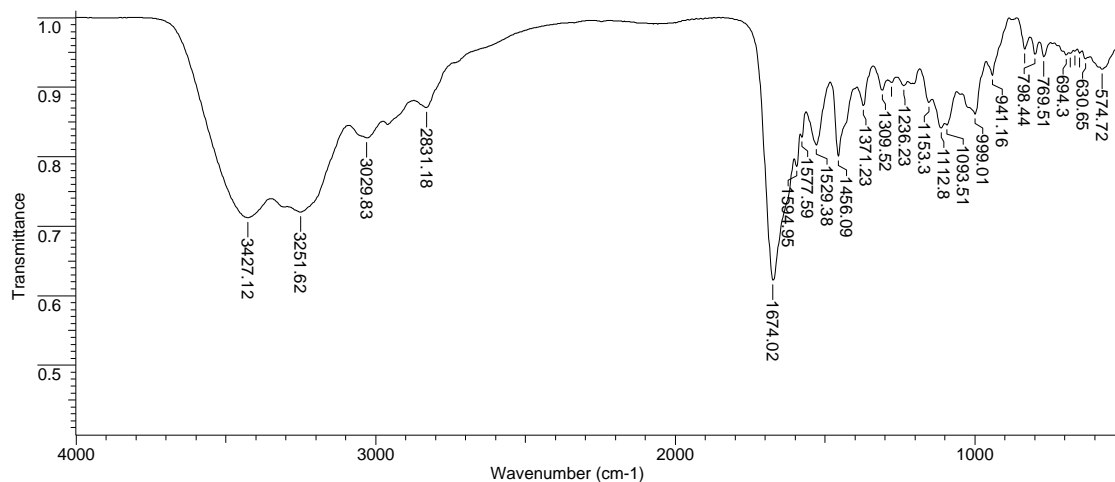


### 5.2.1. Síntesis del ligando

A partir del ligando L se llevó a cabo una reacción de alquilación de los grupos amina secundarios presentes en el ligando, utilizando para ello como agente alquilante el derivado halogenado bromoacetato de etilo. El disolvente empleado fue acetonitrilo y se empleó  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  como medio básico. El tratamiento del producto intermedio éster con hidrazina hidratada en etanol permitió obtener un aceite de color amarillo que se caracterizó como el ligando macrocíclico con *pendant-arms*  $L^2$ , con un rendimiento del 72,1 %.

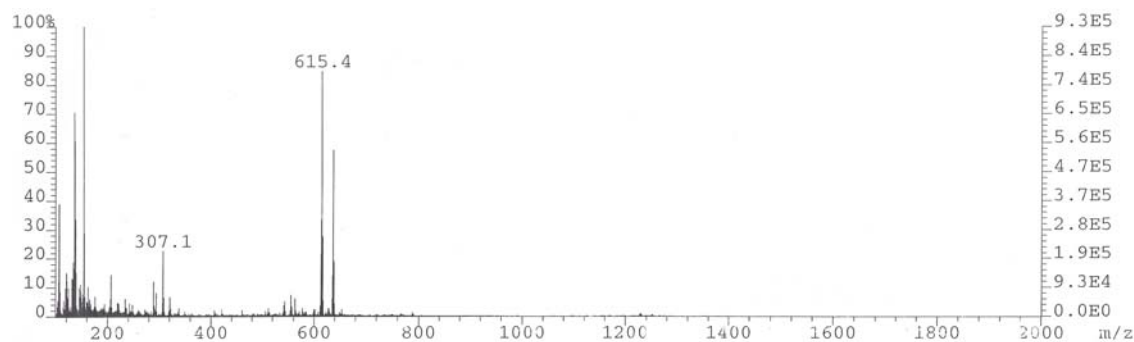
El ligando fue caracterizado por análisis elemental, espectroscopia IR, espectrometría de masas FAB de ion positivo y RMN de  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ , DEPT, COSY y HMQC. Los datos analíticos son concordantes con la formulación  $L^2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ .

En el espectro IR de  $L^2$  (**espectro 5.2.1**) se observan dos bandas a 3251 y 833  $\text{cm}^{-1}$  asignadas a las vibraciones de tensión y distorsión fuera del plano de los grupos hidrazida, apareciendo también una banda a 1674  $\text{cm}^{-1}$  asociada a la vibración de tensión del grupo carbonilo  $\nu(\text{C}=\text{O})$ . Las bandas correspondientes a los dos modos de vibración de la piridina  $\nu(\text{C}=\text{N})$  y  $\nu(\text{C}=\text{C})$  aparecen a 1594  $\text{cm}^{-1}$  y 1456  $\text{cm}^{-1}$ .<sup>153</sup>



**Espectro 5.2.1.** Espectro IR del ligando  $L^2$ .

El espectro de masas  $FAB^+$  (**espectro 5.2.2**) confirma la presencia de los cuatro grupos *pendant-arms* incorporados en el esqueleto del ligando ya que muestra un pico con valor de  $m/z$  de 615 correspondiente al macrociclo protonado  $[L^2+H]^+$ .



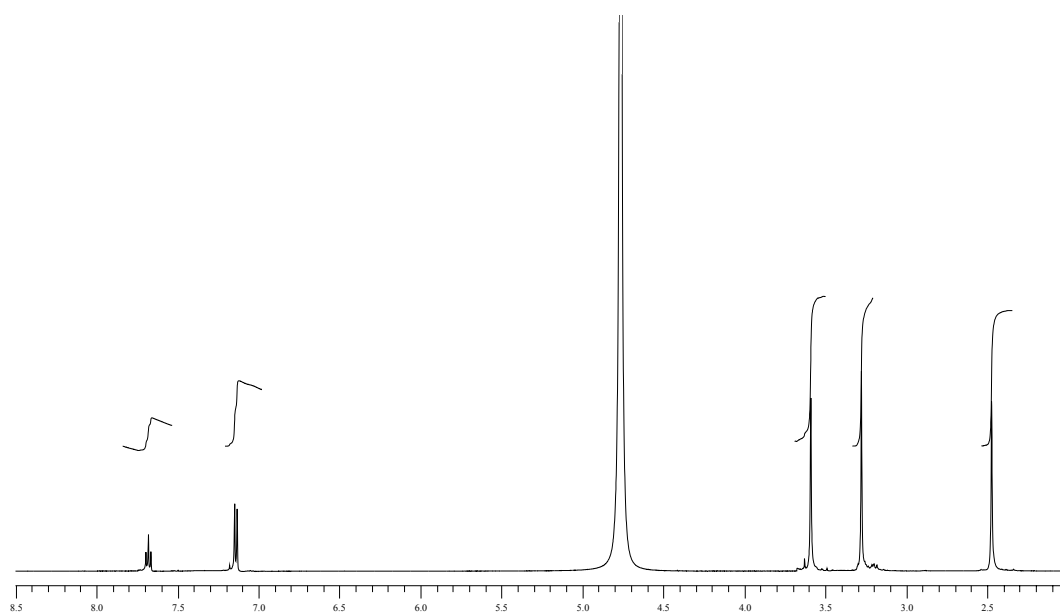
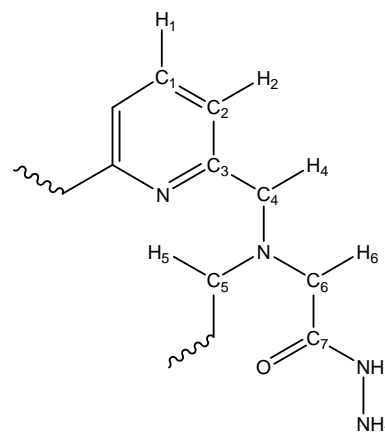
**Espectro 5.2.2.** Espectro de masas  $FAB^+$  de  $L^2$ .

Los espectros de RMN de  $^1H$  (**espectro 5.2.3**) y  $^{13}C$  del ligando  $L^2$ , realizados en  $D_2O$ , confirman la integridad del ligando  $L^2$  en disolución. Para la asignación de las señales de los espectros se registraron los espectros homonuclear  $^1H$  (COSY) y heteronuclear  $^1H/^{13}C$  (HSQC). Los espectros muestran que los cuatro cuadrantes del ligando macrocíclico son magnéticamente equivalentes como es usual en este tipo de ligandos. Las señales correspondientes a los átomos de hidrógeno piridínicos

aparecen como un triplete y un doblete, mientras que las de los protones H<sub>4</sub>, H<sub>5</sub> y H<sub>6</sub> aparecen como singletes en la región alifática del espectro (**tabla 5.2.1**).

**Tabla 5.2.1.** Datos de RMN de <sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C del ligando L<sup>2</sup> en D<sub>2</sub>O.

<sup>1</sup> H		<sup>13</sup> C	
Asignación	δ (ppm)	Asignación	δ (ppm)
H <sub>1</sub>	7,68 (t, 2H)	C <sub>1</sub>	136,7
H <sub>2</sub>	7,13 (d, 4H)	C <sub>2</sub>	120,7
		C <sub>3</sub>	155,1
H <sub>4</sub>	3,59 (s, 8H)	C <sub>4</sub>	57,9
H <sub>5</sub>	2,47 (s, 8H)	C <sub>5</sub>	49,9
H <sub>6</sub>	3,27 (s, 8H)	C <sub>6</sub>	55,1
		C <sub>7</sub>	170,0



**Espectro 5.2.3.** Espectro de RMN de <sup>1</sup>H del ligando L<sup>2</sup> en D<sub>2</sub>O.

### 5.2.2. Estructura cristalina del ligando L<sup>2</sup>

Mediante una recristalización lenta del ligando macrocíclico L<sup>2</sup> en metanol, se obtuvieron cristales adecuados para su estudio por difracción de rayos X.

Los datos cristalográficos se encuentran recogidos en la **tabla 5.5.2**. La estructura cristalina y las distancias de enlace más importantes se muestran en la **figura 5.2.1**.

El ligando adopta una conformación prácticamente planar, con los seis átomos de nitrógeno de la molécula describiendo un plano ligeramente distorsionado (rms: 0,0476). El ángulo diedro entre dos anillos piridínicos (rms: 0,0089) es de 0°.

Los cuatro grupos sustituyentes hidrazida se disponen hacia el exterior de la cavidad macrocíclica, y se encuentran implicados en muchas interacciones por enlace de hidrógeno intra- e intermoleculares. Los átomos de H de los grupos –NH de los fragmentos sustituyentes están implicados en interacciones por enlace de hidrógeno con un nitrógeno amino terciario de la misma molécula, mientras que los grupos –NH<sub>2</sub> interactúan con los átomos de oxígeno amida y los grupos amina terciarios de moléculas adyacentes. Se observaron múltiples interacciones por enlace de hidrógeno en la estructura cristalina del ligando L<sup>2</sup>.

Existen interacciones intermoleculares *face-to-face*  $\pi,\pi$ -*stacking* entre anillos de piridina de moléculas contiguas (**figura 5.2.2**). El anillo de piridina de una molécula interactúa con el anillo de piridina de otra molécula en la posición  $-x+2, -y+2, -z+1$  obteniéndose un polímero lineal a lo largo del eje b. Los anillos de piridina son paralelos entre sí, siendo la distancia entre los planos que contienen a los anillos aromáticos de 3,35 Å, y la distancia entre los centroides de 3,73 Å (ángulo de deslizamiento = 26,08°).

**Tabla 5.2.2.-** Datos cristalográficos del ligando L<sup>2</sup>.

Fórmula empírica	C <sub>26</sub> H <sub>42</sub> N <sub>14</sub> O <sub>4</sub>
Peso fórmula	614,71
Temperatura	293(2) K
Longitud de onda	0,71073 Å
Sistema cristalino	Triclínico
Grupo espacial	P-1
	a = 6,7622(2) Å
Dimensiones de la celdilla unidad	b = 9,1199(3) Å, β = 100,506(2)°
	c = 12,1420(3) Å
Volumen	701,35(4) Å <sup>3</sup>
Z	1
Densidad calculada	1,435 g/cm <sup>3</sup>
Coefficiente de absorción	0,104 mm <sup>-1</sup>
F(000)	328
Dimensiones del cristal	0,15 x 0,14 x 0,04 mm
Intervalo de θ para la toma de datos	1,78 a 27,54°
Intervalo de los índices de Miller	-8 ≤ h ≤ 8, -11 ≤ k ≤ 11, 0 ≤ l ≤ 15
Reflexiones medidas/ independientes	14387 / 3222 [R(int) = 0,0547]
Método de refinamiento	Mínimos cuadrados de F <sup>2</sup>
Datos/Restricciones/Parámetros	3222 / 0 / 232
Calidad del ajuste de F <sup>2</sup>	1,104
Índice de acuerdo (R) final [I > 2 σ (I)]	R <sub>1</sub> = 0,0483, wR <sub>2</sub> = 0,1088
Índice R (todos los datos)	R <sub>1</sub> = 0,0788, wR <sub>2</sub> = 0,1187
Densidad electrónica residual máx./mín.	0,259 / -0,205 eÅ <sup>-3</sup>

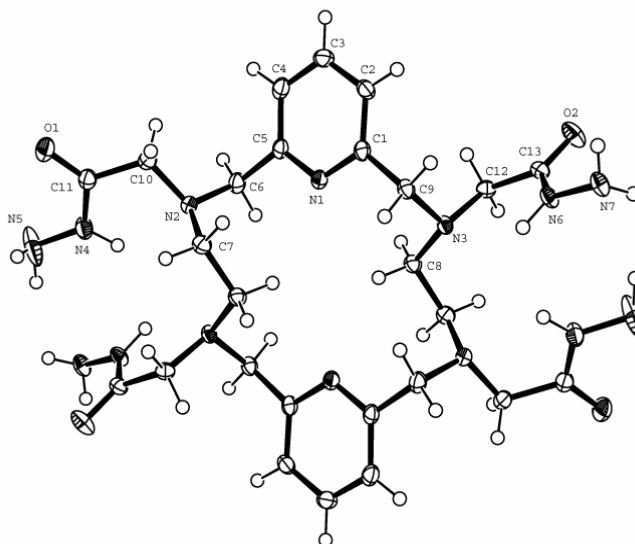


Figura 5.2.1. Estructura cristalina del ligando  $L^2$ .

1,348(2), C(1)-C(2) 1,383(3), C(1)-C(9) 1,522(2), C(2)-C(3) 1,391(3), C(3)-C(4) 1,375(3), C(4)-C(5) 1,389(3), C(5)-N(1) 1,347(2), C(5)-C(6) 1,509(3), C(6)-N(2) 1,469(2), C(7)-N(2) 1,457(2), C(7)-C(8)#1 1,507(2), C(8)-N(3) 1,471(2), C(9)-N(3) 1,477(2), C(10)-N(2) 1,460(2), C(10)-C(11) 1,512(3), C(11)-O(1) 1,242(2), C(11)-N(4) 1,326(2), C(12)-N(3) 1,459(2), C(12)-C(13) 1,517(2), C(13)-O(2) 1,228(2), C(13)-N(6) 1,338(2), N(4)-N(5) 1,434(6), N(4)-N(5') 1,463(19), N(6)-N(7) 1,420(2).

Transformaciones de simetría empleadas para generar átomos equivalentes: #1  $-x+2, -y, -z+1$ .

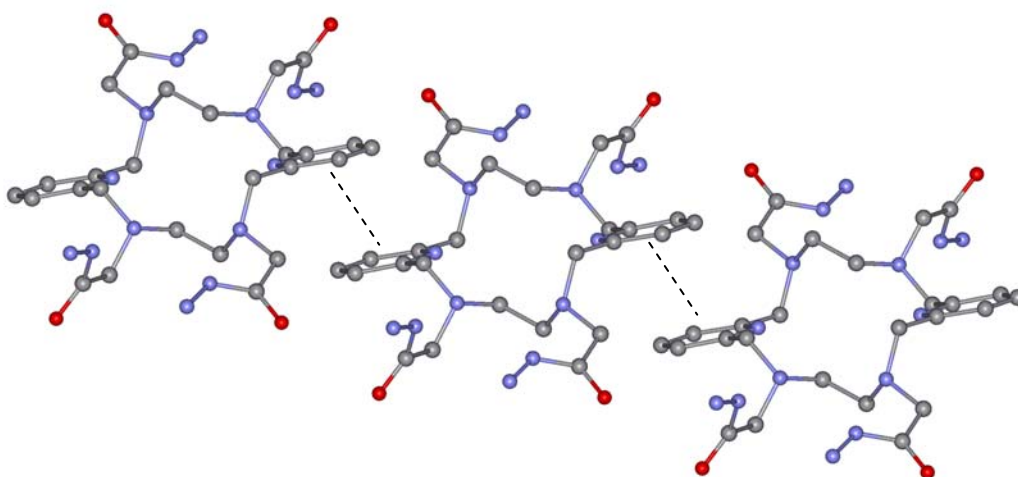


Figura 5.2.2. Empaquetamiento cristalino de  $L^2$  a lo largo del eje b observándose las interacciones  $\pi, \pi$ -stacking.

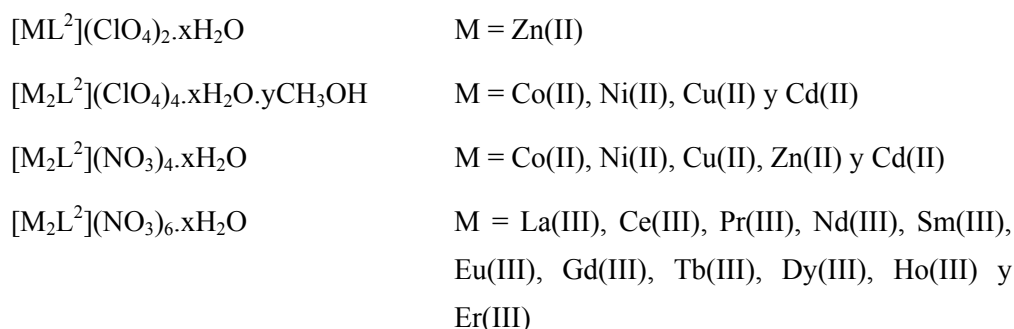
### 5.2.3. Síntesis de los complejos de L<sup>2</sup>

A partir del ligando L<sup>2</sup>, se llevó a cabo un estudio de su capacidad de coordinación hacia determinados iones metálicos, utilizando para ello sales de iones de metales de transición, post-transición y lantánidos.

La síntesis de los complejos se llevó a cabo en metanol y en una relación molar 1:1 metal:ligando.

En la síntesis de todos los complejos metálicos se observó la formación de un precipitado inicial al adicionar la sal metálica. Tras agitar y calentar suavemente (40°C) durante cuatro horas, se separaron los productos obtenidos por centrifugación y se secaron en la línea de vacío.

El estudio de los resultados obtenidos por todas las técnicas de caracterización utilizadas, permite proponer las siguientes fórmulas generales:



Los complejos fueron caracterizados por análisis elemental (C, N, H), espectroscopia IR, espectrometría de masas, espectroscopia UV-VIS (Co(II), Ni(II), Cu(II)), RMN de <sup>1</sup>H (Zn(II), La(II), Ce(III), Pr(III), Nd(III), Eu(III)) y difracción de rayos X de monocristal del complejo de La(III). También se llevó a cabo un estudio computacional del sistema  $[LnL^2]^{3+}$  (Ln = La, Ce, Pr, Eu, Tb, Tm) y la optimización de las geometrías se realizó mediante cálculos DFT.

Los datos analíticos, recogidos en la **tabla 5.2.3**, son consistentes con las fórmulas indicadas anteriormente.

**Tabla 5.2.3.** Datos del análisis elemental (C, N, H) para los complejos metálicos de  $L^2$ .

Complejo	Datos analíticos (teóricos)		
	%C	%N	%H
$[\text{Co}_2\text{L}^2](\text{ClO}_4)_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	24,8 (24,8)	14,4 (15,6)	4,2 (4,4)
$[\text{Co}_2\text{L}^2](\text{NO}_3)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	29,9 (29,7)	23,4 (23,9)	4,8 (4,7)
$[\text{Ni}_2\text{L}^2](\text{ClO}_4)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O} \cdot 5\text{CH}_3\text{OH}$	29,9 (28,5)	14,8 (14,9)	4,8 (4,9)
$[\text{Ni}_2\text{L}^2](\text{NO}_3)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	29,8 (29,7)	24,8 (24,0)	5,3 (4,8)
$[\text{Cu}_2\text{L}^2](\text{ClO}_4)_4 \cdot 6\text{CH}_3\text{OH}$	28,8 (28,8)	15,4 (14,7)	4,5 (4,9)
$[\text{Cu}_2\text{L}^2](\text{NO}_3)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	30,5 (30,4)	23,2 (24,6)	4,7 (4,5)
$[\text{ZnL}^2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	30,6 (31,6)	20,3 (19,9)	4,4 (5,5)
$[\text{Zn}_2\text{L}^2](\text{NO}_3)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	30,2 (30,3)	24,0 (24,4)	4,7 (4,4)
$[\text{Cd}_2\text{L}^2](\text{ClO}_4)_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	24,9 (24,9)	15,2 (15,6)	3,6 (3,5)
$[\text{Cd}_2\text{L}^2](\text{NO}_3)_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	26,8 (26,1)	21,7 (21,1)	3,7 (4,5)
$[\text{La}_2\text{L}^2](\text{NO}_3)_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	23,1 (23,0)	20,6 (20,7)	3,5 (3,8)
$[\text{Ce}_2\text{L}^2](\text{NO}_3)_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$	24,9 (24,3)	20,7 (21,8)	3,7 (3,5)
$[\text{Pr}_2\text{L}^2](\text{NO}_3)_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	23,2 (23,3)	19,6 (20,8)	3,7 (3,7)
$[\text{Nd}_2\text{L}^2](\text{NO}_3)_6 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	20,3 (21,4)	19,9 (19,3)	3,4 (4,2)
$[\text{Sm}_2\text{L}^2](\text{NO}_3)_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	22,4 (22,4)	19,9 (20,1)	3,7 (3,8)
$[\text{Eu}_2\text{L}^2](\text{NO}_3)_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	23,4 (23,2)	19,7 (20,8)	3,8 (3,7)
$[\text{Gd}_2\text{L}^2](\text{NO}_3)_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	22,1 (22,9)	19,7 (20,5)	3,6 (3,9)
$[\text{Tb}_2\text{L}^2](\text{NO}_3)_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	22,2 (22,8)	20,0 (20,5)	3,8 (3,9)
$[\text{Dy}_2\text{L}^2](\text{NO}_3)_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	22,1 (22,2)	19,8 (19,9)	3,7 (3,7)
$[\text{Ho}_2\text{L}^2](\text{NO}_3)_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	22,4 (22,7)	20,4 (20,4)	3,7 (3,5)
$[\text{Er}_2\text{L}^2](\text{NO}_3)_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	23,4 (23,0)	20,1 (20,6)	3,7 (3,5)

#### 5.2.4. Espectroscopia IR

Los espectros IR de todos los complejos fueron realizados en KBr. Las vibraciones  $\nu(\text{C}=\text{N})$  y  $\nu(\text{C}=\text{C})$  de los grupos piridina aparecen generalmente desplazadas hacia números de onda mayores lo cual sugiere la coordinación del nitrógeno piridínico a los átomos metálicos.<sup>154</sup>

En todos los espectros de los complejos, la banda asociada al modo de vibración  $\nu(\text{C}=\text{O})$  aparece desplazada a números de onda menores (aproximadamente

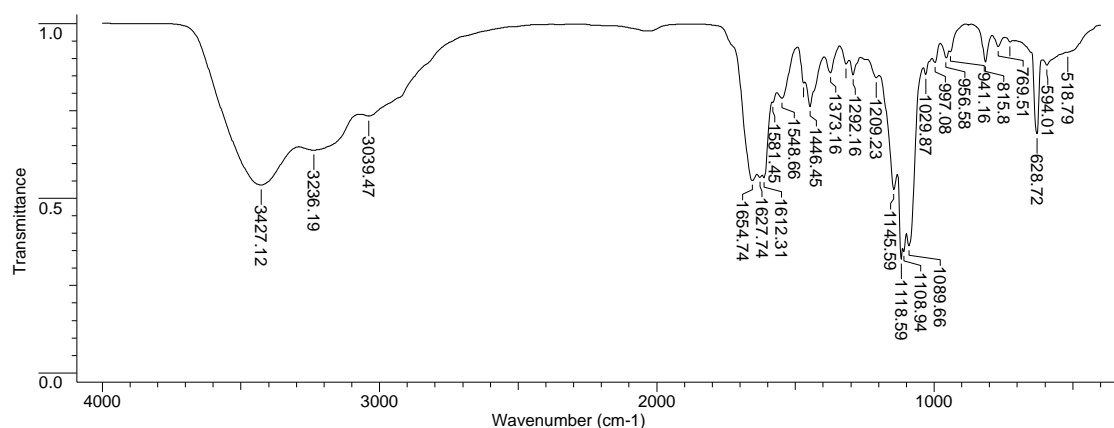


30 cm<sup>-1</sup>) debido a la interacción entre los iones metálicos y los átomos de oxígeno de los grupos carbonilo.

En todos los perclorato-complejos, se observa un desdoblamiento de la banda intensa en torno a 1100 cm<sup>-1</sup>, asociada a la presencia de grupos perclorato iónicos, lo cual podría indicar la presencia de perclorato coordinado, o bien la interacción por enlace de hidrógeno de estos iones con los grupos hidrazida presentes en la molécula de ligando o con moléculas de agua.<sup>155</sup>

**Tabla 5.2.4.** Datos de espectroscopia IR de los perclorato-complejos de L<sup>2</sup>.

	IR (cm <sup>-1</sup> )			
	[ν(N-H) <sub>st</sub> ]	ν(C=O)	ν(C=C) <sub>ar</sub> , ν(C=N) <sub>py</sub>	ν(ClO <sub>4</sub> )
[Co <sub>2</sub> L <sup>2</sup> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O	3236	1655	1612, 1447	628, 1090, 1109, 1119
[Ni <sub>2</sub> L <sup>2</sup> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> ·4H <sub>2</sub> O·5CH <sub>3</sub> OH	3240	1654	1612, 1451	632, 1089, 1119, 1144
[Cu <sub>2</sub> L <sup>2</sup> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> ·6CH <sub>3</sub> OH	3220	1670	1614, 1446	630, 1090, 1116, 1143
[ZnL <sup>2</sup> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	3249	1673	1611, 1444	626, 1091, 1108, 1120
[Cd <sub>2</sub> L <sup>2</sup> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> ·H <sub>2</sub> O	3287	1657	1619, 1458	633, 1091, 1120



**Espectro 5.2.4.** Espectro IR del complejo [Co<sub>2</sub>L<sup>2</sup>](ClO<sub>4</sub>)<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O.

Los espectros IR de todos los complejos sintetizados no muestran evidencias de la presencia de grupos nitrato coordinados al ion central, ya que en todos ellos se observa

## Discusión de resultados

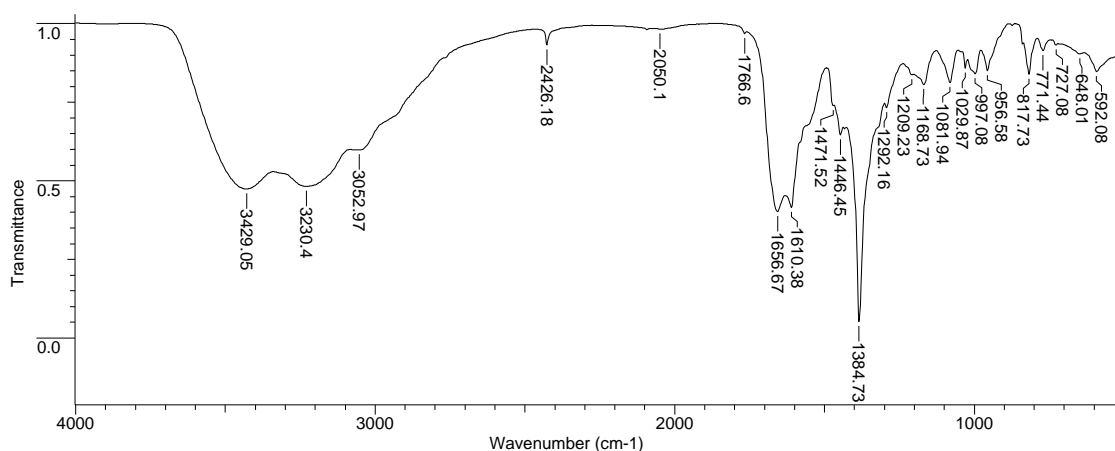
### Ligandos $L^2$

una banda muy intensa a  $1384\text{ cm}^{-1}$ , la cual aparece sin desdoblarse, que pone de manifiesto la presencia en estado sólido de grupos nitrato iónicos.

Sin embargo, no es de descartar la presencia de grupos nitrato coordinados al metal, ya que la banda a  $1384\text{ cm}^{-1}$  presenta un hombro en la zona de  $1300\text{ cm}^{-1}$  que puede ser indicativo de la presencia de grupos coordinados. Asimismo, la aparición de la banda a  $1384\text{ cm}^{-1}$  también puede ser debido al desplazamiento de iones nitrato de la esfera de coordinación del metal por el ion bromuro procedente del KBr utilizado en el proceso de sinterización.<sup>156</sup>

**Tabla 5.2.5.** Datos de espectroscopia IR de los nitrato-complejos de  $L^2$ .

	IR ( $\text{cm}^{-1}$ )			
	$\nu(\text{N-H})_{\text{st}}$	$\nu(\text{C=O})$	$\nu(\text{C=C})_{\text{ar}}$ , $\nu(\text{C=C})_{\text{py}}$	$\nu(\text{NO}_3^-)$
$[\text{Co}_2\text{L}^2](\text{NO}_3)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	3230	1657	1610, 1446	817, 1300, 1384
$[\text{Ni}_2\text{L}^2](\text{NO}_3)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	3237	1654	1627, 1450	819, 1300, 1384
$[\text{Cu}_2\text{L}^2](\text{NO}_3)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	3236	1669	1612, 1446	819, 1300, 1384
$[\text{Zn}_2\text{L}^2](\text{NO}_3)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	3242	1662	1612, 1446	815, 1300, 1384
$[\text{Cd}_2\text{L}^2](\text{NO}_3)_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	3276	1660	1605, 1457	833, 1300, 1384
$[\text{La}_2\text{L}^2](\text{NO}_3)_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	3286	1658	1617, 1457	1300, 1384
$[\text{CeL}^2](\text{NO}_3)_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$	3267	1655	1606, 1456	819, 1300, 1384
$[\text{Pr}_2\text{L}^2](\text{NO}_3)_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	3285	1656	1612, 1458	838, 1300, 1383
$[\text{Nd}_2\text{L}^2](\text{NO}_3)_6 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	3271	1657	1606, 1460	839, 1300, 1384
$[\text{Sm}_2\text{L}^2](\text{NO}_3)_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	3267	1655	1628, 1460	839, 1300, 1384
$[\text{Eu}_2\text{L}^2](\text{NO}_3)_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	3260	1656	1633, 1460	838, 1300, 1384
$[\text{Gd}_2\text{L}^2](\text{NO}_3)_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	3267	1655	1608, 1461	839, 1300, 1384
$[\text{Tb}_2\text{L}^2](\text{NO}_3)_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	3274	1656	1631, 1460	839, 1300, 1384
$[\text{Dy}_2\text{L}^2](\text{NO}_3)_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	3259	1655	1609, 1461	839, 1300, 1383
$[\text{Ho}_2\text{L}^2](\text{NO}_3)_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	3070	1656	1608, 1461	838, 1300, 1384
$[\text{Er}_2\text{L}^2](\text{NO}_3)_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	3266	1653	1634, 1459	838, 1300, 1383

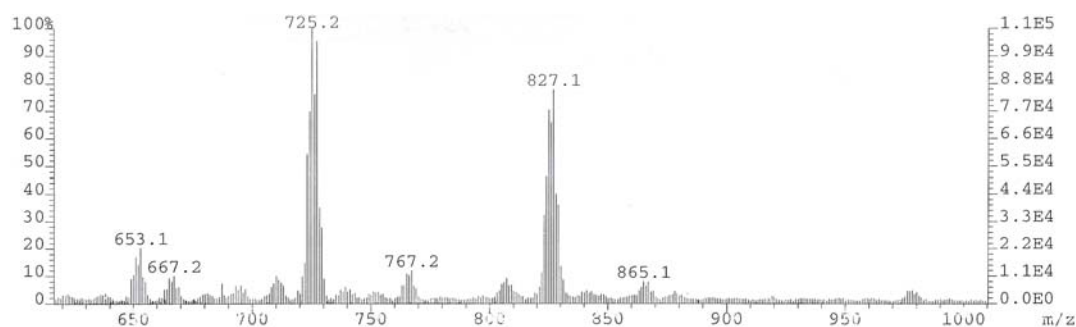


**Espectro 5.2.5.** Espectro IR de complejo [Co<sub>2</sub>L<sup>2</sup>](NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>.4H<sub>2</sub>O.

### 5.2.5. Espectrometría de masas

Los espectros de masas de todos los complejos se realizaron mediante la técnica FAB de ion positivo utilizando como matriz alcohol m-nitrobencílico (**tabla 5.2.6**).

Los espectros de masas FAB<sup>+</sup> indican en la mayoría de los casos la formación del complejo propuesto, observándose el característico patrón de fragmentación común a este tipo de compuestos (**espectro 5.2.6**), resultado de la pérdida progresiva de los contraiones a partir del ion molecular.



**Espectro 5.2.6.** Espectro de masas FAB<sup>+</sup> del complejo [Cd<sub>2</sub>L<sup>2</sup>](ClO<sub>4</sub>)<sub>4</sub>.H<sub>2</sub>O.

Discusión de resultados

Ligandos  $L^2$

Tabla 5.2.6. Datos de espectrometría de masas FAB<sup>+</sup> de los complejos metálicos de  $L^2$ .

Masas (FAB <sup>+</sup> )		
	Picos	Asignación
$[\text{Co}_2L^2](\text{ClO}_4)_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	672	$[\text{CoL}^2]^+$
$[\text{Co}_2L^2](\text{NO}_3)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	672	$[\text{CoL}^2]^+$
	919	$[\text{Co}_2L^2(\text{NO}_3)]^+$
$[\text{Ni}_2L^2](\text{NO}_3)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	671	$[\text{NiL}^2]^+$
	734	$[\text{NiL}^2(\text{NO}_3)]^+$
	793	$[\text{Ni}_2L^2(\text{NO}_3)]^+$
$[\text{Cu}_2L^2](\text{ClO}_4)_4 \cdot 6\text{CH}_3\text{OH}$	677	$[\text{CuL}^2]^+$
$[\text{Cu}_2L^2](\text{NO}_3)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	677	$[\text{CuL}^2]^+$
	739	$[\text{CuL}^2(\text{NO}_3)]^+$
	798	$[\text{CuL}^2(\text{NO}_3)_2]^+$
$[\text{Zn}_2L^2](\text{NO}_3)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	677	$[\text{ZnL}^2]^+$
$[\text{Cd}_2L^2](\text{ClO}_4)_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	725	$[\text{CdL}^2]^+$
	827	$[\text{CdL}^2(\text{ClO}_4)]^+$
$[\text{La}_2L^2](\text{NO}_3)_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	751	$[\text{LaL}^2]^+$
$[\text{CeL}^2](\text{NO}_3)_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$	752	$[\text{CeL}^2]^+$
$[\text{Pr}_2L^2](\text{NO}_3)_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	753	$[\text{PrL}^2]^+$
	954	$[\text{Pr}_2L^2(\text{NO}_3)]^+$
	1017	$[\text{Pr}_2L^2(\text{NO}_3)_2]^+$
$[\text{Nd}_2L^2](\text{NO}_3)_6 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	756	$[\text{NdL}^2]^+$
	960	$[\text{Nd}_2L^2(\text{NO}_3)]^+$
	1023	$[\text{Nd}_2L^2(\text{NO}_3)_2]^+$
	1151	$[\text{Nd}_2L^2(\text{NO}_3)_4]^+$
$[\text{Sm}_2L^2](\text{NO}_3)_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	764	$[\text{SmL}^2]^+$
	973	$[\text{Sm}_2L^2(\text{NO}_3)]^+$
	1036	$[\text{Sm}_2L^2(\text{NO}_3)_2]^+$
	1162	$[\text{Sm}_2L^2(\text{NO}_3)_4]^+$
$[\text{Eu}_2L^2](\text{NO}_3)_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	765	$[\text{EuL}^2]^+$
	962	$[\text{Eu}_2L^2]^+$
	976	$[\text{Eu}_2L^2(\text{NO}_3)]^+$
	1039	$[\text{Eu}_2L^2(\text{NO}_3)_2]^+$
$[\text{Gd}_2L^2](\text{NO}_3)_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	770	$[\text{GdL}^2]^+$
	988	$[\text{Gd}_2L^2(\text{NO}_3)]^+$
	1051	$[\text{Gd}_2L^2(\text{NO}_3)_2]^+$
	1114	$[\text{Gd}_2L^2(\text{NO}_3)_3]^+$
$[\text{Tb}_2L^2](\text{NO}_3)_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	771	$[\text{TbL}^2]^+$
	990	$[\text{Tb}_2L^2(\text{NO}_3)]^+$
	1116	$[\text{Tb}_2L^2(\text{NO}_3)_3]^+$
	1179	$[\text{Tb}_2L^2(\text{NO}_3)_4]^+$
$[\text{Dy}_2L^2](\text{NO}_3)_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	776	$[\text{DyL}^2]^+$
	997	$[\text{Dy}_2L^2(\text{NO}_3)]^+$
	1061	$[\text{Dy}_2L^2(\text{NO}_3)_2]^+$
	1187	$[\text{Dy}_2L^2(\text{NO}_3)_4]^+$
$[\text{Ho}_2L^2](\text{NO}_3)_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	777	$[\text{HoL}^2]^+$
	1065	$[\text{Ho}_2L^2(\text{NO}_3)_2]^+$

[Er <sub>2</sub> L <sup>2</sup> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> ·3H <sub>2</sub> O	780	[ErL <sup>2</sup> ] <sup>+</sup>
	1006	[Er <sub>2</sub> L <sup>2</sup> (NO <sub>3</sub> )] <sup>+</sup>
	1069	[Er <sub>2</sub> L <sup>2</sup> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>
	1132	[Er <sub>2</sub> L <sup>2</sup> (NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ] <sup>+</sup>
	1195	[Er <sub>2</sub> L <sup>2</sup> (NO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ] <sup>+</sup>

En la mayoría de los espectros de los complejos dinucleares, aparecen picos que evidencian la presencia de compuestos macrocíclicos que contienen dos iones metálicos.

### 5.2.6. Estructura cristalina de [La(C<sub>26</sub>H<sub>42</sub>N<sub>14</sub>O<sub>4</sub>)]Br<sub>1,5</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>1,5</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>

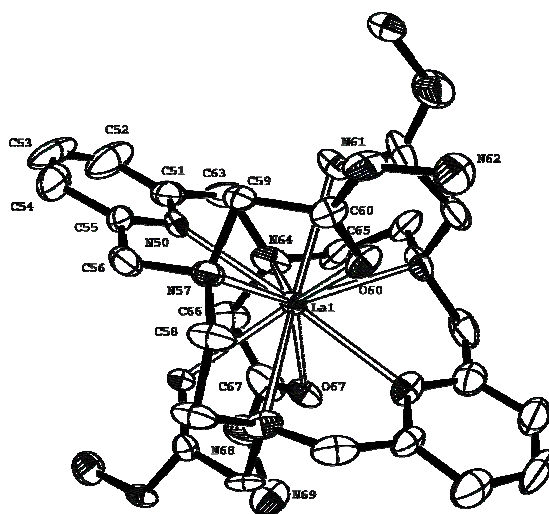
Por concentración lenta de las aguas madres de reacción del ligando L<sup>2</sup> con La(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>·5H<sub>2</sub>O se obtuvieron cristales adecuados para su estudio mediante difracción de rayos X.

En el cristal se observa un gran desorden no sólo en la posición de los contraiones y de las moléculas de disolvente, sino que también aparece en todos los átomos de la unidad macrocíclica, encontrándose dos posiciones para cada átomo (muy próximas una a la otra) con un factor de ocupación de 73% y 27% (conformeros A y B).

La estructura molecular así como las distancias y ángulos de enlace seleccionados del isómero más abundante (A) se muestran en la **figura 5.2.3**. Los datos cristalográficos se encuentran recogidos en la **tabla 5.2.7**.

Sólo media molécula del complejo metálico está presente en la unidad asimétrica, y la celda cristalina también contiene aniones nitrato y bromuro distorsionados, así como moléculas de agua de cristalización. La presencia de aniones Br<sup>-</sup> se debe a impurezas de la reacción de alquilación con bromoacetato de etilo en presencia de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Los cristales contienen el complejo mononuclear decacoordinado [LaL<sup>2</sup>]<sup>3+</sup>, en donde el catión metálico se encuentra endomacrocíclicamente coordinado a los seis átomos de nitrógeno presentes en el esqueleto macrocíclico y a los cuatro átomos de oxígeno de los grupos acetohidrazida sustituyentes (**figura 5.2.4**).

Los cuatro grupos sustituyentes se encuentran alternativamente orientados hacia fuera y hacia el interior de la cavidad macrocíclica. Las dos unidades distorsionadas  $[LaL^2]^{3+}$  presentes en el cristal muestran ligeras diferencias en las distancias y ángulos de enlace del entorno coordinativo del centro metálico.



**Figura 5.2.3.** Estructura cristalina de  $[La(C_{26}H_{42}N_{14}O_4)]Br_{1,5}(NO_3)_{1,5}(H_2O)_6$ .

La(1)-O(60) 2,569(9), La(1)-O(67) 2,594(11), La(1)-N(50) 2,617(9), La(1)-N(57) 2,705(11), La(1)-N(64) 2,686(13), N(50)-La(1)-N(57) 64,1(4), N(50)-La(1)-O(60) 109,5(3), N(50)-La(1)-N(64) 64,4(4), N(50)-La(1)-O(67) 109,7(5), N(50)#1-La(1)-N(50) 172,5(6), N(57)-La(1)-O(60) 60,6(4), N(57)-La(1)-N(64) 128,4(4), N(57)-La(1)-O(67) 140,7(5), O(60)-La(1)-N(64) 140,6(4), O(60)-La(1)-O(67) 140,9(5), O(60)-La(1)-N(50)#1 67,4(4), O(60)-La(1)-O(60)#1 136,1(6), O(60)-La(1)-N(50) 109,6(4), O(60)#1-La(1)-O(67) 62,6(6), N(64)-La(1)-O(67) 61,7(5), O(67)#1-La(1)-O(67) 130,3(10), O(67)-La(1)-N(50)#1 73,7(4), N(64)-La(1)-N(64)#1 73,9(4), N(57)-La(1)-N(64)#1 137,5(4).

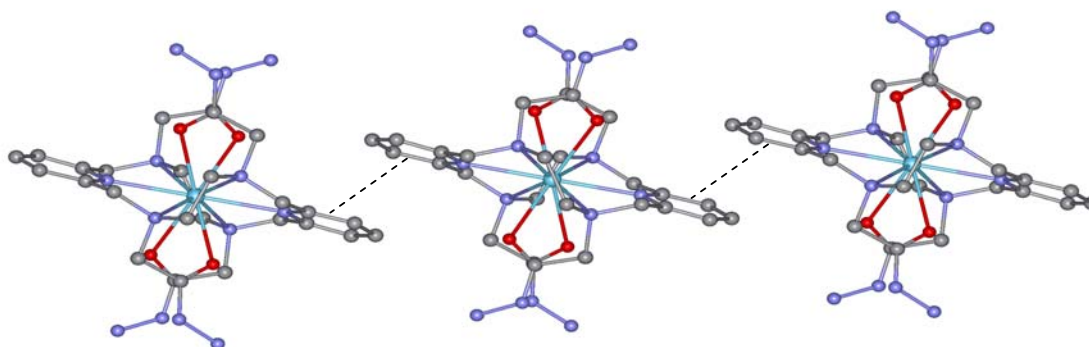
Transformaciones de simetría empleadas para generar los átomos equivalentes: #1 -x+1, y, -z+1/2.

Las dos unidades piridínicas están giradas una respecto a la otra, como se observa por los valores del ángulo diedro  $C(55)-N(50)-N(50)\#-C(55)\# = 20,49(0,22)^\circ$  (confórmero A) y  $C(85)-N(80)-N(80)\#-C(85)\# = 11,32(0,58)^\circ$  (confórmero B). El macrociclo no se encuentra plegado, ya que el valor del ángulo  $N_{py}-La-N_{py}$  está próximo a  $180^\circ$ . Los seis átomos de nitrógeno de la unidad macrocíclica describen un plano considerablemente distorsionado, con valores de rms de 0,76 para el confórmero A y 0,65 para el confórmero B.

Los dos anillos quelato de cinco miembros formados por la coordinación de las unidades de etilendiamina muestran conformaciones idénticas, dando lugar a una

conformación  $\lambda\lambda$  (o  $\delta\delta$ ). Los cuatro átomos de nitrógeno muestran configuraciones  $SSSS$  o  $RRRR$ , ya que ambos enantiómeros están presentes en el cristal.

Como se observa en el caso del ligando libre, en el cristal del complejo también se observa la presencia de interacciones *face-to-face*  $\pi,\pi$ -stacking entre anillos de piridina de cationes  $[\text{La}(L^2)]^{3+}$  adyacentes. Los anillos de piridina de una unidad  $[\text{La}(L^2)]^{3+}$  interactúan con el anillo piridínico de la posición  $-x+3/2, -y+1/2, -z+1$  (figura 5.2.4). Los anillos de piridina son paralelos entre sí, siendo la distancia entre los planos que contienen los anillos aromáticos de 3,40 Å, y la distancia entre los centroides de 4,04 Å. El ángulo de deslizamiento en este caso es de 33,21°.



**Figura 5.2.4.** Empaquetamiento cristalino en el complejo  $[\text{La}(\text{C}_{26}\text{H}_{42}\text{N}_{14}\text{O}_4)]\text{Br}_{1,5}(\text{NO}_3)_{1,5}(\text{H}_2\text{O})_6$ , mostrando también las interacciones  $\pi,\pi$ -stacking (vistas a lo largo del eje b).

## Discusión de resultados

### Ligandos $L^2$

**Tabla 5.2.7.** Datos cristalográficos del complejo  $[\text{La}(\text{C}_{26}\text{H}_{42}\text{N}_{14}\text{O}_4)]\text{Br}_{1,5}(\text{NO}_3)_{1,5}(\text{H}_2\text{O})_6$ .

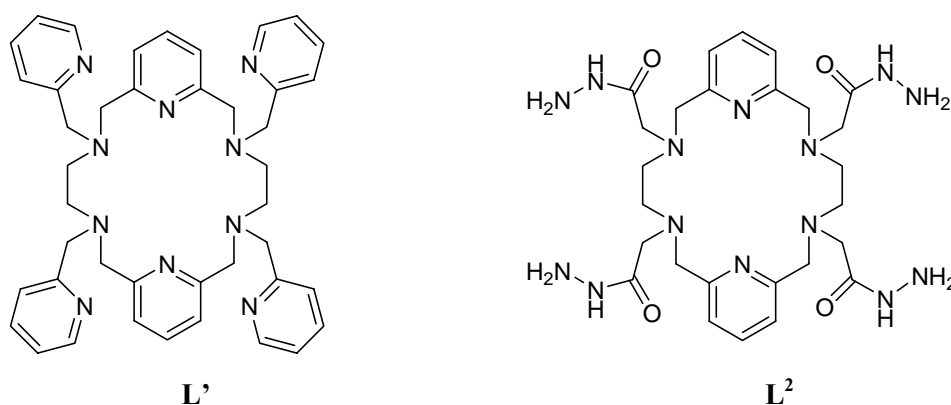
Fórmula empírica	$\text{C}_{26}\text{H}_{54}\text{Br}_{1,50}\text{La}\text{N}_{15,50}\text{O}_{15}$
Peso fórmula	1082,62
Temperatura	293(2) K
Longitud de onda	0,71073 Å
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	C2/c
Dimensiones de la celdilla unidad	$a = 21,656(2)$ Å
	$b = 10,6477(10)$ Å
	$c = 21,655(2)$ Å
Volumen	$4180,9(7)$ Å <sup>3</sup>
Z	4
Densidad calculada	$1,701$ g/cm <sup>3</sup>
Coefficiente de absorción	$2,537$ mm <sup>-1</sup>
F(000)	2144
Dimensiones del cristal	0,38 x 0,37 x 0,06 mm
Intervalo de $\theta$ para la toma de datos	2,14 a 26,30°
Intervalo de los índices de Miller	$-26 \leq h \leq 26, -13 \leq k \leq 13, -26 \leq l \leq 26$
Reflexiones medidas/ independientes	15902 / 4217 [R(int) = 0,0404]
Método de refinamiento	Mínimos cuadrados de $F^2$
Datos/Restricciones/Parámetros	4217 / 158/ 547
Calidad del ajuste de $F^2$	1,112
Índice de acuerdo (R) final [ $I > 2 \sigma(I)$ ]	$R_1 = 0,0388, wR_2 = 0,1064$
Índice R (todos los datos)	$R_1 = 0,0465, wR_2 = 0,1121$
Densidad electrónica residual máx./mín.	$1,074 / -0,595$ eÅ <sup>-3</sup>



## 5.2.7. Cálculos DFT

Se realizó un estudio computacional del sistema  $[LnL^2]^{3+}$  ( $Ln = La, Ce, Pr, Eu, Tb, Tm$ ). La optimización de las geometrías se realizó mediante cálculos DFT utilizando el modelo B3LYP. En estos cálculos se utilizó el potencial efectivo del core (ECP) de Dolg y col.<sup>165</sup> y su conjunto base de valencia asociado [5s4p3d]-GTO. Este ECP incluye los  $46+4f^n$  electrones en el core, tratando de forma explícita a los 11 electrones más externos. Este esquema computacional fue utilizado anteriormente con éxito en el estudio de diferentes complejos de los lantánidos ambos con ligandos macrocíclicos<sup>166,167</sup> o acíclicos.<sup>168,169</sup>

En un trabajo reciente<sup>170</sup> se ha demostrado que los complejos  $[LnL^2]^{3+}$  pueden adoptar dos estructuras diferentes dependiendo de la conformación de los dos anillos quelato de cinco miembros formados por las unidades de etilendiamina:  $\lambda\delta$  (o  $\delta\lambda$ ) y  $\lambda\lambda$  (o  $\delta\delta$ ).



Esquema 1

<sup>165</sup> M. Dolg, H. Stoll, A. Savin, H. Preuss, *Theor. Chim. Acta*, 75, (1989), 173.

<sup>166</sup> V. Alexander, *Chem. Rev.*, 95, (1995), 273.

<sup>167</sup> M. Dolg, H. Stoll, A. Savin, H. Preuss, *Theor. Chim. Acta*, 75, (1989), 173.

<sup>168</sup> a) M. Gonzalez-Lorenzo, C. Platas-Iglesias, F. Avecilla, S. Faulkner, S. J. A. Pope, A. de Blas, T. Rodríguez-Blas, *Inorg. Chem.*, 44, (2005), 4254. b) U. Cosentino, A. Villa, D. Pitea, G. Moro, V. Barone, A. Maiocchi, *J. Am. Chem. Soc.*, 124, (2002), 4901.

<sup>169</sup> C. Platas-Iglesias, M. Mato-Iglesias, K. Djanashvili, R. N. Muller, L. Vander Elst, J. A. Peters, A. de Blas, T. Rodríguez-Blas, *Chem. Eur. J.*, 10, (2004), 3579.

<sup>170</sup> M. del C. Fernández-Fernández, R. Bastida, A. Macías, P. Pérez-Lourido, C. Platas-Iglesias, L. Valencia, *Inorg. Chem.*, 45, (2006), 4484.

Para los complejos de L', los estudios de difracción de rayos X de monocristal, demostraron que los complejos de La(III) y Ce(III) adoptan conformaciones λδ (o δλ), mientras que los complejos de los iones lantánidos más pesados presentan una conformación λλ (o δδ). En este caso concreto, para el ligando L<sup>2</sup>, llevamos a cabo la optimización de la geometría del sistema [LnL<sup>2</sup>]<sup>3+</sup> considerando estos dos tipos de conformaciones diferentes. Las energías libres relativas de las conformaciones λδ y λλ fueron calculadas en disolución acuosa empleando el modelo B3LYP y como conjunto base para los átomos del ligando el 6-311G\*\*. Se ha demostrado que esta aproximación computacional proporciona energías relativas de los dos isómeros de [Ln(DOTA)(H<sub>2</sub>O)]<sup>-</sup> muy próximas a las experimentales.

Las distancias de enlace del entorno de coordinación del metal obtenidas por las geometrías optimizadas DFT en la conformación más estable λλ (o δδ) están recogidas en la **tabla 5.2.8**. Las geometrías calculadas para la conformación λλ muestran claramente una simetría D<sub>2</sub> no distorsionada, en concordancia con los datos de RMN de <sup>1</sup>H de los complejos (ver más adelante). Las distancias de enlace calculadas del entorno de coordinación del metal para [LnL<sup>2</sup>]<sup>3+</sup> están en concordancia con los datos experimentales obtenidos por difracción de rayos X. Las distancias calculadas entre La(III) y los átomos dadores del macrociclo son aproximadamente 0,04 Å más largas que las experimentales, mientras que las distancias La-O son aproximadamente 0,08 Å más largas que las observadas en estado sólido.

Las energías libres relativas fueron calculadas a partir de la expresión  $\Delta G^{\text{sol}} = G^{\text{sol}}_{(\lambda\delta)} - G^{\text{sol}}_{(\lambda\lambda)}$  y, por lo tanto, una energía relativa positiva será indicativo de que la conformación λλ es más estable que la conformación λδ. En el caso concreto de L<sup>2</sup> (**tabla 5.2.8**) los resultados indican que la conformación λλ (o δδ) es más estable a lo largo de la serie de los Ln(III) desde La(III) a Tm(III), estando en concordancia con la estructura en estado sólido del complejo de La(III) descrita anteriormente.

**Tabla 5.2.8.** Valores de los principales parámetros geométricos (distancias de enlace [Å], ángulos [°]) experimentales (rayos X) y calculados (DFT,  $\lambda\lambda$ ) de las estructuras de los complejos  $[\text{Ln}L^2]^{3+}$  y energías libres relativas ( $\text{kcal.mol}^{-1}$ ) de la conformación  $\lambda\delta$  con respecto a la conformación  $\lambda\lambda$ .<sup>a</sup>

		exp	calcd	$\Delta G^{\text{sol } b}$
La	La-N <sub>PY</sub>	2,623	2,662	7,62
	La-N <sub>AM</sub>	2,704	2,741	
	La-O <sub>A</sub>	2,587	2,662	
Ce	Ce-N <sub>PY</sub>		2,650	7,96
	Ce-N <sub>AM</sub>		2,729	
	Ce-O <sub>A</sub>		2,641	
Pr	Pr-N <sub>PY</sub>		2,640	8,43
	Pr-N <sub>AM</sub>		2,720	
	Pr-O <sub>A</sub>		2,626	
Eu	Eu-N <sub>PY</sub>		2,608	9,13
	Eu-N <sub>AM</sub>		2,693	
	Eu-O <sub>A</sub>		2,563	
Tb	Tb-N <sub>PY</sub>		2,594	9,46
	Tb-N <sub>AM</sub>		2,684	
	Tb-O <sub>A</sub>		2,535	
Tm	Tm-N <sub>PY</sub>		2,573	9,56
	Tm-N <sub>AM</sub>		2,666	
	Tm-O <sub>A</sub>		2,488	

<sup>a</sup> N<sub>PY</sub>, átomos de N piridínicos; N<sub>AM</sub>, átomos de N amínicos; O<sub>A</sub>, átomos de O amida. <sup>b</sup>  $\Delta G^{\text{sol}} = G^{\text{sol}}(\lambda\delta) - G^{\text{sol}}(\lambda\lambda)$ .

Los cálculos de las energías relativas también reflejan una estabilización de la conformación  $\lambda\lambda$  con respecto a la  $\lambda\delta$  a medida que disminuye el radio iónico de los iones lantánidos. Una situación similar fue observada previamente para los complejos de  $[\text{Ln}(L')^{3+}]$ . Sin embargo, la comparación relativa de las energías de ambas conformaciones calculadas para los complejos de  $[\text{Ln}(L^2)]^{3+}$  y  $[\text{Ln}(L')^{3+}]$  indican una fuerte estabilización de la conformación  $\lambda\delta$  en los complejos de  $L'$ .

### 5.2.8. Espectroscopia de RMN de $^1\text{H}$

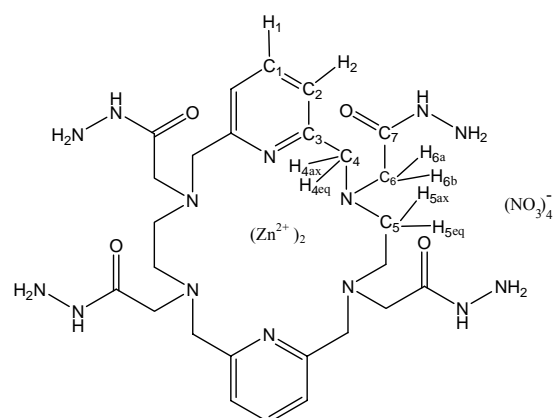
Se ha llevado a cabo un estudio estructural en disolución de los complejos de  $L^2$  con los iones lantánidos y con  $\text{Zn(II)}$  utilizando  $\text{D}_2\text{O}$  como disolvente, con el fin de realizar un estudio comparativo con los resultados obtenidos de la caracterización en estado sólido. Se han registrado para ello los espectros de RMN de  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ , DEPT, COSY y HSQC de los complejos diamagnéticos  $\text{Zn(II)}$  y  $\text{La(III)}$  y de los complejos paramagnéticos  $\text{Ce(III)}$ ,  $\text{Pr(III)}$ ,  $\text{Nd(III)}$  y  $\text{Eu(III)}$ .

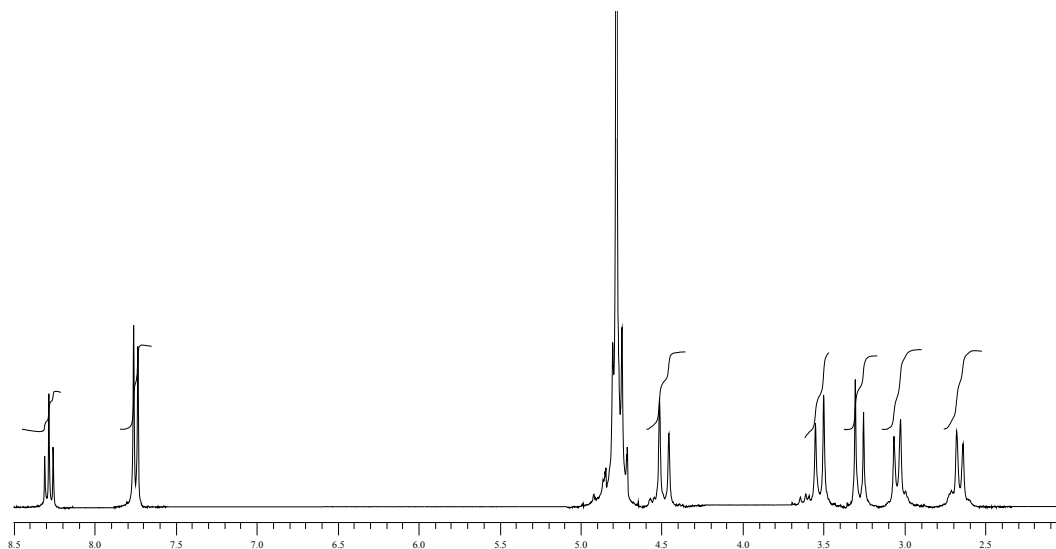
#### 5.2.8.1. Complejos diamagnéticos

Se han realizado los espectros de RMN de  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ , HSQC y COSY en  $\text{D}_2\text{O}$  para los complejos:  $[\text{ZnL}^2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $[\text{Zn}_2\text{L}^2](\text{NO}_3)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (tabla 5.2.9; espectro 5.2.7) y  $[\text{La}_2\text{L}^2](\text{NO}_3)_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (tabla 5.2.10; espectro 5.2.8).

**Tabla 5.2.9.** Datos de RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  del complejo  $[\text{Zn}_2\text{L}^2](\text{NO}_3)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  en  $\text{D}_2\text{O}$ .

$^1\text{H}$		$^{13}\text{C}$	
Asignación	$\delta$ (ppm)	Asignación	$\delta$ (ppm)
$\text{H}_1$	8,29 (t, 2H)	$\text{C}_1$	146,3
$\text{H}_2$	7,77 (d, 4H)	$\text{C}_2$	128,1
$\text{H}_{4\text{ax}}$	4,51 (d, 4H)	$\text{C}_3$	156,4
$\text{H}_{4\text{eq}}$	4,74 (d, 4H)	$\text{C}_4$	61,3
$\text{H}_{5\text{ax}}$	2,68 (d, 4H)	$\text{C}_5$	51,8
$\text{H}_{5\text{eq}}$	3,06 (d, 4H)	$\text{C}_6$	55,1
$\text{H}_{6\text{a}}$	3,30 (d, 4H)	$\text{C}_7$	170,3
$\text{H}_{6\text{b}}$	3,56 (d, 4H)		





**Espectro 5.2.7.** Espectro de RMN de <sup>1</sup>H del complejo [Zn<sub>2</sub>L<sup>2</sup>](NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O en D<sub>2</sub>O.

### ● Complejo de La(III)

La asignación de las señales de RMN de <sup>1</sup>H del complejo de La(III) se realizó con ayuda de los espectros 2D COSY y HSQC llevando a cabo una comparación con otros complejos polimacrocíclicos de La(III), sustituidos con grupos carboxilato o fosfonato.<sup>171,172,173</sup>

El espectro de RMN de <sup>1</sup>H del complejo de La(III) muestra ocho señales multipletes diferenciadas correspondientes a cada uno de los protones magnéticamente diferentes presentes en la molécula, lo que parece ser indicativo de una simetría D<sub>2</sub> del complejo en disolución. Esto se confirma en el espectro de <sup>13</sup>C, en el que se observan siete señales para los 26 átomos de carbono del ligando.

El espectro del complejo de La(III) (**espectro 5.2.8**) muestra un triplete y un doblete de intensidades relativas 1:2, a 7,84 y 7,37 ppm, correspondientes a los protones piridínicos H<sub>1</sub> y H<sub>2</sub> respectivamente (**tabla 5.2.10**). Las señales aparecen desplazadas aproximadamente 0,16 y 0,24 ppm a campo bajo con respecto a su posición en el espectro

<sup>171</sup> C. F. G. C. Geraldés, A. D. Sherry, G. E. Kiefer, *J. Magn. Reson.*, 97, (1992), 290.

<sup>172</sup> S. W. A. Bligh, N. Choi, C. F. G. C. Geraldés, S. Knoke, M. McPartlin, M. J. Sangane, T. M. Woodroffe, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1997), 4119.

<sup>173</sup> S. Aime, M. Botta, G. Ermondi. *Inorg. Chem.*, 31, (1992), 4291.

## Discusión de resultados

### Ligandos $L^2$

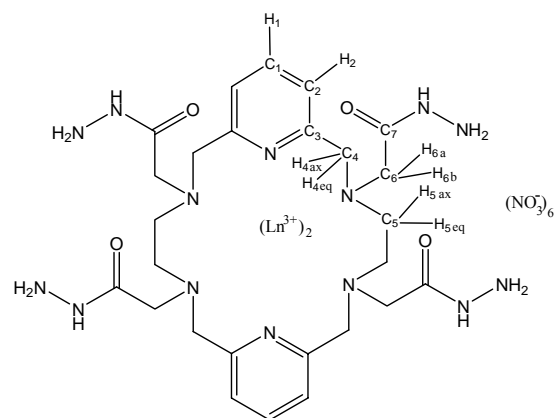
del ligando libre  $L^2$ , lo que pone de manifiesto la coordinación de los anillos piridínicos a los centros metálicos.

A pesar de que no se consiguió una asignación específica de los protones  $H_{ax}/H_{eq}$  y  $H_a/H_b$  por medio de los espectros de RMN bidimensionales, éstos pudieron asignarse utilizando la dependencia estereoquímica en los desplazamientos de protón, que resultan de la polarización de los enlaces C-H debido a la carga del catión.<sup>174</sup> Esto provoca un desapantallamiento de los protones  $H_{eq}$  y  $H_b$ , que apuntan en sentido contrario a la posición del ion La(III).

Los protones metilénicos  $H_{3ax}/H_{3eq}$  y  $H_{5ax}/H_{5eq}$  dan lugar a un sistema  $AB$ , mientras que los protones de las unidades de etilendiamina  $H_{4ax}/H_{4eq}$  dan lugar a un sistema  $AA'BB'$ . En el espectro de ligando libre, los protones  $H_4$ ,  $H_5$  y  $H_6$  dan lugar a singletes (**tabla 5.2.10**), por lo tanto, el espectro del complejo de La(III) confirma la coordinación del macrociclo y de los grupos *pendant-arms* al centro metálico en  $D_2O$ , teniendo también lugar importantes desplazamientos a campo bajo en el espectro de RMN de  $^{13}C$  (**tabla 5.2.10**).

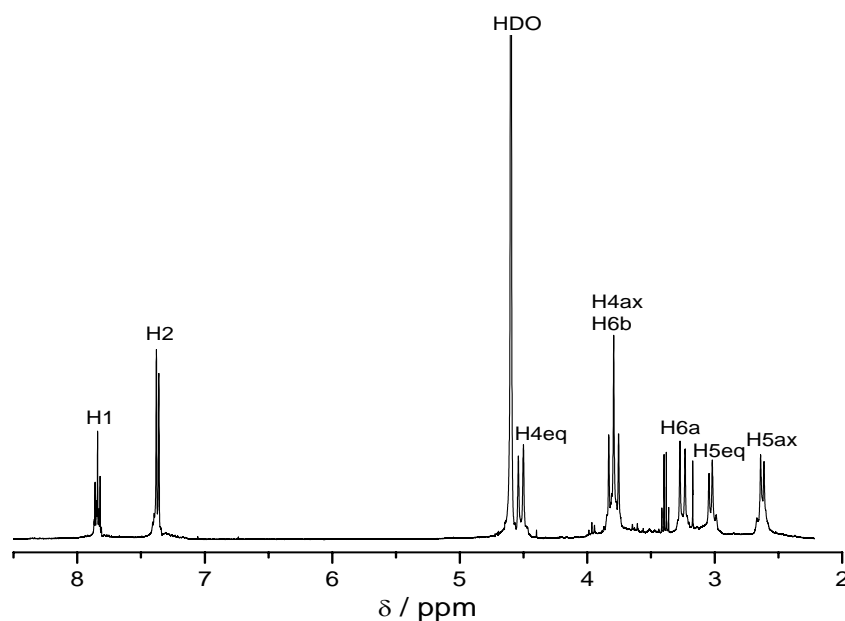
**Tabla 5.2.10.** Desplazamientos de RMN de  $^1H$  y  $^{13}C$  del complejo  $L^2$  y  $[La_2L^2](NO_3)_6 \cdot 5H_2O$  en  $D_2O$  (pD = 5,5) a 298 K.

$^1H$		$^{13}C$	
Asignación	$\delta$ (ppm)	Asignación	$\delta$ (ppm)
$H_1$	7,8 (t, 2H)	$C_1$	143,9
$H_2$	7,4 (d, 4H)	$C_2$	126,5
$H_{4ax}$	3,8 (d, 4H)	$C_3$	160,0
$H_{4eq}$	4,5 (d, 4H)	$C_4$	61,2
$H_{5ax}$	2,6 (d, 4H)	$C_5$	56,1
$H_{5eq}$	3,0 (d, 4H)	$C_6$	59,8
$H_{6a}$	3,2 (d, 4H)	$C_7$	175,4
$H_{6b}$	3,8 (d, 4H)		



<sup>a</sup>  $^3J_{1,2} = 7.6$  Hz. <sup>b</sup> Asignación sobre la base de los experimentos 2D HSQC y HSQC a 298 K.  $^3J_{1,2} = ^3J_{2,1} = 7.9$  Hz;  $^2J_{4eq,4ax} = 15.7$  Hz;  $^2J_{5ax,5eq} = ^2J_{5ax,5eq} = 10.5$  Hz;  $^2J_{6a,6b} = 15.9$  Hz.

<sup>174</sup> R. K. Harris, *Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy: A Physicochemical View*, London, (1983).



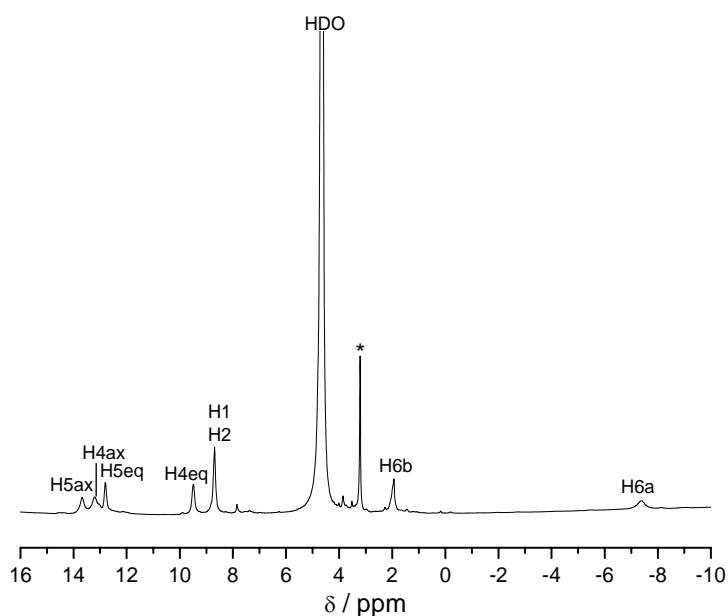
**Espectro 5.2.8.** Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  del complejo  $[\text{La}_2\text{L}^2](\text{NO}_3)_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  en  $\text{D}_2\text{O}$  (pD = 5,5) a 298 K.

### 5.2.8.2. Complejos paramagnéticos

Cuando un ligando interacciona con un ion paramagnético Ln(III) se produce un desplazamiento de las señales de RMN a frecuencias diferentes a las observadas cuando el ion lantánido es diamagnético. La magnitud de estos desplazamientos paramagnéticos depende tanto de la naturaleza del ion Ln(III), como de la posición relativa de los núcleos con respecto al centro metálico.<sup>175</sup>

Se ha llevado a cabo un estudio estructural en disolución de los complejos de  $L^2$  con los iones paramagnéticos Ce(III) (**espectro 5.2.9**), Pr(III), Nd(III) y Eu(III) utilizando  $\text{D}_2\text{O}$  como disolvente.

<sup>175</sup> J. A. Peters; J. Huskens; D. J. Raber, *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.*, 28, (1996), 283.



**Espectro 5.2.9.** Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  del complejo  $[\text{Ce}_2\text{L}^2](\text{NO}_3)_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$  en  $\text{D}_2\text{O}$  (pD = 5,5) a 298 K. El asterisco en el espectro denota la existencia de una impureza diamagnética.

Los espectros de RMN de  $^1\text{H}$  de los complejos paramagnéticos fueron asignados con la ayuda de los espectros 2D COSY. Cada complejo muestra ocho señales correspondientes a los ocho protones con un entorno magnético diferente del ligando, lo que de nuevo es indicativo de una simetría  $\text{D}_2$  efectiva para los complejos en disolución.

#### 5.2.8.2.1. Análisis de los LIS

Como el radio iónico de los lantánidos va disminuyendo a lo largo de la serie, generalmente tienen lugar pequeños cambios en la disposición de ligando alrededor del ion  $\text{Ln}(\text{III})$ , que sólo se ven reflejados en pequeños cambios en  $G_i$ . Los valores de  $C_j$  para la primera parte de la serie ( $\text{Ce} \rightarrow \text{Eu}$ ) son mucho más pequeños (0,7-11 en valores absolutos) que los de la segunda parte de la serie ( $\text{Tb} \rightarrow \text{Yb}$ ; 22-100 en valores absolutos). Por lo tanto, pequeños cambios en  $G_i$  son magnificados por la **ecuación 12 (apartado 4.9.1.1)** y en las representaciones suelen aparecer desviaciones de la linealidad en el centro de la serie de los lantánidos. Sin embargo, los valores de  $F_i$  no se ven afectados por estas pequeñas variaciones estructurales, por lo que las representaciones de acuerdo con

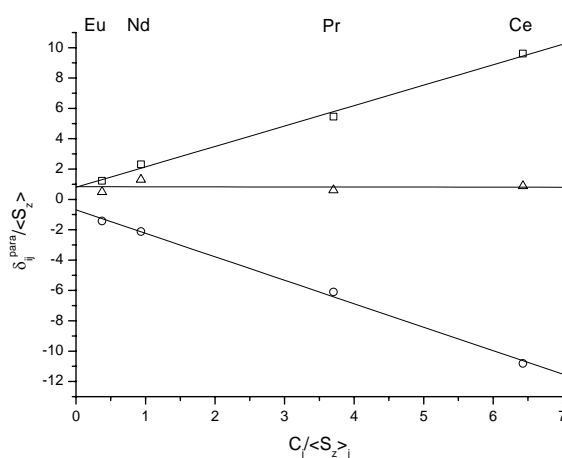


la **ecuación 13** no presentan estas discontinuidades. La no linealidad en las representaciones de los valores de los LIS de acuerdo con las **ecuaciones 12 y 13** indica que a lo largo de la serie de los Ln(III) tienen lugar cambios estructurales significativos, como por ejemplo cambios en el modo de coordinación del ligando, o que los coeficientes del campo cristalino varían a lo largo de la serie.

$$\frac{LIS_i}{\langle S_z \rangle_j} = F_i + \frac{C_j}{\langle S_z \rangle_j} G_i \quad (\text{ec. 12})$$

$$\frac{LIS_i}{C_j} = \frac{\langle S_z \rangle_j}{C_j} F_i + G_i \quad (\text{ec. 13})$$

$$\Delta_p = D_1 \frac{3 \cos^2 \theta - 1}{r^3} + D_2 \frac{\text{sen}^2 \theta \cos 2\phi}{r^3} \quad (\text{ec. 14})$$



**Figura 5.2.5.** Representación para la separación de las contribuciones de contacto y dipolares para los LIS de acuerdo con la **ec. 12** para  $H_1(\Delta)$ ,  $H_{4ax}(\square)$  and  $H_{6a}(\circ)$ .

La representación de los desplazamientos obtenidos para los complejos de los iones Ln(III) con el ligando  $L^2$  (Ln = Ce, Pr, Nd y Eu) sigue una correlación lineal de acuerdo con las **ecuaciones 12 y 13** indicando que los complejos son isoestructurales en  $D_2O$  (ver **figura 5.2.5**).

## Discusión de resultados

### Ligandos $L^2$

De las pendientes y ordenadas en el origen de los gráficos anteriores se obtuvieron los valores de las contribuciones de contacto ( $F_i$ ) y dipolares ( $G_i$ ), que se recogen en la **tabla 5.2.11**. Estos valores indican que la mayoría de los protones tienen contribuciones considerables de ambos mecanismos, aunque la contribución de contacto es dominante para la mayoría de los núcleos.

**Tabla 5.2.11.** Desplazamientos de RMN  $^1\text{H}$  (ppm), valores obtenidos para los términos de contacto ( $F_i$ ) y dipolares ( $G_i$ ) para los complejos  $[\text{LnL}^2]^{3+}$  en  $\text{D}_2\text{O}$  a  $\text{pD}\sim 5,5$ .

	Ce	Pr	Nd	Eu	$F_i$	$G_i$
$\text{H}_1$	8,70	9,66	13,69	2,50	$0,49 \pm 0,25$	$0,00 \pm 0,09$
$\text{H}_2$	8,70	10,55	15,04	-0,73	$0,73 \pm 0,29$	$0,02 \pm 0,10$
$\text{H}_{4\text{ax}}$	13,21	19,98	14,17	-9,30	$0,73 \pm 0,11$	$1,35 \pm 0,07$
$\text{H}_{4\text{eq}}$	9,50	15,37	15,04	-15,19	$1,65 \pm 0,06$	$0,52 \pm 0,02$
$\text{H}_{5\text{ax}}$	13,70	20,69	1,49	-1,82	$-1,12 \pm 0,68$	$1,92 \pm 0,18$
$\text{H}_{5\text{eq}}$	12,82	22,48	12,18	-19,38	$1,60 \pm 0,26$	$1,37 \pm 0,09$
$\text{H}_{6\text{a}}$	-7,34	-14,87	-6,28	18,43	$-0,86 \pm 0,05$	$-1,55 \pm 0,06$
$\text{H}_{6\text{b}}$	2,00	3,42	1,01	1,16	$0,33 \pm 0,25$	$-0,26 \pm 0,13$

Utilizando la **ec. 14**, Forsberg y col.<sup>176</sup> desarrollaron un programa informático para analizar los datos de los desplazamientos LIS que predice a partir de la estructura geométrica del complejo en disolución, los efectos del ion paramagnético sobre los núcleos del ligando. La ventaja de este método es que permite una rutina de asignación, que permuta los valores de los LIS de los núcleos seleccionados hasta obtener el mejor acuerdo entre los valores calculados y los experimentales. Las coordenadas atómicas obtenidas de los cálculos DFT para los sistemas  $[\text{LnL}^2]^{3+}$  ( $\text{Ln} = \text{Ce}, \text{Pr}$  y  $\text{Eu}$ ) se emplearon para analizar el acuerdo entre los datos de LIS experimentales y los calculados utilizando el método de Forsberg. Los valores de los desplazamientos dipolares experimentales inducidos por los iones  $\text{Ln}^{3+}$  se tomaron para cada protón como  $\delta_{ij}^{\text{dip}} = G_i C_j$  (**ec. 10**), utilizando los valores de  $G_i$  obtenidos a partir de las representaciones de Reilley.

<sup>176</sup> J. H. Forsberg, R. M. Delaney, Q. Zhao, G. Harakas, R. Chandran, *Inorg. Chem.*, 34, (1995), 3705.

La calidad del ajuste lineal se estimó utilizando el factor de acuerdo  $AF_i$ .<sup>177</sup>

$$AF_i = \left[ \sum_j (\delta_{ij}^{\text{exp}} - \delta_{ij}^{\text{calc}})^2 / \sum_j (\delta_{ij}^{\text{exp}})^2 \right]^{1/2} \quad (\text{ec. 20})$$

En esta ecuación,  $\delta_{ij}^{\text{calc}}$  representa los desplazamientos paramagnéticos calculados para el protón  $i$  en un complejo de un ion lantánido  $j$  a partir de los valores de  $F_i$  y  $G_i$  recogidos en la **tabla 5.2.11**.

El factor de acuerdo entre los valores de los desplazamientos isotrópicos experimentales y los calculados a partir de la estructura optimizada mostrando una conformación  $\lambda\lambda$  es razonablemente bueno, tal y como indica el factor de acuerdo obtenido ( $AF_j = 0,1522-0,1276$ ), mientras que para una conformación  $\lambda\delta$  los factores de acuerdo obtenidos son peores ( $AF_j = 0,60-0,79$  para Ce y Eu, respectivamente) (**tabla 5.2.12**).

**Tabla 5.2.12.** Comparación de los valores experimentales y calculados de los desplazamientos dipolares de  $^1\text{H}$  (ppm) para los complejos  $[\text{LnL}^2]^{3+}$ .

	Ce		Pr		Eu	
	$\delta_{i,\text{exp}}^{\text{dip}}$	$\delta_{i,\text{calcd}}^{\text{dip}}$	$\delta_{i,\text{exp}}^{\text{dip}}$	$\delta_{i,\text{calcd}}^{\text{dip}}$	$\delta_{i,\text{exp}}^{\text{dip}}$	$\delta_{i,\text{calcd}}^{\text{dip}}$
H <sub>1</sub>	0,00	0,30	0,00	0,52	0,00	-0,20
H <sub>2</sub>	-0,13	-0,34	-0,22	-0,58	0,08	0,20
H <sub>4ax</sub>	-8,51	-9,14	-14,85	-15,93	5,40	5,76
H <sub>4eq</sub>	-3,28	-4,55	-5,72	-7,89	2,08	2,79
H <sub>5ax</sub>	-12,10	-11,82	-21,12	-20,56	7,68	7,41
H <sub>5eq</sub>	-8,63	-8,90	-15,07	-15,47	5,48	5,56
H <sub>6a</sub>	9,77	8,31	17,05	14,83	-6,2	-5,70
H <sub>6b</sub>	1,64	-0,57	2,86	-0,91	-1,04	0,25
$D_1^b$		$-480 \pm 15$		$-832 \pm 25$		$297 \pm 8$
$D_2^b$		$398 \pm 39$		$687 \pm 63$		$-242 \pm 20$
$AF_j$		0,1522		0,1449		0,1276

<sup>a</sup> Valores calculados de los desplazamientos bipolares a partir de la **ec. 10** y de la coordinación molecular obtenida de los cálculos DFT para los complejos  $[\text{LnL}^2]^{3+}$  mostrando una conformación  $\lambda\lambda$ . <sup>b</sup> En ppm·Å<sup>3</sup>.

<sup>177</sup> R. E. Davis, M. R. Willcott, *J. Am. Chem. Soc.*, 94, (1972), 1744.

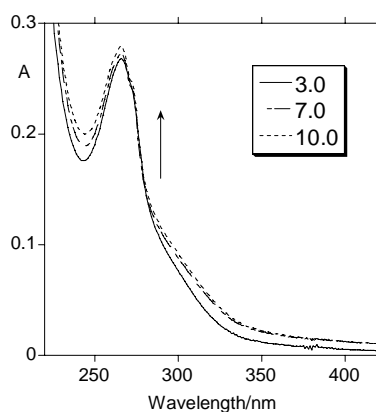
Estos resultados son indicativos de que los complejos  $[\text{LnL}^2]^{3+}$  presentan una conformación  $\lambda\lambda$  en disolución acuosa, como se observa en estado sólido en el caso del complejo de La(III). Estos datos también son concordantes con las energías relativas de las conformaciones  $\delta\lambda$  y  $\lambda\lambda$  obtenidas de los cálculos DFT. Los factores de acuerdo obtenidos para los complejos en la conformación  $\lambda\lambda$  son especialmente buenos si consideramos que muchos núcleos protónicos ( $\text{H}_1$ ,  $\text{H}_2$  y  $\text{H}_{6b}$ ) presentan contribuciones dipolares pequeñas, que inducen gran incertidumbre en los valores de  $G_i$  obtenidos a partir de los dibujos de acuerdo con la ecuación **ec. 12** para esos protones (**tabla 5.2.11**). Los valores de  $AF_j$  dados en la **tabla 5.2.12** también muestran que el acuerdo entre los desplazamientos dipolares experimentales y los calculados aumenta a medida que el radio iónico de los iones lantánidos disminuyen. Esto se atribuye al hecho de que nuestros cálculos DFT sobreestiman las distancias Ln-dador, como es evidente por comparación entre las distancias teóricas y experimentales mostradas en la **tabla 5.2.8**. Como consecuencia, la geometría calculada para el complejo  $[\text{EuL}^2]^{3+}$ , que presenta la distancia más corta Ln-dador de los tres complejos estudiados, proporciona los mejores acuerdos con los datos experimentales.

En la **tabla 5.2.12** aparecen recogidos los valores de  $D_1$  y  $D_2$ , proporcionando el mejor ajuste entre los desplazamientos dipolares experimentales y los calculados. Como es de esperar para un sistema no axial, los valores obtenidos de  $D_1$  y  $D_2$  definen un tensor susceptibilidad  $\chi$  rómbico. Los ejes magnéticos que definen el tensor susceptibilidad  $\chi$  son tales que el eje “y” contiene dos átomos de nitrógeno piridínicos, el eje “x” es perpendicular al mejor plano definido por los seis nitrógenos del macrociclo, y el eje “z” pasa a través del centro del enlace C-C de las unidades de etilendiamina. Por lo tanto, la orientación del tensor susceptibilidad magnética está definida por los tres ejes  $C_2$  de la molécula cuyo grupo puntual es el  $D_2$ , como se observó previamente para los complejos de  $\text{L}^{166}$ .

Los análisis de los desplazamientos dipolares inducidos en el Ce(III) usando las coordenadas cartesianas tomadas de la estructura cristalina de rayos X del complejo de La(III) proporciona acuerdos similares entre los desplazamientos dipolares experimentales y los calculados ( $AF_j = 0,114$ ), con valores de  $D_1$  y  $D_2$  de  $-449 \pm 19$  y  $414 \pm 19$  ppm.Å<sup>3</sup>, respectivamente.

### 5.2.9. Espectroscopia UV-VIS

El espectro de absorción del ligando  $L^2$  en agua muestra una banda a 268 nm asignable a las transiciones  $\pi-\pi^*$  presentes en el ligando. Como se observa en la **figura 5.2.6**, el espectro es independiente del pH. Este resultado se ha observado previamente en otros ligandos macrocíclicos poliamínicos que contienen unidades piridínicas, en donde los átomos de nitrógenos piridínicos no parecen experimentar ningún tipo de proceso de protonación en este rango de pH.<sup>178</sup>



**Figura 5.2.6.** Espectro de absorción del ligando  $L^2$  en función del pH en agua ( $T^a$  298 K).

Se llevó a cabo la caracterización espectrofotométrica de complejos del ligando  $L^2$  en agua a temperatura ambiente (ver anexo). En la región UV del espectro, se observa la misma banda que en el espectro de ligando libre centrada a aproximadamente 260 nm, asociada con la transición electrónica  $\pi-\pi^*$  de los anillos piridínicos presentes en el esqueleto macrocíclico.<sup>179</sup>

En los espectros UV-Vis en solución de los complejos  $[\text{Co}_2L^2](\text{ClO}_4)_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  y  $[\text{Co}_2L^2](\text{NO}_3)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , se observan bandas a 522, 600 y 965 nm y a 521, 629 y 965 nm, respectivamente. Las tres bandas son asignables a las transiciones  $d-d$  de los iones  $\text{Co}(\text{II})$   $^4T_{1g}(\text{F}) \rightarrow ^4T_{1g}(\text{P})(\nu_3)$ ,  $^4T_{1g}(\text{F}) \rightarrow ^4A_{2g}(\nu_2)$  y  $^4T_{1g}(\text{F}) \rightarrow ^4T_{2g}(\nu_1)$ , respectivamente. La posición de las bandas observada en la región visible del espectro sugiere un índice de coordinación seis para cada centro metálico.<sup>58</sup>

<sup>178</sup> M. P. Clares, J. Aguilar, R. Aucejo, C. Lodeiro, M. T. Albelda, F. Pina, J. C. Lima, A. J. Parola, J. Pina, J. S. de Melo, C. Soriano, E. García-España, *Inorg. Chem.*, 43, (2004), 6114.

<sup>179</sup> E. Pretsch, T. Clerc, J. Seibl, W. Simon, *Tables of Spectral Data for Structure Determination of Organic Compounds*, 2nd ed., Springer, (1989).

---

Ligandos  $L^2$

En el caso de los complejos  $[\text{Ni}_2\text{L}^2](\text{ClO}_4)_4 \cdot 5\text{CH}_3\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{O}$  y  $[\text{Ni}_2\text{L}^2](\text{NO}_3)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , se observan bandas a 579 y 958 nm y a 568 y 968 nm, asignables a las transiciones  $d-d$  de los iones  $\text{Ni(II)}$   ${}^3\text{A}_{2g} \rightarrow {}^3\text{T}_{1g}(\text{F})(\nu_2)$  y  ${}^3\text{A}_{2g} \rightarrow {}^3\text{T}_{2g}(\text{F})(\nu_1)$ , respectivamente. La posición de las bandas observada es típica en complejos octaédricos de  $\text{Ni(II)}$ .<sup>58</sup>

En el caso de los complejos  $[\text{Cu}_2\text{L}^2](\text{ClO}_4)_4 \cdot 6\text{CH}_3\text{OH}$  y  $[\text{Cu}_2\text{L}^2](\text{NO}_3)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , se observan bandas a 349 y 694 y a 359 y 685 nm, respectivamente. La primera de las bandas es asignable a la banda TCML mientras que las bandas anchas observadas para cada complejo de  $\text{Cu(II)}$  a 694 y 685 nm, respectivamente, son asignables a las transiciones  $d-d$  de los iones  $\text{Cu(II)}$   ${}^2\text{E}_g \rightarrow {}^2\text{T}_{2g}$ . Esto sugiere un índice de coordinación seis para cada centro metálico; sin embargo, debido al efecto Jahn-Teller presente en los complejos de  $\text{Cu(II)}$ , esta banda también podría ser indicativa de una simetría tetragonal distorsionada para cada centro de cobre.<sup>58</sup>

En ausencia de una estructura cristalina, el establecimiento del entorno coordinativo de los centros metálicos, en estos sistemas, debe hacerse con cierta cautela. Teniendo en cuenta que se trata de un sistema con 18 potenciales átomos dadores, existen muchas combinaciones posibles para establecer un entorno octaédrico para cada uno de los centros metálicos.

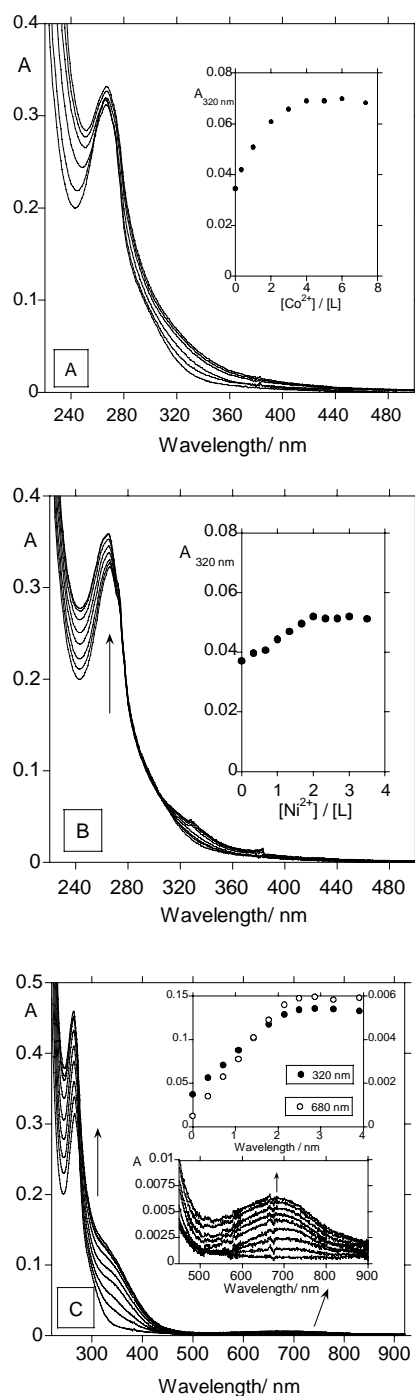
Otro de los estudios llevados a cabo en disolución fue la valoración espectrofotométrica del ligando  $L^2$  en agua con la adición de cantidades crecientes de sales metálicas de  $\text{Co(II)}$ ,  $\text{Ni(II)}$  y  $\text{Cu(II)}$  a temperatura ambiente, lo que permitió determinar la estequiometría en disolución (**figura 5.2.7**).

La representación de la variación de la absorción a 320 nm en función del número de equivalentes de sal metálica añadidos a la disolución, indica la formación de complejos con estequiometría 1:2 L:M. En todos los casos se observó un desplazamiento hacia el azul en la banda asignada al anillo piridínico centrada a 260 nm, indicando la interacción de este cromóforo con cada ion metálico en disolución.<sup>180, 181</sup>

---

<sup>180</sup> M. P. Clares, J. Aguilar, R. Aucejo, C. Lodeiro, M. T. Albelda, F. Pina, J. C. Lima, A. J. Parola, J. Pina, J. S. de Melo, C. Soriano, E. García-España, *Inorg. Chem.*, 43, (2004), 6114.

<sup>181</sup> A. Tamayo, C. Lodeiro, L. Escriche, J. Casabó, B. Covelo, P. González, *Inorg. Chem.*, 44, (2005), 8105.



**Figura 5.2.7.** Espectros de absorción en agua del ligando  $L^2$  en función del aumento de equivalentes añadidos de  $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  (A),  $Ni(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$  (B) y  $Cu(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  (C). Los recuadros muestran la absorbancia a 320 y a 680 nm . ( $[L^2] = 1,00 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ , 298 K).

### 5.2.10. Conclusiones

**I.** Por reacción del ligando L con bromoacetato de etilo, en acetonitrilo y en presencia de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, se consiguió un producto intermedio éster que por tratamiento con hidrazina hidratada en etanol permitió obtener un aceite de color amarillo que se caracterizó como el ligando L<sup>2</sup>. Se han obtenido cristales adecuados del ligando L<sup>2</sup> para su estudio mediante difracción de rayos X.

**II.** En la reacción entre el ligando L<sup>2</sup> y las sales de iones de metales de transición y post-transición en metanol, se obtuvieron los complejos [ML<sup>2</sup>](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.xH<sub>2</sub>O (M = Zn(II)), [M<sub>2</sub>L<sup>2</sup>](ClO<sub>4</sub>)<sub>4</sub>.xH<sub>2</sub>O.yCH<sub>3</sub>OH (M = Co(II), Ni(II), Cu(II) y Cd(II)) y [M<sub>2</sub>L<sup>2</sup>](NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>.xH<sub>2</sub>O (M = Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II) y Cd(II)). En la reacción entre el ligando L<sup>2</sup> y las sales de iones lantánidos en metanol, se obtuvieron los complejos [M<sub>2</sub>L<sup>2</sup>](NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>.xH<sub>2</sub>O (M = La(III), Ce(III), Pr(III), Nd(III), Sm(III), Eu(III), Gd(III), Tb(III), Dy(III), Ho(III) y Er(III)).

**III.** En los espectros IR de los complejos las bandas de vibración características del anillo de piridina y las asociadas al modo de vibración ν(C=O) aparecen desplazadas con respecto al macrociclo libre debido a la coordinación de estos grupos a los átomos metálicos. En los espectros IR de los perclorato-complejos, se observa un desdoblamiento de la banda intensa en torno a 1100 cm<sup>-1</sup>, que podría indicar la presencia de perclorato coordinado o la existencia de interacciones por enlace de hidrógeno. La presencia de una banda muy intensa a 1384 cm<sup>-1</sup> en los espectros IR de los nitrato-complejos, pone de manifiesto la presencia en estado sólido de grupos nitrato iónicos.

**IV.** En los espectros de masas FAB<sup>+</sup> se observan picos que indican la integridad del ligando en los complejos metálicos de L<sup>2</sup>.

**V.** Por concentración lenta de las aguas madres de reacción del ligando L<sup>2</sup> con La(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>·5H<sub>2</sub>O se obtuvieron cristales adecuados para su estudio mediante difracción de rayos X de fórmula [LaL<sup>2</sup>]Br<sub>1,5</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>1,5</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>. Los cristales contienen el complejo mononuclear decaordinado [LaL<sup>2</sup>]<sup>3+</sup>, en donde el catión metálico se encuentra endomacrocíclicamente coordinado.

**VI.** Los resultados del estudio computacional indican que la conformación λλ (o



$\delta\delta$ ) es más estable a lo largo de la serie de los Ln(III) desde La(III) a Tm(III), estando en concordancia con la estructura en estado sólido del complejo de La(III) descrita anteriormente. Los cálculos de las energías relativas también reflejan una estabilización de la conformación  $\lambda\lambda$  con respecto a la  $\lambda\delta$  a medida que disminuye el radio iónico de los iones lantánidos.

**VII.** La no linealidad en las representaciones de los valores de los LIS indica que a lo largo de la serie de los Ln(III) tienen lugar cambios estructurales significativos, como por ejemplo cambios en el modo de coordinación del ligando, o que los coeficientes del campo cristalino varían a lo largo de la serie.

**VIII.** El acuerdo entre los valores de los desplazamientos isotrópicos experimentales y los calculados a partir de la estructura optimizada mostrando una conformación  $\lambda\lambda$  es razonablemente mejor que el factor de acuerdo obtenido para una conformación  $\lambda\delta$ .

**IX.** La representación de los desplazamientos obtenidos para los complejos de los iones Ln(III) con el ligando  $L^2$  ( $L_n = Ce, Pr, Nd$  y  $Eu$ ) sigue una correlación lineal de acuerdo con las **ecuaciones 12 y 13** indicando que los complejos son isoestructurales en  $D_2O$ .

**X.** Los espectros electrónicos obtenidos para los complejos de Co(II) y Ni(II) sugieren una geometría octaédrica, y en el caso de los complejos de Cu(II) son indicativos de una geometría tetragonal distorsionada.

Los resultados de este capítulo se encuentran recogidos en las publicaciones:

**A hexaaza macrocyclic ligand containing acetohydrazide pendants for Ln(III) complexation in aqueous solution. Solid-state and solution structures and DFT calculation**, C. Núñez, R. Bastida, A. Macías, M. Mato-Iglesias, C. Platas-Iglesias, L. Valencia, *Dalton Trans.*, (2008), 3841.

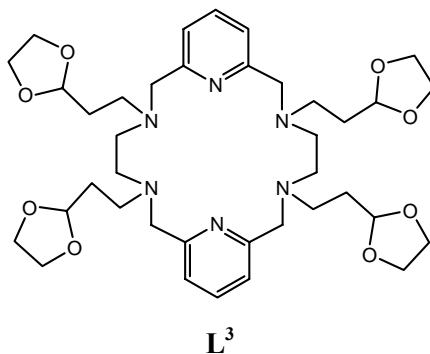
**Water soluble dinuclear complexes with a hexaaza macrocyclic ligand bearing four acetohydrazide groups**, C. Nuñez, R. Bastida, A. Macias, C. Lodeiro, L. Valencia, *Inorg. Chim. Acta.*, (2009), doi:10.1016/j.ica.2009.03.026.

*Discusión de resultados*

---

*Ligandos  $L^2$*

### 5.3. Ligando $L^3$



#### 5.3.1. Síntesis del ligando

A partir del ligando  $L$  se llevó a cabo una reacción de alquilación de los grupos amina secundarios, utilizando para ello como agente alquilante el derivado halogenado 2-(2-bromoetil)-1,3-dioxolano. El disolvente empleado fue acetonitrilo y se usó  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  como medio básico, obteniéndose a un aceite de color marrón que se caracterizó como el ligando tetrasustituido  $L^3$ , con un rendimiento del 65,5 %.

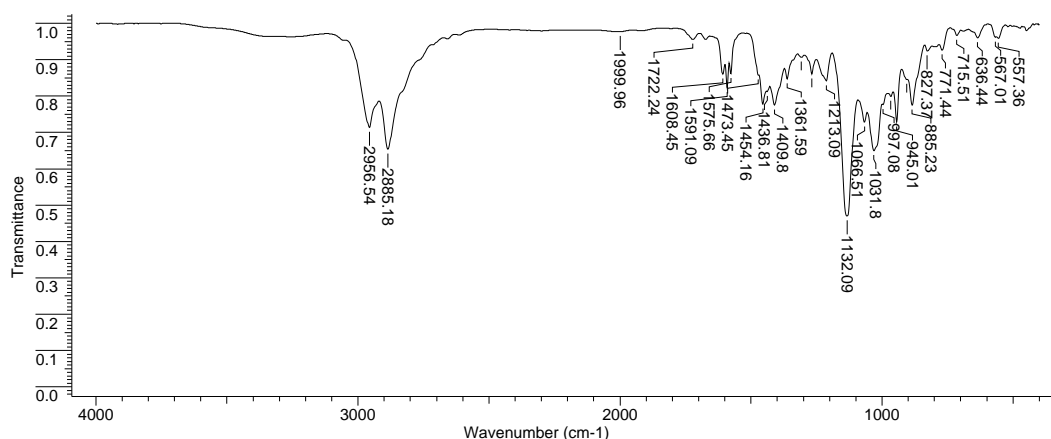
El ligando fue caracterizado por análisis elemental, espectroscopia IR, espectrometría de masas FAB de ion positivo y RMN de  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ , DEPT, COSY y HMQC. Los datos analíticos son concordantes con la formulación  $L^3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ .

En el espectro IR del ligando  $L^3$  (**espectro 5.3.1**) no se observa la presencia de la banda característica de amina secundaria en la zona de  $3300\text{-}3400\text{ cm}^{-1}$ ; lo cual pone de manifiesto la alquilación de todos los grupos amina.

Las bandas debidas a la incorporación de los grupos *pendant-arms* etildioxolano aparecen a  $2885\text{ cm}^{-1}$  y  $945\text{ cm}^{-1}$ , asignables a los modos de vibración  $\nu(\text{O-CH-O})$  y  $\nu(\text{C-O-C})$ , respectivamente.<sup>152</sup>

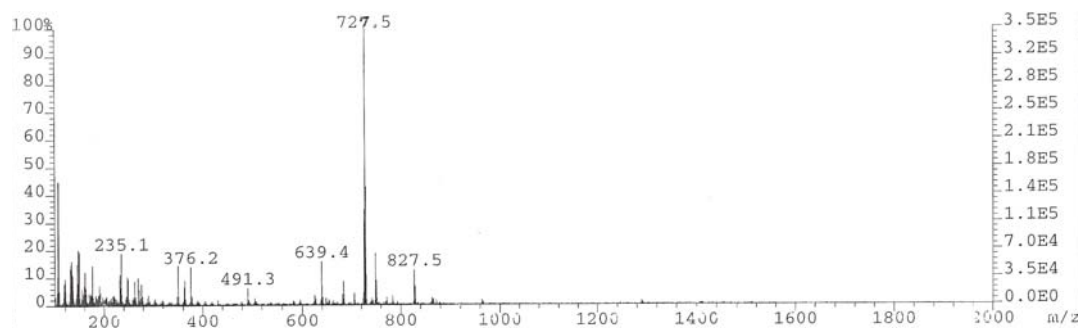
Las bandas correspondientes a los dos modos de vibración de la piridina  $\nu(\text{C=N})$  y  $\nu(\text{C=C})$  aparecen a  $1591\text{ cm}^{-1}$  y  $1454\text{ cm}^{-1}$ .<sup>153</sup>

Ligandos  $L^3$



**Espectro 5.3.1.** Espectro IR del ligando  $L^3$ .

El espectro de masas  $FAB^+$  (**espectro 5.3.2**) confirma la presencia de los cuatro grupos *pendant-arms* incorporados en el esqueleto del ligando ya que muestra un pico con valor de  $m/z$  de 727 correspondiente al macrociclo protonado  $[L^3+H]^+$ .

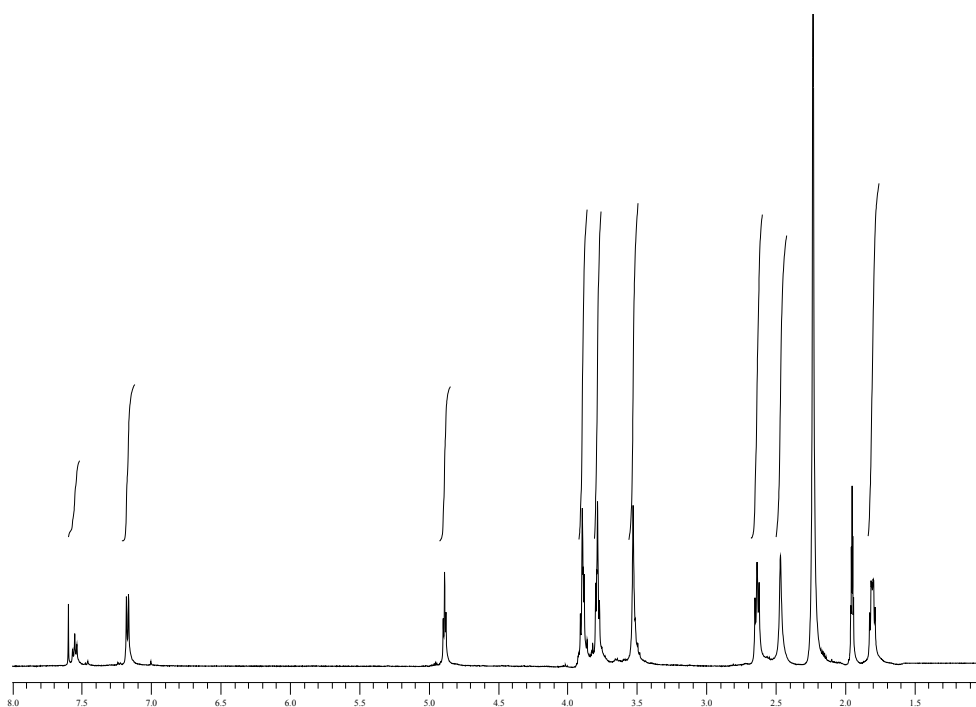
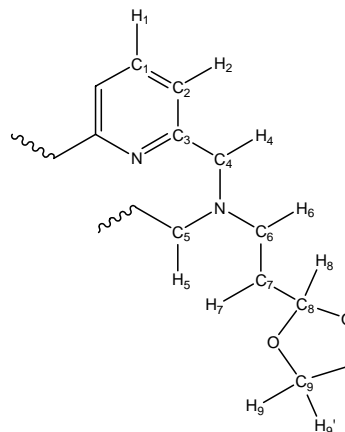


**Espectro 5.3.2.** Espectro de masas  $FAB^+$  de  $L^3$ .

Los espectros de RMN de  $^1H$  (**espectro 5.3.3**) y  $^{13}C$ , realizados en  $CD_3CN$ , confirman la integridad del ligando  $L^3$  en disolución. Para la asignación de las señales de los protones se registraron los espectros homonuclear  $^1H$  (COSY) y heteronuclear  $^1H/^{13}C$  (HSQC). Los espectros muestran que los cuatro cuadrantes del ligando macrocíclico son magnéticamente equivalentes. Las señales correspondientes a los átomos de hidrógeno piridínicos aparecen como un triplete y un doblete, mientras que las de los protones  $H_4$  y  $H_5$  aparecen como singletes y las de los protones  $H_6$ ,  $H_7$ ,  $H_8$ ,  $H_9$  y  $H_9'$  aparecen como tripletes en la región alifática del espectro (**tabla 5.3.1**).

**Tabla 5.3.1.** Datos de RMN de <sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C del ligando L<sup>3</sup> en CD<sub>3</sub>CN.

<sup>1</sup> H		<sup>13</sup> C	
<u>Asignación</u>	<u>δ (ppm)</u>	<u>Asignación</u>	<u>δ (ppm)</u>
H <sub>1</sub>	7,55 (t, 2H)	C <sub>1</sub>	137,40
H <sub>2</sub>	7,16 (d, 4H)	C <sub>2</sub>	121,66
		C <sub>3</sub>	160,16
H <sub>4</sub>	3,53 (s, 8H)	C <sub>4</sub>	61,06
H <sub>5</sub>	2,47 (s, 8H)	C <sub>5</sub>	52,68
H <sub>6</sub>	2,64 (t, 8H)	C <sub>6</sub>	51,62
H <sub>7</sub>	1,85 (t, 8H)	C <sub>7</sub>	32,84
H <sub>8</sub>	4,89 (t, 8H)	C <sub>8</sub>	103,34
H <sub>9</sub> y H <sub>9</sub> '	3,89 (t, 8H)	C <sub>9</sub>	65,46
	3,78 (t, 8H)		



**Espectro 5.3.3.** Espectro de RMN de <sup>1</sup>H del ligando L<sup>3</sup> en CD<sub>3</sub>CN.

### 5.3.2. Estructura cristalina del ligando $[HL^3](H_2O)Br$

Mediante una recristalización lenta del ligando macrocíclico  $L^3$  en acetonitrilo, se obtuvieron cristales adecuados para su estudio por difracción de rayos X. La estructura corresponde a la fórmula  $HL^3(H_2O)Br$ , donde el ligando se encuentra protonado para mantener la neutralidad eléctrica de la red.

Los datos cristalográficos se encuentran recogidos en la **tabla 5.3.2**. La estructura cristalina y las distancias de enlace más importantes se muestran en la **figura 5.3.1**.

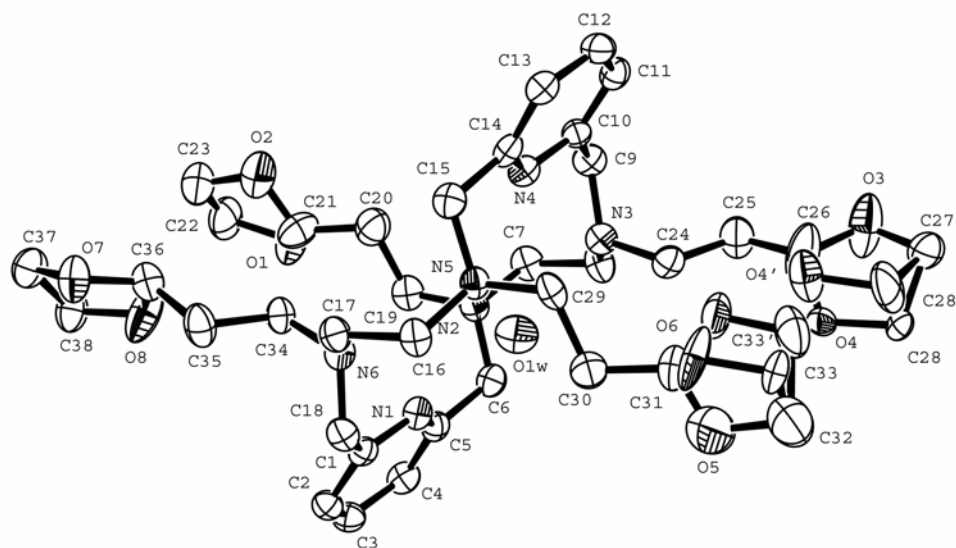
El ligando adopta una conformación prácticamente planar, con los seis átomos de nitrógeno de la molécula describiendo un plano distorsionado (rms: 0,5888). El ángulo diedro entre dos anillos piridínicos (rms: 0,0052 y 0,0103) es de  $2^\circ$  y la distancia que separa esos planos que contienen a los anillos es de 0,01 Å.

Dos átomos de dos grupos dioxolano están desordenados y se han encontrado dos posiciones para dos de los átomos de cada anillo con factores de ocupación del 50%. Los cuatro grupos *pendant-arms* se disponen hacia el exterior de la cavidad macrocíclica, dos de ellos hacia cada lado del plano central del anillo.

La estructura muestra la presencia de una molécula de agua situada aproximadamente en el centro de la cavidad macrocíclica, presumiblemente interaccionando por enlace de hidrógeno con los átomos de N de la molécula de ligando.

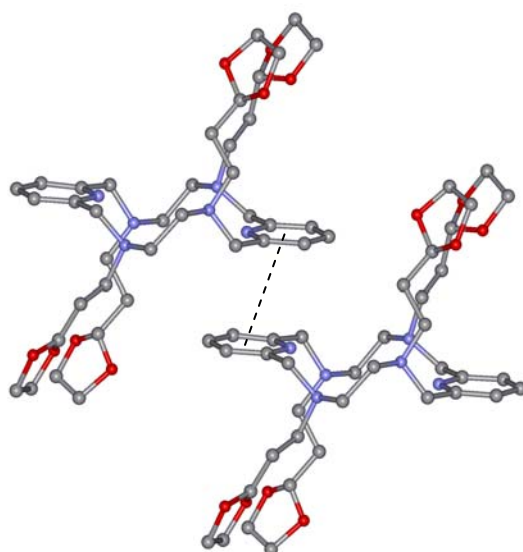
Existen interacciones intermoleculares *face-to-face*  $\pi,\pi$ -stacking entre anillos de piridina de moléculas contiguas (**figura 5.3.2**). El anillo de piridina de una molécula interacciona con el anillo de piridina de otra molécula en la posición  $x, y+1, z$ . Los anillos de piridina forman un ángulo de  $2^\circ$  entre sí, siendo la distancia entre los planos que contienen a los anillos aromáticos de 3,5 Å, y la distancia entre los centroides de 3,80 Å (ángulo de deslizamiento =  $22,9^\circ$ ).

La presencia del ion  $Br^-$  podría provenir de la síntesis del ligando  $L$ , que fue aislado como el derivado hidrobromado  $L \cdot 4HBr$ , o también podría deberse a la presencia de impurezas de la reacción de alquilación con 2-(2-bromoetil)-1,3-dioxolano.



**Figura 5.3.1.** Estructura cristalina del ligando  $[HL^3](H_2O)Br$ . Distancias de enlace (Å):

C(1)-N(1) 1,341(7), C(1)-C(2) 1,403(8), C(1)-C(18) 1,514(8), C(2)-C(3) 1,380(8), C(3)-C(4) 1,400(9), C(4)-C(5) 1,388(8), C(5)-N(1) 1,350(7), C(5)-C(6) 1,508(8), C(6)-N(2) 1,469(7), C(7)-N(2) 1,448(7), C(7)-C(8) 1,539(8), C(8)-N(3) 1,464(7), C(9)-N(3) 1,489(7), C(9)-C(10) 1,511(8), C(10)-N(4) 1,350(7), C(10)-C(11) 1,382(8), C(11)-C(12) 1,398(9), C(12)-C(13) 1,398(9), C(13)-C(14) 1,383(8), C(14)-N(4) 1,347(7), C(14)-C(15) 1,492(8), C(15)-N(5) 1,485(7), C(16)-N(5) 1,505(7), C(16)-C(17) 1,533(7), C(17)-N(6) 1,472(7), C(18)-N(6) 1,472(7), C(19)-N(2) 1,475(7), C(19)-C(20) 1,498(9), C(20)-C(21) 1,480(10), C(21)-O(2) 1,352(9), C(21)-O(1) 1,409(9), C(22)-O(1) 1,420(8), C(22)-C(23) 1,446(13), C(23)-O(2) 1,449(10), C(24)-N(3) 1,469(7), C(24)-C(25) 1,483(8), C(25)-C(26) 1,458(9), C(26)-O(4') 1,232(12), C(26)-O(4) 1,289(13), C(26)-O(3) 1,422(9), C(27)-O(3) 1,409(8), C(27)-C(28) 1,493(14), C(27)-C(28') 1,57(2), C(29)-N(5) 1,490(6), C(29)-C(30) 1,506(9), C(30)-C(31) 1,485(10), C(34)-N(6) 1,473(7), C(34)-C(35) 1,525(8), C(35)-C(36) 1,509(9), C(36)-O(7) 1,400(7), C(36)-O(8) 1,411(8), C(37)-O(7) 1,438(7), C(37)-C(38) 1,527(10), C(38)-O(8) 1,426(7), O(4')-C(28') 1,466(16), O(4)-C(28) 1,439(13), O(5)-C(31) 1,250(14), O(5)-C(32) 1,447(14), C(31)-O(6) 1,192(16), C(31)-O(6') 1,198(14), C(32)-C(33) 1,25(2), C(32)-C(33') 1,52(2), O(6)-C(33) 1,358(14), O(6')-C(33') 1,393(17).



**Figura 5.3.2.** Interacciones *face-to-face*  $\pi,\pi$ -stacking en  $[HL^3](H_2O)Br$ .

## Discusión de resultados

### Ligandos $L^3$

**Tabla 5.3.2.** Datos cristalográficos del ligando  $[\text{HL}^3](\text{H}_2\text{O})\text{Br}$ .

Fórmula empírica	$\text{C}_{38}\text{H}_{58}\text{N}_6\text{O}_8\text{Br}$
Peso fórmula	806,81
Temperatura	293(2) K
Longitud de onda	0,71073 Å
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	P2(1)/c
	$a = 22,7358(5)$ Å
Dimensiones de la celdilla unidad	$b = 8,1573(2)$ Å, $\beta = 91,6750(10)^\circ$
	$c = 21,1677(5)$ Å
Volumen	$3924,14(16)$ Å <sup>3</sup>
Z	4
Densidad calculada	$1,366$ g/cm <sup>3</sup>
Coefficiente de absorción	$1,106$ mm <sup>-1</sup>
F(000)	1708
Dimensiones del cristal	0,45 x 0,17 x 0,07 mm
Intervalo de $\theta$ para la toma de datos	1,79 a 26,37 °
Intervalo de los índices de Miller	$-28 \leq h \leq 28, 0 \leq k \leq 10, 0 \leq l \leq 26$
Reflexiones medidas/ independientes	27285 / 7979 [R(int) = 0,0394]
Método de refinamiento	Mínimos cuadrados de $F^2$
Datos/Restricciones/Parámetros	7979 / 0 / 524
Calidad del ajuste de $F^2$	1,250
Índice de acuerdo (R) final [ $I > 2 \sigma(I)$ ]	$R1 = 0,1118, wR2 = 0,3071$
Índice R (todos los datos)	$R1 = 0,1483, wR2 = 0,3298$
Densidad electrónica residual máx./mín.	$5,446 / -1,496$ eÅ <sup>-3</sup>



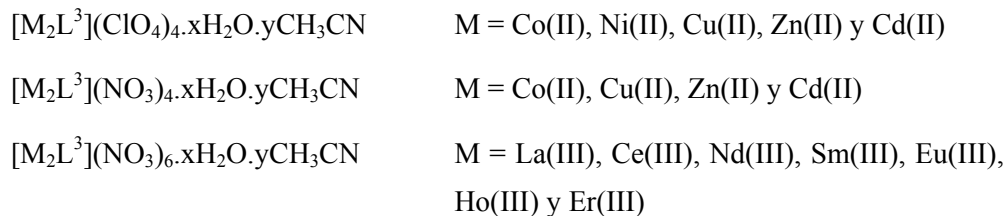
### 5.3.3. Síntesis de los complejos de L<sup>3</sup>

A partir del ligando L<sup>3</sup>, se llevó a cabo un estudio de su capacidad de coordinación hacia determinados iones metálicos, utilizando para ello sales de iones de metales transicionales, post-transicionales y lantánidos.

Se realizó la síntesis con los percloratos y nitratos de Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II) y nitratos de La(III), Ce(III), Nd(III), Sm(III), Eu(III) Ho(III) y Er(III). La síntesis de los complejos se llevó a cabo en acetonitrilo y en una relación molar 1:1 metal:ligando.

Todos los complejos metálicos fueron aislados por tratamiento de la disolución resultante con éter etílico. Los productos se separaron por centrifugación y se secaron en la línea de vacío.

El estudio de los resultados obtenidos por todas las técnicas de caracterización utilizadas, permite proponer las siguientes fórmulas generales:



Los complejos fueron caracterizados por análisis elemental (C, N, H), espectroscopia IR, espectrometría de masas, conductividad molar, RMN de <sup>1</sup>H (Zn(II), Cd(II)), y difracción de rayos X en los casos en que fue posible aislar cristales adecuados para su estudio.

Se han determinado las estructuras cristalinas de los complejos de Co(II) y de Ce(III), las cuales corresponden a las fórmulas  $[CoL^3][CoBr_{0,5}(NO_3)_{3,5}]$  y  $[CeL^3(NO_3)_2][Ce(NO_3)_5(CH_3CN)](H_4L^3)_{0,5} \cdot Br \cdot 3CH_3CN$ . Se determinó también la estructura cristalina de un compuesto de Nd(III) de fórmula  $[H_2L^3][Nd(NO_3)_4(H_2O)_3]NO_3 \cdot 4,5H_2O$ .

Cabe destacar que en el caso de los complejos de Co(II) y Ce(III) las estructuras cristalinas obtenidas muestran la presencia de un catión y un anión complejo, y no de un

## Discusión de resultados

### Ligandos $L^3$

complejo con dos átomos metálicos en el interior de la cavidad macrocíclica. En el caso del compuesto de Nd(III), la red contiene la especie  $[H_2L^3]^{2+}$  y el anión  $[Nd(NO_3)_4(H_2O)_3]^-$  y no un complejo entre el ligando  $L^3$  y el ion metálico.

Los datos analíticos, recogidos en la **tabla 5.3.3**, son consistentes con las fórmulas indicadas anteriormente.

**Tabla 5.3.3.** Datos del análisis elemental (C, N, H) y de conductividad molar de los complejos metálicos de  $L^3$ .

Complejo	Datos analíticos (teóricos)			Conductividad	
	%C	%N	%H	$\Lambda_M^a$	electrolito
$[Co_2L^3](ClO_4)_4 \cdot 5CH_3CN$	39,8 (39,8)	10,5 (10,7)	5,3 (5,1)	273	2:1
$[Co_2L^3](NO_3)_4 \cdot 2H_2O$	40,2 (40,4)	12,6 (12,4)	5,5 (5,5)	258	2:1
$[Ni_2L^3](ClO_4)_4 \cdot 6H_2O$	33,1 (33,7)	6,3 (6,2)	4,9 (5,1)	292	2:1
$[Cu_2L^3](ClO_4)_4 \cdot 4H_2O$	34,7 (34,6)	6,7 (6,4)	4,8 (5,0)	265	2:1
$[Cu_2L^3](NO_3)_4 \cdot 6H_2O$	37,7 (37,7)	11,9 (11,6)	5,3 (5,7)	279	2:1
$[Zn_2L^3](ClO_4)_4 \cdot CH_3CN$	37,5 (37,1)	7,0 (7,5)	5,4 (4,7)	240	2:1
$[Zn_2L^3](NO_3)_4 \cdot 4CH_3CN$	44,0 (43,5)	15,5 (15,4)	5,8 (5,5)	298	2:1
$[Cd_2L^3](ClO_4)_4 \cdot 5H_2O$	31,2 (31,7)	5,7 (5,9)	4,4 (4,7)	299	2:1
$[Cd_2L^3](NO_3)_4 \cdot 2H_2O$	36,1 (36,9)	10,2 (11,3)	4,1 (5,0)	305	2:1
$[La_2L^3](NO_3)_6 \cdot 8H_2O$	29,4 (30,0)	11,2 (11,0)	4,1 (4,8)	393	3:1
$[Ce_2L^3](NO_3)_6 \cdot 2H_2O$	33,1 (32,2)	11,1 (11,9)	5,2 (4,4)	405	3:1
$[Nd_2L^3](NO_3)_6 \cdot 6H_2O$	29,9 (30,5)	11,0 (11,2)	4,8 (4,7)	391	3:1
$[Sm_2L^3](NO_3)_6 \cdot CH_3CN$	33,4 (33,3)	12,7 (12,6)	5,0 (4,2)	402	3:1
$[Eu_2L^3](NO_3)_6 \cdot CH_3CN$	33,2 (33,2)	12,5 (12,6)	4,5 (4,2)	361	3:1
$[Ho_2L^3](NO_3)_6$	32,6 (32,0)	11,2 (11,7)	4,9 (4,1)	373	3:1
$[Er_2L^3](NO_3)_6$	31,4 (31,8)	11,9 (11,7)	4,4 (4,1)	350	3:1

<sup>a</sup> $\Omega^{-1}cm^2mol^{-1}$  en  $CH_3CN$

#### 5.3.4. Estudios de conductividad

Los valores obtenidos de conductividad molar ( $\Lambda_M$ ) para los complejos  $[M_2L^3](ClO_4)_4 \cdot xH_2O$  ( $M = Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II)$ ) y  $[M_2L^3](NO_3)_4 \cdot xH_2O$  [ $M = Co(II), Cu(II), Zn(II)$  y  $Cd(II)$ ] (tabla 5.3.3), en  $CH_3CN$ , a  $25^\circ C$ , y concentración  $10^{-3} M$ , se encuentran dentro del intervalo definido para los electrolitos 2:1 en este disolvente, lo que podría sugerir que, en disolución, alguno de los contraiones está coordinado, bien formando parte de cationes o aniones complejos.

Para los complejos de  $L^3$  con los iones  $Ln(III)$  [ $Ln = La, Ce, Nd, Sm, Eu, Ho$ ], los valores se encuentran dentro del intervalo definido para electrolitos 3:1, lo que en principio es indicativo de que parte de los iones nitrato no están coordinados, en este disolvente.

#### 5.3.5. Espectroscopia IR

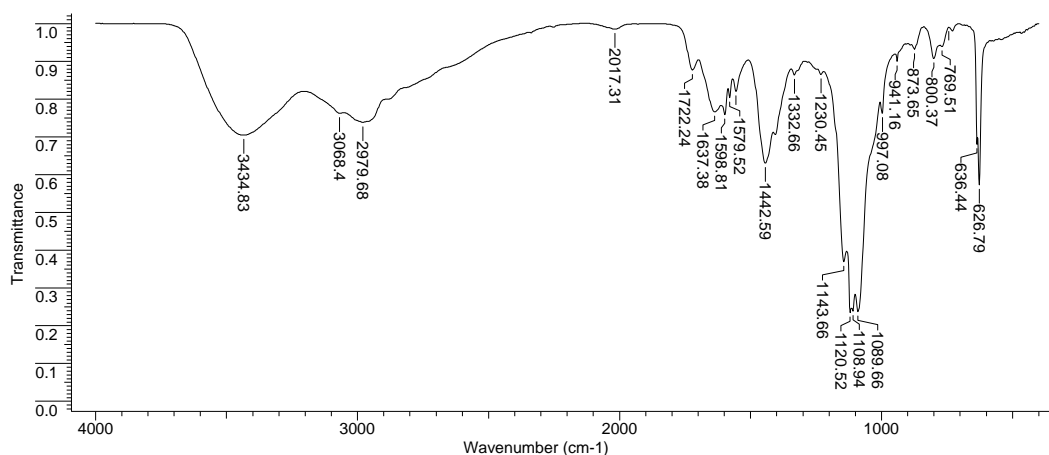
En los espectros IR de los complejos, las bandas correspondientes a los dos modos de vibración de la piridina  $\nu(C=N)$  y  $\nu(C=C)$  aparecen desplazadas a números de onda mayores con respecto al macrociclo libre debido a la coordinación del nitrógeno piridínico a los átomos metálicos.<sup>154</sup>

Las bandas debidas a la incorporación de los grupos *pendant-arms* no experimentan un desplazamiento significativo con respecto a las mismas bandas en el ligando libre, proporcionando una evidencia de que los grupos etildioxolano no interaccionan con el átomo metálico.

Los perclorato-complejos muestran cinco bandas, situadas en torno a 1145, 1115, 1090, 636, 627  $cm^{-1}$ , originadas por desdoblamiento de las bandas originales correspondientes al ion perclorato libre, lo que sugiere la presencia de grupos perclorato coordinados o su implicación en interacciones por enlace de hidrógeno.<sup>155</sup>

**Tabla 5.3.4.** Datos de espectroscopia IR de los perclorato-complejos de  $L^3$ .

	IR ( $\text{cm}^{-1}$ )			
	$\nu(\text{O-CH-O})$	$\nu(\text{C-O-C})$	$\nu(\text{C=C})_{\text{ar}}$ , $\nu(\text{C=N})_{\text{py}}$	$\nu(\text{ClO}_4)$
$[\text{Co}_2\text{L}^3](\text{ClO}_4)_4 \cdot 5\text{CH}_3\text{CN}$	2886	943	1608, 1448	627, 636, 1089, 1121, 1145
$[\text{Ni}_2\text{L}^3](\text{ClO}_4)_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	2890	941	1613, 1474	627, 636, 1089, 1121, 1145
$[\text{Cu}_2\text{L}^3](\text{ClO}_4)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	2892	941	1609, 1448	627, 636, 1089, 1120, 1143
$[\text{Zn}_2\text{L}^3](\text{ClO}_4)_4 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$	2890	948	1609, 1471	626, 636, 1089, 1121, 1143
$[\text{Cd}_2\text{L}^3](\text{ClO}_4)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	2979	941	1598, 1442	627, 636, 1089, 1120, 1143



**Espectro 5.3.4.** Espectro IR del complejo  $[\text{Cd}_2\text{L}^3](\text{ClO}_4)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ .

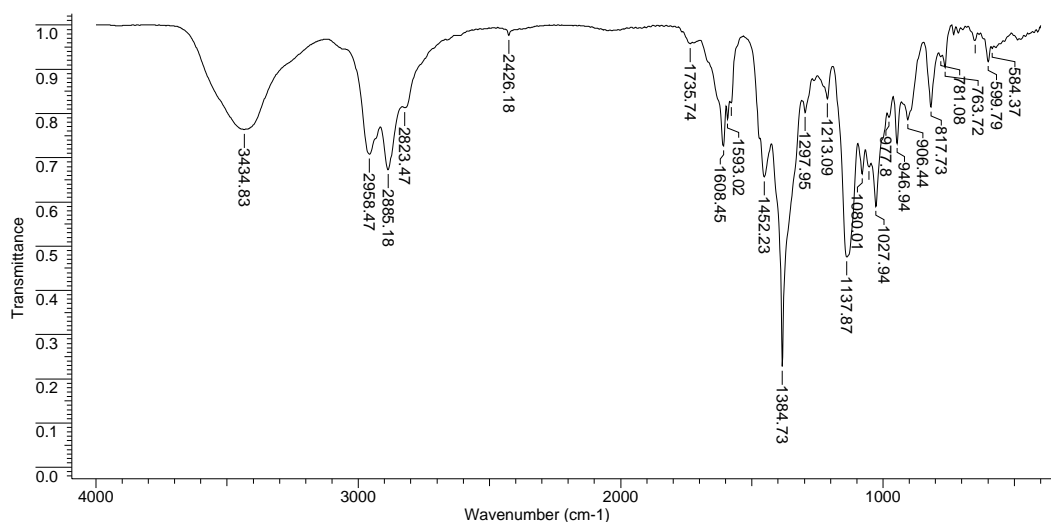
En algunos de los complejos sintetizados se observa una banda muy intensa a  $1384 \text{ cm}^{-1}$ , atribuible a grupos nitrato iónicos, con un hombro en la zona de  $1300 \text{ cm}^{-1}$ , lo que puede ser indicativo de la presencia de grupos nitrato coordinados. Asimismo, la aparición de la banda a  $1384 \text{ cm}^{-1}$  también puede ser debido al desplazamiento de iones nitrato de la esfera de coordinación del metal por el ion bromuro procedente del KBr utilizado en el proceso de sinterización.

En el caso de los complejos de Ce(III), Nd(III), Sm(III), Ho(III) y Er(III) se observan cinco bandas situadas en torno a  $737, 766, 816, 833, 1028, 1300 \text{ cm}^{-1}$ , originadas por desdoblamiento de las bandas originales correspondientes al ion nitrato libre, lo que indica presencia de grupos nitrato coordinados. En el espectro del complejo

de Eu(III) se observa, además, una banda intensa a  $1384\text{ cm}^{-1}$  correspondiente a algún grupo nitrato sin coordinar.

**Tabla 5.3.5.** Datos de espectroscopia IR de los nitrato-complejos de  $L^3$ .

	IR ( $\text{cm}^{-1}$ )			
	$\nu(\text{O-CH-O})$	$\nu(\text{C-O-C})$	$\nu(\text{C=C})_{\text{ar}}$ , $\nu(\text{C=N})_{\text{py}}$	$\nu(\text{NO}_3^-)$
$[\text{Co}_2\text{L}^3](\text{NO}_3)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	2888	948	1609, 1471	1300, 1383
$[\text{Cu}_2\text{L}^3](\text{NO}_3)_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	2886	948	1610, 1471	1300, 1384
$[\text{Zn}_2\text{L}^3](\text{NO}_3)_4 \cdot 4\text{CH}_3\text{CN}$	2887	947	1608, 1452	1300, 1384
$[\text{Cd}_2\text{L}^3](\text{NO}_3)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	2886	947	1609, 1451	1300, 1384
$[\text{La}_2\text{L}^3](\text{NO}_3)_6 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	2892	945	1609, 1463	1300, 1383
$[\text{Ce}_2\text{L}^3](\text{NO}_3)_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	2890	946	1608, 1463	738, 766, 816, 833, 1028, 1300
$[\text{Nd}_2\text{L}^3](\text{NO}_3)_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	2890	945	1607, 1464	737, 766, 816, 833, 1028, 1300
$[\text{Sm}_2\text{L}^3](\text{NO}_3)_6 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$	2889	945	1607, 1471	738, 768, 815, 832, 1027, 1300
$[\text{Eu}_2\text{L}^3](\text{NO}_3)_6 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$	2890	945	1608, 1470	739, 795, 815, 833, 1028, 1300, 1384
$[\text{Ho}_2\text{L}^3](\text{NO}_3)_6$	2890	946	1596, 1493	745, 768, 814, 833, 1029, 1300
$[\text{Er}_2\text{L}^3](\text{NO}_3)_6$	2890	946	1596, 1493	745, 768, 814, 833, 1029, 1300



**Espectro 5.3.5.** Espectro IR del complejo  $[Zn_2L^3](NO_3)_4 \cdot 4CH_3CN$ .

### 5.3.6. Espectrometría de masas

Los espectros de masas de todos los complejos se realizaron mediante la técnica FAB de ion positivo utilizando como matriz alcohol m-nitrobencílico (**tabla 5.3.6**).

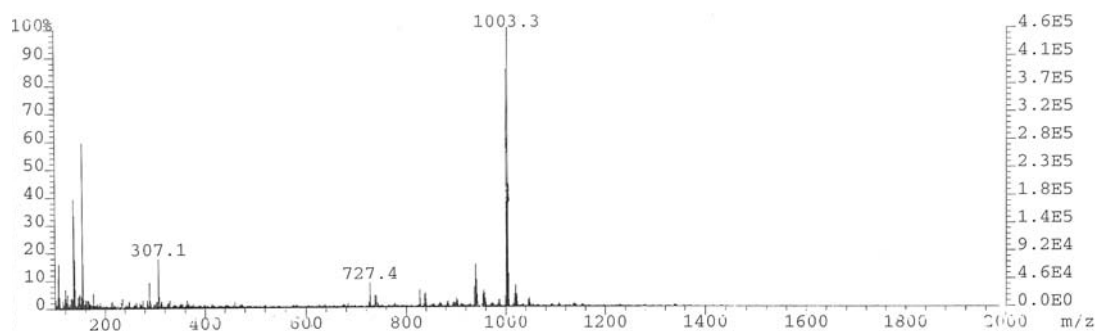
El análisis de los espectros de masas  $FAB^+$ , evidencia en todos los casos, la presencia de los complejos metálicos, observándose picos correspondientes a las especies  $[ML^3X]^+$ ,  $[M_2L^3X]^+$ ,  $[M_2L^3X_2]^+$ ,  $[M_2L^3X_3]^+$ ,  $[M_2L^3X_4]^+$  y  $[M_2L^3X_5]^+$  derivadas de la pérdida sucesiva de contraiones en el complejo.

En el caso de los nitrato-complejos de Cu(II) y de los perclorato-complejos de Ni(II) y Zn(II), se observan picos correspondientes a la especie  $[ML^2X]^+$ , resultante de la pérdida de uno de los contraiones del complejo. Los picos correspondientes a las especies  $[M_2L^3X]^+$ ,  $[M_2L^3X_2]^+$ ,  $[M_2L^3X_3]^+$ , asignables a los fragmentos con dos centros metálicos en los que se produce la pérdida de alguno de los contraiones, se observan en el caso de los nitrato-complejos de Co(II), Cu(II) y Cd(II) y de los perclorato-complejos de Ni(II) y Zn(II).

En los complejos de los metales lantánidos se observan picos correspondientes al fragmento  $[ML^3X_2]^+$  para el caso de los complejos de Nd(III), Sm(III), Eu(III) y Ho(III), y el fragmento correspondiente a la especie dinuclear  $[M_2L^3X_5]^+$  sólo se observa en el espectro del complejo  $[La_2L^3](NO_3)_6 \cdot 8H_2O$ .

**Tabla 5.3.6.** Datos de espectrometría de masas FAB<sup>+</sup> de los complejos metálicos de L<sup>3</sup>.

Masas (FAB <sup>+</sup> )		
	Picos	Asignación
[Co <sub>2</sub> L <sup>3</sup> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> .5CH <sub>3</sub> CN	784	[CoL <sup>3</sup> ] <sup>+</sup>
[Co <sub>2</sub> L <sup>3</sup> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> .2H <sub>2</sub> O	785	[CoL <sup>3</sup> ] <sup>+</sup>
	1030	[Co <sub>2</sub> L <sup>3</sup> (NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ] <sup>+</sup>
[Ni <sub>2</sub> L <sup>3</sup> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> .6H <sub>2</sub> O	784	[NiL <sup>3</sup> ] <sup>+</sup>
	883	[NiL <sup>3</sup> (ClO <sub>4</sub> )] <sup>+</sup>
	1140	[Ni <sub>2</sub> L <sup>3</sup> (ClO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ] <sup>+</sup>
[Cu <sub>2</sub> L <sup>3</sup> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> .4H <sub>2</sub> O	789	[CuL <sup>3</sup> ] <sup>+</sup>
	852	[Cu <sub>2</sub> L <sup>3</sup> ] <sup>+</sup>
	976	[Cu <sub>2</sub> L <sup>3</sup> Na(ClO <sub>4</sub> )] <sup>+</sup>
[Cu <sub>2</sub> L <sup>3</sup> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> .6H <sub>2</sub> O	851	[CuL <sup>3</sup> (NO <sub>3</sub> )] <sup>+</sup>
	914	[CuL <sup>3</sup> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>
	976	[Cu <sub>2</sub> L <sup>3</sup> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>
	1038	[Cu <sub>2</sub> L <sup>3</sup> (NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ] <sup>+</sup>
[Zn <sub>2</sub> L <sup>3</sup> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> .CH <sub>3</sub> CN	727	[L <sup>3</sup> +H] <sup>+</sup>
	789	[ZnL <sup>3</sup> ] <sup>+</sup>
	891	[ZnL <sup>3</sup> (ClO <sub>4</sub> )] <sup>+</sup>
	954	[Zn <sub>2</sub> L <sup>3</sup> (ClO <sub>4</sub> )] <sup>+</sup>
[Zn <sub>2</sub> L <sup>3</sup> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> .4CH <sub>3</sub> CN	727	[L <sup>3</sup> +H] <sup>+</sup>
	789	[ZnL <sup>3</sup> ] <sup>+</sup>
	852	[ZnL <sup>3</sup> (NO <sub>3</sub> )] <sup>+</sup>
[Cd <sub>2</sub> L <sup>3</sup> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> .2H <sub>2</sub> O	839	[CdL <sup>3</sup> ] <sup>+</sup>
	902	[CdL <sup>3</sup> (NO <sub>3</sub> )] <sup>+</sup>
	1137	[Cd <sub>2</sub> L <sup>3</sup> (NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ] <sup>+</sup>
[La <sub>2</sub> L <sup>3</sup> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> .8H <sub>2</sub> O	989	[LaL <sup>3</sup> ] <sup>+</sup>
	1125	[La <sub>2</sub> L <sup>3</sup> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>
	1314	[La <sub>2</sub> L <sup>3</sup> (NO <sub>3</sub> ) <sub>5</sub> ] <sup>+</sup>
[Nd <sub>2</sub> L <sup>3</sup> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> .6H <sub>2</sub> O	992	[NdL <sup>3</sup> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>
[Sm <sub>2</sub> L <sup>3</sup> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> .CH <sub>3</sub> CN	727	[L <sup>3</sup> +H] <sup>+</sup>
	1102	[SmL <sup>3</sup> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>
[Eu <sub>2</sub> L <sup>3</sup> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> .CH <sub>3</sub> CN	727	[L <sup>3</sup> +H] <sup>+</sup>
	1103	[EuL <sup>3</sup> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>
[Ho <sub>2</sub> L <sup>3</sup> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>6</sub>	727	[L <sup>3</sup> +H] <sup>+</sup>
	1015	[HoL <sup>3</sup> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>



**Espectro 5.3.6.** Espectro de masas FAB<sup>+</sup> del complejo  $[\text{Eu}_2\text{L}^3](\text{NO}_3)_6 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ .

### 5.3.7. Estructura cristalina del complejo $[\text{CoL}^3][\text{CoBr}_{0,5}(\text{NO}_3)_{3,5}]$

Por concentración lenta de las aguas madres de la reacción del ligando  $L^3$  con  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  se obtuvieron cristales adecuados para su estudio mediante difracción de rayos X.

Los datos cristalográficos se encuentran recogidos en la **tabla 5.3.7**. La estructura cristalina y las distancias y ángulos de enlace más importantes se muestran en la **figura 5.3.3**.

La unidad asimétrica está constituida por un catión  $[\text{CoL}^3]^{2+}$  y un anión complejo  $[\text{CoBr}_{0,5}(\text{NO}_3)_{3,5}]^{2-}$ . El catión  $[\text{CoL}^3]^{2+}$  contiene el ion metálico situado en el interior de una molécula de ligando interaccionando con los seis átomos de nitrógeno presentes en el esqueleto macrocíclico en un entorno octaédrico distorsionado. Las distancias de enlace más cortas se establecen, como es habitual entre los N piridínicos y el metal, siendo  $\text{Co}(1)-\text{N}(4)$  2,0506(19) Å,  $\text{Co}(1)-\text{N}(1)$  2,0652(19) Å. Las distancias entre los N amínicos y el metal son ligeramente más largas, siendo la media de 2,5 Å, y los valores son similares a los encontrados entre el ion  $\text{Co}(\text{II})$  y ligandos macrocíclicos similares.<sup>182</sup>

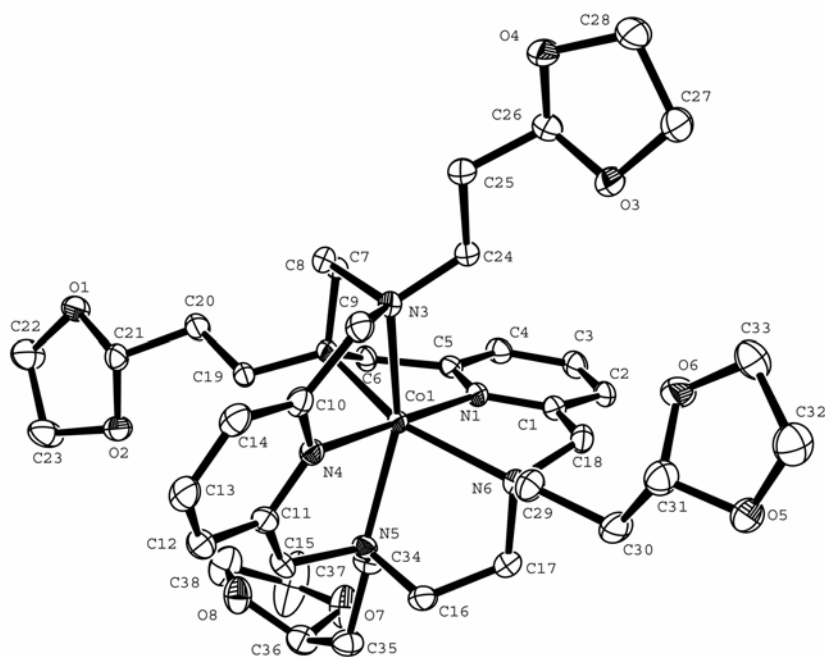
La molécula se encuentra girada de modo que el ángulo diedro entre los anillos piridínicos es de 76,45°. Sin embargo, el ligando no se encuentra plegado, ya que el ángulo  $\text{N}(1)-\text{Co}(1)-\text{N}(4)$  es de 178,74°. Los cuatro grupos etildioxolano se encuentran

<sup>182</sup> M<sup>a</sup> del C. Fernández-Fernández, R. Bastida, A. Macías, L. Valencia, P. Pérez-Lourido, *Polyhedron*, 25, (2006), 783.



alternativamente orientados hacia los dos lados de la cavidad macrocíclica y no interactúan con el átomo metálico.

El anión complejo  $[\text{CoBr}_{0,5}(\text{NO}_3)_{3,5}]^{2-}$  contiene un átomo metálico coordinado a cuatro grupos nitrato monodentados en un entorno tetraédrico, aunque uno de los grupos nitrato tiene un factor de ocupación del 68% estando el 32% restante ocupado por un ion  $\text{Br}^-$ . La presencia de aniones  $\text{Br}^-$  se debe a impurezas de la reacción de alquilación con (2-bromoetil)-1,3-dioxolano en presencia de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . En la red no hay interacciones  $\pi,\pi$ -stacking ni de enlace de hidrógeno.



**Figura 5.3.3.** Estructura cristalina de  $[\text{CoL}^3]^{2+}$ . Distancias de enlace (Å) y ángulos ( $^\circ$ ):

Co(1)-N(4) 2,0506(19), Co(1)-N(1) 2,0652(19), Co(1)-N(5) 2,2349(19), Co(1)-N(2) 2,2502(19), Co(1)-N(6) 2,258(2), Co(1)-N(3) 2,2682(19), Co(2)-O(3N)1,980(3), Co(2)-O(7N)2,007(3), Co(2)-O(10N) 2,031(3), Co(2)-O(5N)2,059(2), Co(2)-Br 2,5962(12), N(4)-Co(1)-N(1) 178,74(8), N(4)-Co(1)-N(5) 76,75(7), N(1)-Co(1)-N(5) 102,40(7), N(4)-Co(1)-N(2) 102,84(7), N(1)-Co(1)-N(2) 76,40(7), N(5)-Co(1)-N(2) 103,01(7), N(4)-Co(1)-N(6) 104,01(8), N(1)-Co(1)-N(6) 76,74(7), N(5)-Co(1)-N(6) 82,74(7), N(2)-Co(1)-N(6) 153,15(7), N(4)-Co(1)-N(3) 76,94(7), N(1)-Co(1)-N(3) 103,91(7), N(5)-Co(1)-N(3) 153,69(7), N(2)-Co(1)-N(3) 82,89(7), N(6)-Co(1)-N(3) 103,67(7), O(3N)-Co(2)-O(7N) 111,31(13), O(3N)-Co(2)-O(10N) 104,24(14), O(7N)-Co(2)-O(10N) 105,01(14), O(3N)-Co(2)-O(5N) 113,02(12), O(7N)-Co(2)-O(5N) 110,33(10).

## Discusión de resultados

### Ligandos $L^3$

**Tabla 5.3.7.** Datos cristalográficos del complejo  $[\text{CoL}^3][\text{CoBr}_{0,5}(\text{NO}_3)_{3,5}]$ .

Fórmula empírica	$\text{C}_{38}\text{H}_{58}\text{N}_{9,5}\text{O}_{19,5}\text{Br}_{0,5}\text{Co}_2$
Peso fórmula	1117,75
Temperatura	293(2) K
Longitud de onda	0,71073 Å
Sistema cristalino	Triclínico
Grupo espacial	P-1
Dimensiones de la celdilla unidad	$a = 12,5132(10)$ Å $\alpha = 83,489(5)^\circ$ $b = 13,5957(11)$ Å, $\beta = 76,879(5)^\circ$ $c = 14,4287(13)$ Å $\gamma = 71,021(5)^\circ$
Volumen	2258,6(3) Å <sup>3</sup>
Z	2
Densidad calculada	1,644 g/cm <sup>3</sup>
Coefficiente de absorción	1,267 mm <sup>-1</sup>
F(000)	1160
Dimensiones del cristal	0,32 x 0,11 x 0,08 mm <sup>3</sup>
Intervalo de $\theta$ para la toma de datos	1,45 a 30,03°
Intervalo de los índices de Miller	$-16 \leq h \leq 17$ , $-18 \leq k \leq 19$ , $0 \leq l \leq 20$
Reflexiones medidas/ independientes	61868 / 13242 [R(int) = 0,0330]
Método de refinamiento	Mínimos cuadrados de $F^2$
Datos/Restricciones/Parámetros	13242 / 0 / 641
Calidad del ajuste de $F^2$	1,095
Índice de acuerdo (R) final [ $I > 2 \sigma(I)$ ]	R1 = 0,0538, wR2 = 0,1405
Índice R (todos los datos)	R1 = 0,0779, wR2 = 0,1514
Densidad electrónica residual máx./mín.	1,316 / -0,958 eÅ <sup>-3</sup>

**5.3.8. Estructura cristalina de  $[\text{CeL}^3(\text{NO}_3)_2][\text{Ce}(\text{NO}_3)_5(\text{CH}_3\text{CN})](\text{H}_4\text{L}^3)_{0,5}\cdot\text{Br}\cdot 3\text{CH}_3\text{CN}$** 

Por concentración lenta de las aguas madres de la reacción del ligando  $L^3$  con  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  se obtuvieron cristales adecuados para su estudio mediante difracción de rayos X cuya fórmula es  $[\text{CeL}^3(\text{NO}_3)_2][\text{Ce}(\text{NO}_3)_5(\text{CH}_3\text{CN})](\text{H}_4\text{L}^3)_{0,5}\cdot\text{Br}\cdot 3\text{CH}_3\text{CN}$ .

La unidad asimétrica es muy compleja y está constituida por un catión  $[\text{CeL}^3(\text{NO}_3)_2]^+$  y un anión complejo  $[\text{Ce}(\text{NO}_3)_5(\text{CH}_3\text{CN})]^{2-}$ . También hay media molécula de ligando libre presumiblemente protonada en dos posiciones, un ion  $\text{Br}^-$  y tres moléculas de acetonitrilo. La estructura molecular del ligando  $(\text{H}_4\text{L})^{4+}$  se muestra en la **figura 5.3.4**.

Los datos cristalográficos se encuentran recogidos en la **tabla 5.3.8**. La estructura molecular así como las distancias y ángulos de enlace correspondientes al ion  $\text{Ce}(\text{III})$  en el catión  $[\text{CeL}^3(\text{NO}_3)_2]^+$  se muestran en la **figura 5.3.5**.

El catión  $[\text{CeL}^3(\text{NO}_3)_2]^+$  contiene un ion  $\text{Ce}(\text{III})$  endomacrocíclicamente coordinado a los seis átomos de nitrógenos presentes en el esqueleto macrocíclico y a dos grupos nitrato actuando como bidentados. El índice de coordinación es diez y la geometría se podría describir como una bipirámide hexagonal donde los seis átomos de nitrógeno del ligando forman el plano hexagonal mientras que cada una de las posiciones apicales estaría ocupada por los dos átomos de oxígeno de cada grupo nitrato bidentado. Las distancias de enlace más cortas se establecen, entre los átomos de oxígeno de los grupos nitrato bidentados y el metal. Las distancias entre los átomos de N piridínicos y el metal son ligeramente más cortas que entre los átomos de N amínicos y el átomo de  $\text{Ce}(\text{III})$ .

La molécula presenta una conformación cercana a la planaridad de modo que el ángulo diedro entre los anillos piridínicos es de  $15,53^\circ$ , y no se encuentra plegada, ya que el ángulo  $\text{N}(1)\text{-Ce}(1)\text{-N}(4)$  es de  $174,38^\circ$ .

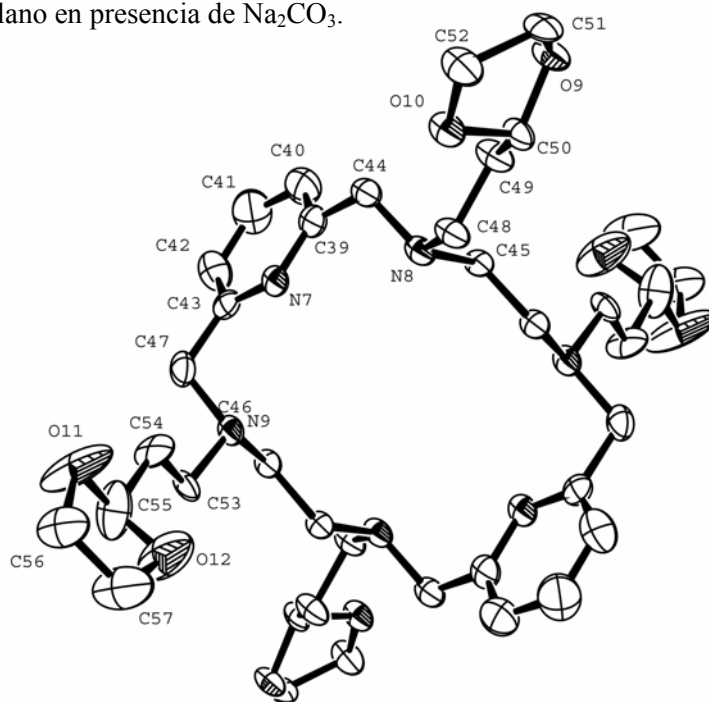
Los cuatro grupos etildioxolano se encuentran alternativamente orientados hacia cada lado de la cavidad macrocíclica y no interactúan con el átomo metálico.

Ligandos  $L^3$

El ligando adopta una conformación diferente a la encontrada anteriormente. En este caso es una conformación escalonada, donde los dos anillos piridínicos (rms: 0,0100) son paralelos y la distancia que separa esos planos que contienen a los anillos es de 5,6 Å.

Los cuatro grupos etildioxolano se disponen alternativamente hacia cada uno de los lados del anillo central.

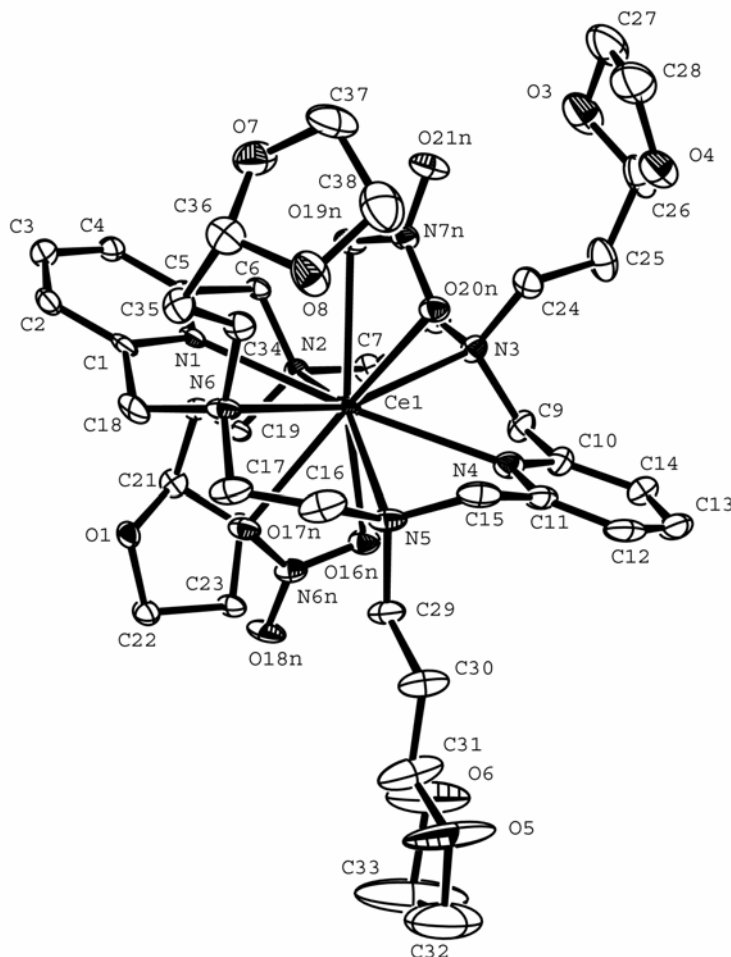
El anión complejo  $[Ce(NO_3)_5(CH_3CN)]^{2-}$ , muestra un átomo de Ce(III) coordinado a cinco grupos nitrato bidentados y a una molécula de acetonitrilo. En la red también aparecen aniones  $Br^-$  como impurezas de la reacción de alquilación con 2-(2-bromoetil)-1,3-dioxolano en presencia de  $Na_2CO_3$ .



**Figura 5.3.4.** Estructura cristalina del ligando  $[H_4L]^{3+4+}$

en  $[CeL^3(NO_3)_2][Ce(NO_3)_5(CH_3CN)](H_4L)_{0,5}.Br.3CH_3CN$ . Distancias de enlace (Å) y ángulos (°):

N(7)-C(39) 1,335(10), N(7)-C(43) 1,342(10), N(8)-C(44) 1,487(10), N(8)-C(45) 1,496(8), N(8)-C(48) 1,505(9), N(9)-C(46) 1,496(8), N(9)-C(53) 1,508(9), N(9)-C(47) 1,511(10), C(39)-C(40) 1,359(12), C(39)-C(44) 1,512(11), C(40)-C(41) 1,381(13), C(41)-C(42) 1,362(13), C(42)-C(43) 1,372(11), C(43)-C(47) 1,502(11), C(45)-C(46)#1 1,520(10), C(48)-C(49) 1,520(10), C(49)-C(50) 1,486(10), C(51)-C(52) 1,493(10), C(53)-C(54) 1,493(10), C(54)-C(55) 1,528(13), C(57)-C(56) 1,445(14), N(7)-C(39)-C(40) 123,4(8), N(7)-C(39)-C(44) 115,1(7), C(40)-C(39)-C(44) 121,5(7), C(39)-C(40)-C(41) 117,8(9), C(42)-C(41)-C(40) 120,4(9), C(41)-C(42)-C(43) 117,9(8), N(7)-C(43)-C(42) 122,9(7), N(7)-C(43)-C(47) 114,6(7), C(42)-C(43)-C(47) 122,3(7), N(8)-C(44)-C(39) 113,3(6), N(8)-C(45)-C(46)#1 111,6(6), N(9)-C(46)-C(45)#1 112,1(6), C(43)-C(47)-N(9) 111,4(6), N(8)-C(48)-C(49) 113,9(6), C(50)-C(49)-C(48) 110,9(6), O(9)-C(50)-O(10) 104,1(5), O(9)-C(50)-C(49) 110,1(6), O(10)-C(50)-C(49) 109,7(6), O(9)-C(51)-C(52) 103,5(6), O(10)-C(52)-C(51) 105,5(6), C(54)-C(53)-N(9) 110,8(6), C(53)-C(54)-C(55) 112,3(7), O(12)-C(55)-O(11) 103,3(8), O(12)-C(55)-C(54) 111,4(8), O(11)-C(55)-C(54) 106,6(9), O(12)-C(57)-C(56) 104,6(8), O(11)-C(56)-C(57) 104,2(7), C(33)-C(32)-O(5) 103,0(13), C(32)-C(33)-O(6) 104,0(14), N(4S)-C(7S)-C(8S) 162(3), C(8S)#2-C(8S)-C(7S) 148(5).



**Figura 5.3.4.** Estructura cristalina del catión  $[CeL^3(NO_3)_2]^+$  en  $[CeL^3(NO_3)_2][Ce(NO_3)_5(CH_3CN)](H_4L^3)_{0,5} \cdot Br \cdot 3CH_3CN$ . Distancias de enlace (Å) y ángulos ( $^\circ$ ):

Ce(1)-O(17N) 2,522(5), Ce(1)-O(16N) 2,552(5), Ce(1)-O(20N) 2,581(5), Ce(1)-O(19N) 2,599(5), Ce(1)-N(4) 2,706(6), Ce(1)-N(1) 2,708(6), Ce(1)-N(6) 2,753(6), Ce(1)-N(2) 2,805(5), Ce(1)-N(5) 2,841(6), Ce(1)-N(3) 2,847(6), O(17N)-Ce(1)-O(16N) 50,43(16), O(17N)-Ce(1)-O(20N) 148,28(15), O(16N)-Ce(1)-O(20N) 39,67(16), O(17N)-Ce(1)-O(19N) 141,39(16), O(16N)-Ce(1)-O(19N) 152,78(16), O(20N)-Ce(1)-O(19N) 49,46(14), O(17N)-Ce(1)-N(4) 110,95(17), O(16N)-Ce(1)-N(4) 70,83(17), O(20N)-Ce(1)-N(4) 68,93(17), O(19N)-Ce(1)-N(4) 107,58(17), O(17N)-Ce(1)-N(1) 73,33(16), O(16N)-Ce(1)-N(1) 110,81(16), O(20N)-Ce(1)-N(1) 109,50(15), O(19N)-Ce(1)-N(1) 68,40(15), N(4)-Ce(1)-N(1) 174,42(17), O(17N)-Ce(1)-N(6) 69,81(16), O(16N)-Ce(1)-N(6) 116,93(16), O(20N)-Ce(1)-N(6) 83,77(17), O(19N)-Ce(1)-N(6) 87,23(16), N(4)-Ce(1)-N(6) 123,23(18), N(1)-Ce(1)-N(6) 61,21(18), O(17N)-Ce(1)-N(2) 81,36(16), O(16N)-Ce(1)-N(2) 73,60(16), O(20N)-Ce(1)-N(2) 128,32(15), O(19N)-Ce(1)-N(2) 83,85(15), N(4)-Ce(1)-N(2) 116,59(17), N(1)-Ce(1)-N(2) 59,80(16), N(6)-Ce(1)-N(2) 119,37(17), O(17N)-Ce(1)-N(5) 77,63(17), O(16N)-Ce(1)-N(5) 82,95(17), O(20N)-Ce(1)-N(5) 75,30(16), O(19N)-Ce(1)-N(5) 120,83(16), N(4)-Ce(1)-N(5) 60,67(19), N(1)-Ce(1)-N(5) 124,53(18), N(6)-Ce(1)-N(5) 64,74(18), N(2)-Ce(1)-N(5) 155,26(17), O(17N)-Ce(1)-N(3) 128,99(16), O(16N)-Ce(1)-N(3) 82,86(17), O(20N)-Ce(1)-N(3) 79,91(16), O(19N)-Ce(1)-N(3) 73,65(16), N(4)-Ce(1)-N(3) 60,38(17), N(1)-Ce(1)-N(3) 114,23(16), N(6)-Ce(1)-N(3) 160,20(17), N(2)-Ce(1)-N(3) 64,58(16), N(5)-Ce(1)-N(3) 120,84(17).

## Discusión de resultados

### Ligandos $L^3$

**Tabla 5.3.8.** Datos cristalográficos del complejo  $[\text{CeL}^3(\text{NO}_3)_2][\text{Ce}(\text{NO}_3)_5(\text{CH}_3\text{CN})](\text{H}_4\text{L}^3)_{0,5}\cdot\text{Br}\cdot 3\text{CH}_3\text{CN}$ .

Fórmula empírica	$\text{C}_{61}\text{H}_{93,5}\text{N}_{18}\text{O}_{32,5}\text{Br Ce}_2$
Peso fórmula	1959,19
Temperatura	293(2) K
Longitud de onda	0,71073 Å
Sistema cristalino	Triclínico
Grupo espacial	P-1
Dimensiones de la celdilla unidad	$a = 12,2584(3)$ Å $\alpha = 69,7070(10)^\circ$ $b = 19,2778(4)$ Å, $\beta = 85,8540(10)^\circ$ $c = 19,5213(5)$ Å $\gamma = 72,8250(10)^\circ$
Volumen	4131,56(17) Å <sup>3</sup>
Z	2
Densidad calculada	1,575 g/cm <sup>3</sup>
Coefficiente de absorción	1,664 mm <sup>-1</sup>
F(000)	1993
Dimensiones del cristal	0,40 x 0,12 x 0,02 mm <sup>3</sup>
Intervalo de $\theta$ para la toma de datos	1,11 a 26,37°
Intervalo de los índices de Miller	$-15 \leq h \leq 15, -22 \leq k \leq 24, 0 \leq l \leq 24$
Reflexiones medidas/ independientes	77242 / 16828 [R(int) = 0,0441]
Método de refinamiento	Mínimos cuadrados de $F^2$
Datos/Restricciones/Parámetros	16828 / 3 / 1025
Calidad del ajuste de $F^2$	1,098
Índice de acuerdo (R) final [ $I > 2 \sigma(I)$ ]	R1 = 0,0671, wR2 = 0,1806
Índice R (todos los datos)	R1 = 0,1084, wR2 = 0,1998
Densidad electrónica residual máx./mín.	3,156 / -2,033 eÅ <sup>-3</sup>

### 5.3.9. Estructura cristalina de [H<sub>2</sub>L<sup>3</sup>][Nd(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>]NO<sub>3</sub>·4,5H<sub>2</sub>O

Por concentración lenta de las aguas madres de la reacción del ligando L<sup>3</sup> con Nd(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O se obtuvieron cristales adecuados para su estudio mediante difracción de rayos X.

Los datos cristalográficos se encuentran recogidos en la **tabla 5.3.9**. La estructura molecular así como las distancias de enlace seleccionados se muestran en la **figura 5.3.6**.

En la red cristalina se encuentra el ligando macrocíclico libre protonado en dos posiciones [H<sub>2</sub>L<sup>3</sup>]<sup>2+</sup>, el anión complejo [Nd(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>]<sup>2-</sup>, grupos nitrato libres y varias moléculas de agua. El ligando macrocíclico [H<sub>2</sub>L<sup>3</sup>]<sup>2+</sup>, presenta una conformación diferente a la encontrada anteriormente. En este caso es una conformación cercana a la planaridad, donde el ángulo diedro entre planos que contienen a los dos anillos piridínicos (rms: 0,0100 y 0,0122) es de 12,54° y la distancia que separa esos planos es de 0,8 Å.

En este caso, los cuatro grupos etildioxolano del ligando se dirigen hacia el mismo lado del plano que contiene la cavidad macrocíclica, al contrario que en los casos anteriores en los que los grupos *pendants* se dirigían dos a dos hacia diferentes lados.

Uno de los grupos dioxolano se encuentra desordenado y se han encontrado dos posiciones para dos átomos del anillo dioxolano con factores de ocupación del 50%.

La red cristalina contiene varias moléculas de agua y al igual que en el caso anterior una de ellas se encuentra situada aproximadamente en el centro de la cavidad macrocíclica presumiblemente interaccionando por enlace de hidrógeno con los átomos de N de la molécula de ligando.

En la red se encuentra también el anión complejo [Nd(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>]<sup>2-</sup>, donde un ion Nd(III) interacciona con cuatro grupos nitrato bidentados y con tres moléculas de agua.

Dos de los grupos nitrato se encuentran paralelos a los anillos piridínicos del ligando macrocíclico (**figura 5.3.7**). Las distancias que se establecen entre los grupos NO<sub>3</sub><sup>-</sup> y algunos de los átomos de los anillos piridínicos son lo suficientemente cortas como para sugerir la presencia de interacciones entre las nubes π del anillo y del ion nitrato.

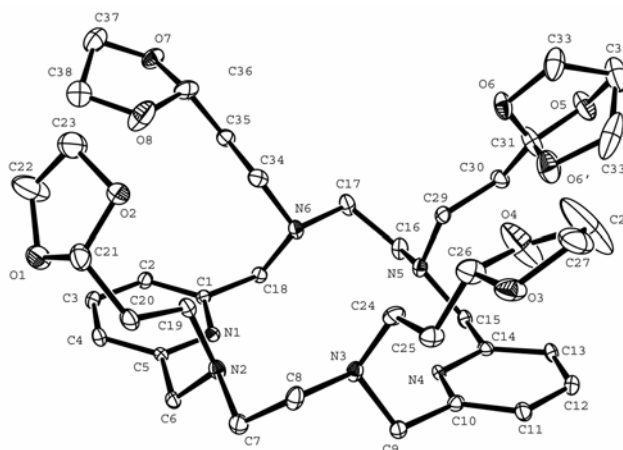
## Discusión de resultados

### Ligandos L<sup>3</sup>

**Tabla 5.3.9.** Datos cristalográficos del complejo [H<sub>2</sub>L<sup>3</sup>][Nd(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>]NO<sub>3</sub>·4,5H<sub>2</sub>O.

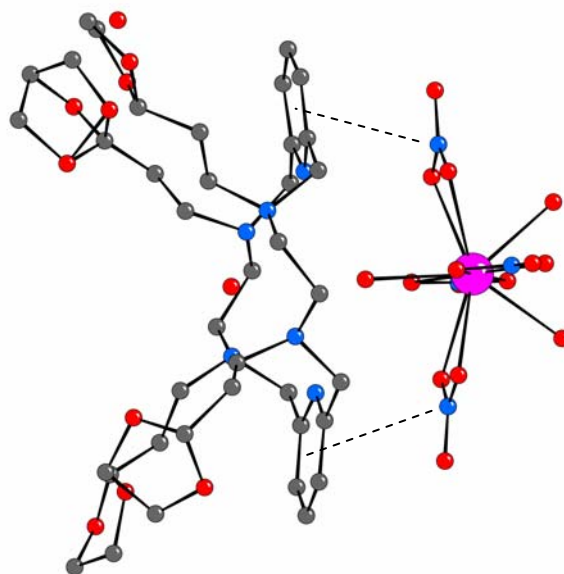
Fórmula empírica	C <sub>38</sub> H <sub>55</sub> N <sub>11</sub> O <sub>31</sub> Nd
Peso fórmula	1306,17
Temperatura	100(2) K
Longitud de onda	0,71073 Å
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	P2(1)/n
	a = 17,678(4)
Dimensiones de la celdilla unidad	b = 15,334(4) Å, β = 106,140(4)°
	c = 20,785(5) Å
Volumen	5412(2) Å <sup>3</sup>
Z	4
Densidad calculada	1,603 g/cm <sup>3</sup>
Coefficiente de absorción	1,064 mm <sup>-1</sup>
F(000)	2672
Dimensiones del cristal	0,38 x 0,35 x 0,05 mm <sup>3</sup>
Intervalo de θ para la toma de datos	2,04 a 28,28°
Intervalo de los índices de Miller	-23 ≤ h ≤ 22, 0 ≤ k ≤ 20, 0 ≤ l ≤ 27
Reflexiones medidas/ independientes	99270 / 13440 [R(int) = 0,0399]
Método de refinamiento	Mínimos cuadrados de F <sup>2</sup>
Datos/Restricciones/Parámetros	13440 / 0 / 743
Calidad del ajuste de F <sup>2</sup>	1,083
Índice de acuerdo (R) final [I > 2 σ (I)]	R1 = 0,0482, wR2 = 0,1325
Índice R (todos los datos)	R1 = 0,0750, wR2 = 0,1462
Densidad electrónica residual máx./mín.	2,468 / -0,735eÅ <sup>-3</sup>





**Figura 5.3.6.** Estructura cristalina del ligando  $[H_2L^3]^{2+}$  en  $[H_2L^3][Nd(NO_3)_4(H_2O)_3]NO_3 \cdot 4,5H_2O$ . Distancias de enlace (Å).

N(1)-C(1) 1,333(4), N(1)-C(5) 1,341(4), N(2)-C(6) 1,474(5), N(2)-C(19) 1,479(5), N(2)-C(7) 1,496(5), N(3)-C(24) 1,483(5), N(3)-C(8) 1,486(5), N(3)-C(9) 1,496(5), N(4)-C(14) 1,338(4), N(4)-C(10) 1,340(4), N(5)-C(29) 1,476(5), N(5)-C(15) 1,477(5), N(5)-C(16) 1,483(5), N(6)-C(34) 1,485(5), N(6)-C(17) 1,487(5), N(6)-C(18) 1,514(5), O(1)-C(21) 1,406(5), O(1)-C(22) 1,419(6), O(2)-C(21) 1,397(5), O(2)-C(23) 1,431(6), O(3)-C(26) 1,405(5), O(3)-C(27) 1,425(6), O(4)-C(26) 1,375(6), O(4)-C(28) 1,384(8), O(5)-C(32) 1,411(6), O(5)-C(31) 1,426(5), O(7)-C(36) 1,407(5), O(7)-C(37) 1,447(6), O(8)-C(36) 1,414(6), O(8)-C(38) 1,430(6), C(1)-C(2) 1,395(5), C(1)-C(18) 1,505(5), C(2)-C(3) 1,375(5), C(3)-C(4) 1,384(5), C(4)-C(5) 1,391(5), C(5)-C(6) 1,502(5), C(7)-C(8) 1,509(6), C(9)-C(10) 1,508(5), C(10)-C(11) 1,387(5), C(11)-C(12) 1,380(5), C(12)-C(13) 1,378(5), C(13)-C(14) 1,390(5), C(14)-C(15) 1,502(5), C(16)-C(17) 1,504(6), C(19)-C(20) 1,529(5), C(20)-C(21) 1,506(6), C(22)-C(23) 1,465(8), C(24)-C(25) 1,526(5), C(25)-C(26) 1,495(6), C(27)-C(28) 1,468(10), C(29)-C(30) 1,521(5), C(30)-C(31) 1,474(6), C(31)-O(6) 1,218(8), C(31)-O(6') 1,313(9), C(32)-C(33) 1,532(10), C(32)-C(33') 1,555(16), C(34)-C(35) 1,517(5), C(35)-C(36) 1,495(6), C(37)-C(38) 1,515(7), O(6)-C(33) 1,471(11), O(6')-C(33') 1,415(14).

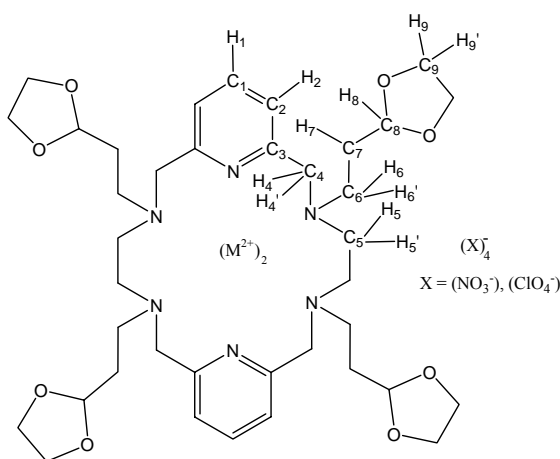


**Figura 5.3.7.** Interacción  $\pi,\pi$ -stacking entre el ligando  $[H_2L^3]^{2+}$  y el anión  $[Nd(NO_3)_4(H_2O)_3]^-$  en  $[H_2L^3][Nd(NO_3)_4(H_2O)_3]NO_3 \cdot 4,5H_2O$ .

### 5.3.10. Espectroscopia de RMN

Se registraron los espectros de RMN de  $^1\text{H}$  en  $\text{CD}_3\text{CN}$  de los nitrato- y perclorato-complejos de los iones diamagnéticos  $\text{Zn(II)}$  y  $\text{Cd(II)}$  con el ligando  $L^3$  siendo muy similares entre sí, (**espectro 5.3.7, espectro 5.3.8, tabla 5.3.10, tabla 5.3.11**).

La asignación de las señales de protón se basó en los espectros homonucleares 2D (COSY) y heteronucleares  $^1\text{H}/^{13}\text{C}$  (HMQC) (ver anexo). Los hidrógenos piridínicos  $\text{H}_1$  y  $\text{H}_2$  aparecen, como era de esperar a campo bajo, como un triplete y un doblete, respectivamente. Los protones geminales  $\text{H}_4/\text{H}_4'$  aparecen como grupos de dobletes, mientras que los protones



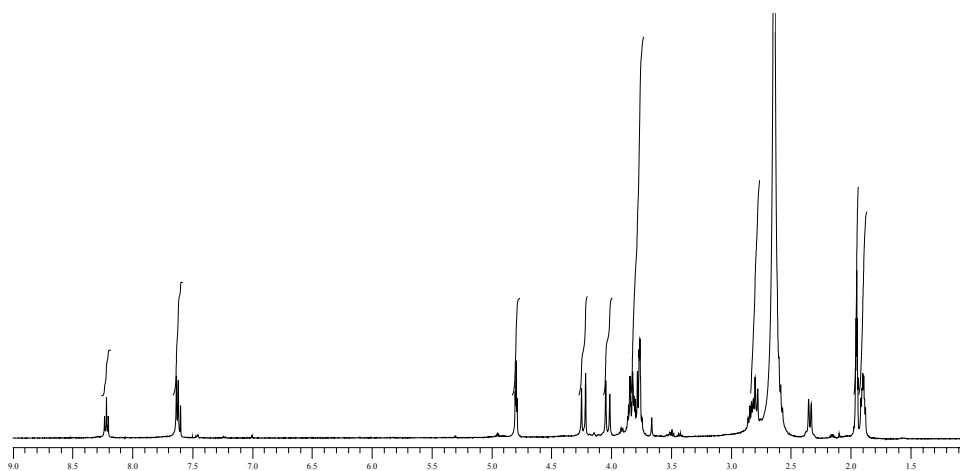
$\text{H}_5/\text{H}_5'$  y  $\text{H}_6/\text{H}_6'$  aparecen como multipletes, mostrando así que no son ni químicamente ni magnéticamente equivalentes. En general, las señales de los protones se desplazan significativamente a campo más bajo en comparación con el espectro del ligando libre, como consecuencia de la coordinación al átomo metálico, excepto las señales de los protones  $\text{H}_7$ ,  $\text{H}_8$  y  $\text{H}_9$  de los grupos *pendant-arms*.

**Tabla 5.3.10.** Datos de RMN de  $^1\text{H}$  de los complejos de  $\text{Zn(II)}$  y  $\text{Cd(II)}$  con  $L^3$  en  $\text{CD}_3\text{CN}$ .

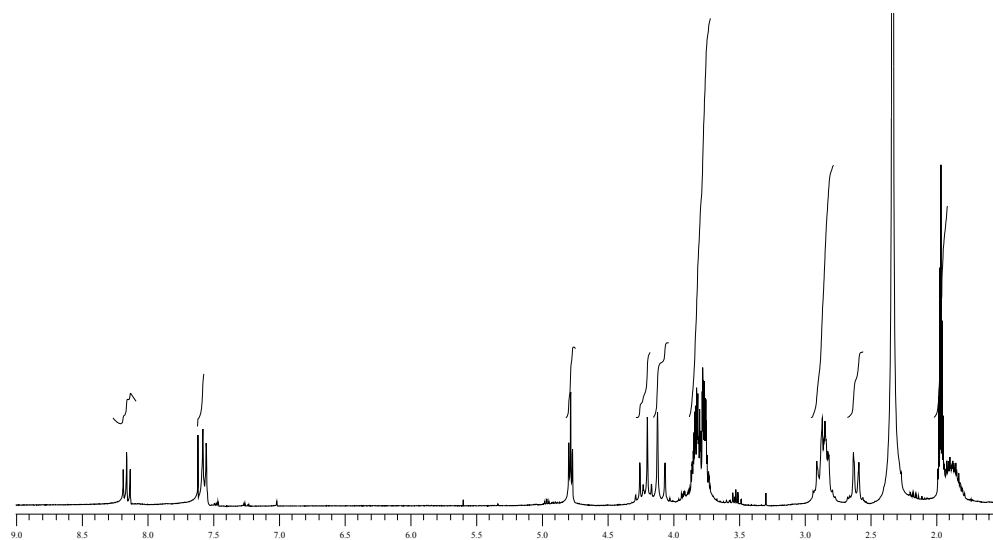
$^1\text{H}$	$[\text{Zn}_2\text{L}^3](\text{ClO}_4)_4 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$	$[\text{Zn}_2\text{L}](\text{NO}_3)_4 \cdot 4\text{CH}_3\text{CN}$	$[\text{Cd}_2\text{L}^3](\text{ClO}_4)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	$[\text{Cd}_2\text{L}^3](\text{NO}_3)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
<u>Asignación</u>	<u><math>\delta</math> (ppm)</u>	<u><math>\delta</math> (ppm)</u>	<u><math>\delta</math> (ppm)</u>	<u><math>\delta</math> (ppm)</u>
$\text{H}_1$	8,22 (t, 2H)	8,23 (t, 2H)	8,15 (t, 2H)	8,16 (t, 2H)
$\text{H}_2$	7,62 (d, 4H)	7,63 (d, 4H)	7,56 (d, 4H)	7,56 (d, 4H)
$\text{H}_4/\text{H}_4'$	4,27-4,00 (dd, 8H)	4,25-4,00 (dd, 8H)	4,23-4,05 (dd, 8H)	4,28-4,04 (dd, 8H)
$\text{H}_5/\text{H}_5'$	2,79 (m, 8H)	2,62 (m, 8H)	2,79 (m, 8H)	2,61 (m, 8H)
$\text{H}_6/\text{H}_6'$	2,84 (m, 8H)	2,83 (m, 8H)	2,88 (m, 8H)	2,86 (m, 8H)
$\text{H}_7$	1,95 (t, 8H)	1,95 (t, 8H)	1,95 (t, 8H)	1,96 (t, 8H)
$\text{H}_8$	4,80 (t, 8H)	4,81 (t, 8H)	4,77 (t, 8H)	4,78 (t, 8H)
$\text{H}_9$ y $\text{H}_9'$	3,87-3,72 (m, 16H)	3,92-3,74 (m, 16H)	3,85-3,72 (m, 16H)	3,88-3,71 (m, 16H)

**Tabla 5.3.11.** Datos de RMN de <sup>13</sup>C de los complejos de Zn(II) y Cd(II) con L<sup>3</sup> en CD<sub>3</sub>CN.

<sup>13</sup> C	[Zn <sub>2</sub> L <sup>3</sup> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> ·CH <sub>3</sub> CN	[Zn <sub>2</sub> L](NO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ·4CH <sub>3</sub> CN	[Cd <sub>2</sub> L <sup>3</sup> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O	[Cd <sub>2</sub> L <sup>3</sup> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O
<u>Asignación</u>	<u>δ (ppm)</u>	<u>δ (ppm)</u>	<u>δ (ppm)</u>	<u>δ (ppm)</u>
C <sub>1</sub>	143,82	143,80	143,80	143,81
C <sub>2</sub>	125,70	125,68	125,68	125,69
C <sub>3</sub>	154,70	154,70	154,82	154,83
C <sub>4</sub>	58,33	58,32	58,43	58,42
C <sub>5</sub>	48,51	48,50	50,09	50,09
C <sub>6</sub>	47,50	47,50	49,50	49,51
C <sub>7</sub>	26,68	26,68	28,01	28,01
C <sub>8</sub>	102,77	102,77	102,67	102,68
C <sub>9</sub>	65,74	65,74	65,74	65,74



**Espectro 5.3.7.** Espectro de RMN de <sup>1</sup>H del complejo [Zn<sub>2</sub>L<sup>3</sup>](ClO<sub>4</sub>)<sub>4</sub>·CH<sub>3</sub>CN en CD<sub>3</sub>CN.



**Espectro 5.3.8.** Espectro de RMN de <sup>1</sup>H del complejo [Cd<sub>2</sub>L<sup>3</sup>](NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>.2H<sub>2</sub>O en CD<sub>3</sub>CN.

### 5.3.11. Conclusiones

**I.** Por reacción del ligando  $L$  con 2-(2-bromoetil)-1,3-dioxolano, en acetonitrilo y en presencia de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , se consiguió la alquilación de los nitrógenos de los grupos  $\text{NH}$  obteniéndose el ligando con *pedant-arms*  $L^3$ . Se han obtenido cristales de fórmula  $[\text{HL}^3](\text{H}_2\text{O})\text{Br}$  para su estudio mediante difracción de rayos X.

**II.** En la reacción entre  $L^3$  y las sales de iones de metales de transición y post-transición en acetonitrilo, se obtuvieron los complejos  $[\text{M}_2\text{L}^3](\text{ClO}_4)_4 \cdot x\text{H}_2\text{O} \cdot y\text{CH}_3\text{CN}$  ( $\text{M} = \text{Co(II)}, \text{Ni(II)}, \text{Cu(II)}, \text{Zn(II)}$  y  $\text{Cd(II)}$ ) y  $[\text{M}_2\text{L}^3](\text{NO}_3)_4 \cdot x\text{H}_2\text{O} \cdot y\text{CH}_3\text{CN}$  ( $\text{M} = \text{Co(II)}, \text{Cu(II)}, \text{Zn(II)}$  y  $\text{Cd(II)}$ ). En la reacción entre  $L^3$  y las sales de iones lantánidos en acetonitrilo, se obtuvieron los complejos  $[\text{M}_2\text{L}^3](\text{NO}_3)_6 \cdot x\text{H}_2\text{O} \cdot y\text{CH}_3\text{CN}$  ( $\text{M} = \text{La(III)}, \text{Ce(III)}, \text{Nd(III)}, \text{Sm(III)}, \text{Eu(III)}, \text{Ho(III)}$  y  $\text{Er(III)}$ ).

**III.** En los espectros IR de los complejos se observa el desplazamiento de las bandas de vibración características del anillo de piridina hacia números de onda mayores con respecto al macrociclo libre, siendo indicativo de la existencia de coordinación del nitrógeno piridínico a los centros metálicos. En los espectros IR de los perclorato-complejos, se observa un desdoblamiento de la banda intensa en torno a  $1100 \text{ cm}^{-1}$ , que podría indicar la presencia de perclorato coordinado o la existencia de interacciones por enlace de hidrógeno. En los espectros IR de los nitrato-complejos la banda intensa a  $1384 \text{ cm}^{-1}$  es concordante con la presencia de grupos  $\text{NO}_3^-$  iónicos, mientras que en los complejos de  $\text{Ce(III)}, \text{Nd(III)}, \text{Sm(III)}, \text{Ho(III)}$  y  $\text{Er(III)}$  el desdoblamiento de dicha banda podría indicar la presencia de grupos nitrato coordinados.

**IV.** El análisis de los espectros de masas  $\text{FAB}^+$ , evidencia en todos los casos, la presencia de los complejos metálicos, observándose picos correspondientes a las especies  $[\text{ML}^3\text{X}]^+$ ,  $[\text{M}_2\text{L}^3\text{X}]^+$ ,  $[\text{M}_2\text{L}^3\text{X}_2]^+$ ,  $[\text{M}_2\text{L}^3\text{X}_3]^+$ ,  $[\text{M}_2\text{L}^3\text{X}_4]^+$  y  $[\text{M}_2\text{L}^3\text{X}_5]^+$  derivadas de la pérdida sucesiva de contraiones en el complejo.

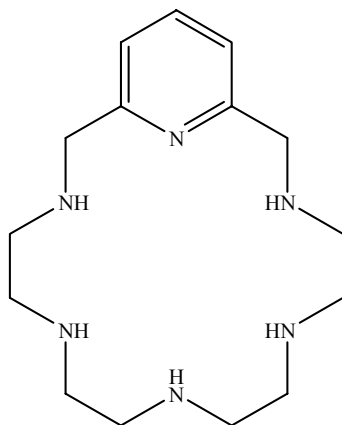
**V.** Se han obtenido cristales adecuados para el estudio mediante difracción de rayos X del complejo de  $[\text{CoL}^3][\text{CoBr}_{0,5}(\text{NO}_3)_{3,5}]$  en el que la unidad asimétrica está constituida por un catión  $[\text{CoL}^3]^{2+}$  (el centro metálico presenta un entorno octaédrico distorsionado) y un anión complejo  $[\text{CoBr}_{0,5}(\text{NO}_3)_{3,5}]^{2-}$  (el centro metálico presenta un entorno tetraédrico).

*Ligandos L<sup>3</sup>*

**VI.** Se han obtenido cristales adecuados para el estudio mediante difracción de rayos X del complejo de  $[\text{CeL}^3(\text{NO}_3)_2][\text{Ce}(\text{NO}_3)_5(\text{CH}_3\text{CN})](\text{H}_4\text{L}^3)_{0.5} \cdot \text{Br} \cdot 3\text{CH}_3\text{CN}$  en cuya unidad asimétrica se encuentran, entre otros, un catión  $[\text{CeL}^3(\text{NO}_3)_2]^+$  (el centro metálico presenta un índice de coordinación diez) y un anión complejo  $[\text{Ce}(\text{NO}_3)_5(\text{CH}_3\text{CN})]^{2-}$  (el centro metálico presenta un índice de coordinación once).

**VII.** Por concentración lenta de las aguas madres de reacción del ligando L<sup>3</sup> con  $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  se obtuvieron cristales adecuados para su estudio mediante difracción de rayos X. En la red cristalina se encuentra el ligando macrocíclico libre protonado en dos posiciones  $[\text{H}_2\text{L}^3]^{2+}$ , el anión complejo  $[\text{Nd}(\text{NO}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_3]^{2-}$ , grupos nitrato libres y varias moléculas de agua.

## 5.4. Ligando L<sup>4</sup>

L<sup>4</sup>

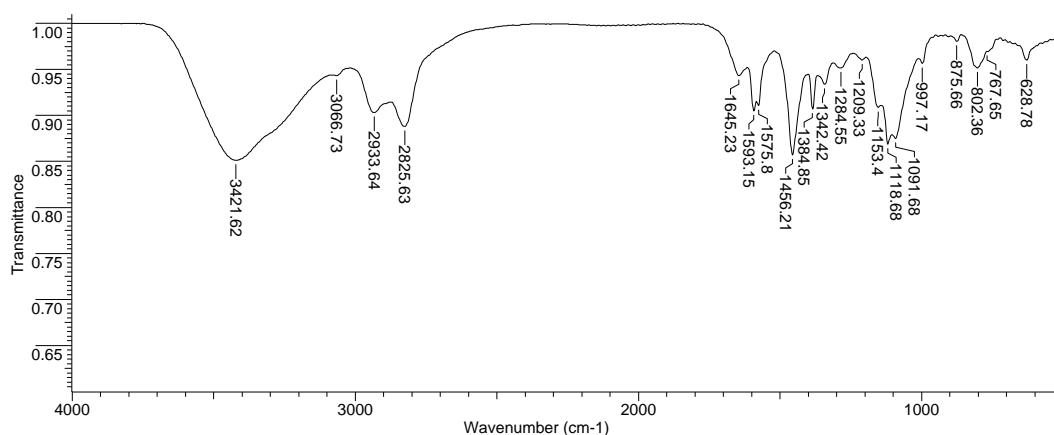
### 5.4.1. Síntesis del ligando

El ligando L<sup>4</sup> fue sintetizado por una reacción de ciclocondensación entre el precursor dicarbonílico 2,6-diformilpiridina y la tetraetilenpentaamina, empleando como agente *template* Ba(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O, seguida de una reducción *in situ* con NaBH<sub>4</sub>. El tratamiento del compuesto resultante con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y posteriormente con NH<sub>3</sub>, permitió aislar un aceite de color marrón que se caracterizó como el ligando L<sup>4</sup>, con un rendimiento del 59 %.

El ligando fue caracterizado por análisis elemental, espectroscopia IR, espectrometría de masas FAB de ion positivo, RMN de <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C, DEPT, COSY y HMQC y difracción de rayos X de una sal del ligando tetraprotonado. Los datos analíticos del ligando se ajustan a la fórmula L<sup>4</sup>·2H<sub>2</sub>O.

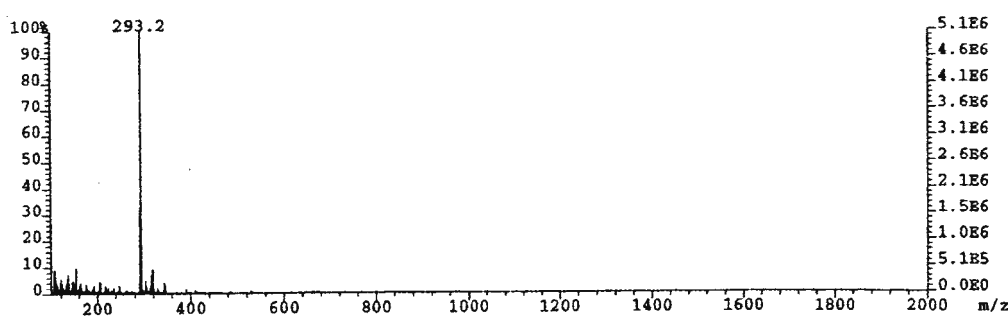
En el espectro IR del ligando L<sup>4</sup> (**espectro 5.4.1**) no se observan las bandas del grupo carbonilo, lo que indica que la ciclación ha sido efectiva. Se observa una banda ancha a 3421 cm<sup>-1</sup> correspondiente a las moléculas de agua que impide ver con claridad la banda de vibración de tensión ν(N-H) de la amina secundaria. Asimismo, la ausencia de la banda asignable al grupo imino en torno a 1660 cm<sup>-1</sup> confirma la formación del ligando reducido. Las bandas correspondientes a los dos modos de vibración de la piridina ν(C=N) y ν(C=C) aparecen a 1575 cm<sup>-1</sup> y 1456 cm<sup>-1</sup>.<sup>153</sup>

Ligandos  $L^4$



**Espectro 5.4.1.** Espectro IR del ligando  $L^4$ .

El espectro de masas  $FAB^+$  (**espectro 5.4.2**) confirma la integridad del ligando, ya que muestra un pico con valor de  $m/z$  de 293 correspondiente al macrociclo protonado  $[L^4+H]^+$ .



**Espectro 5.4.2.** Espectro de masas  $FAB^+$  del ligando  $L^4$ .

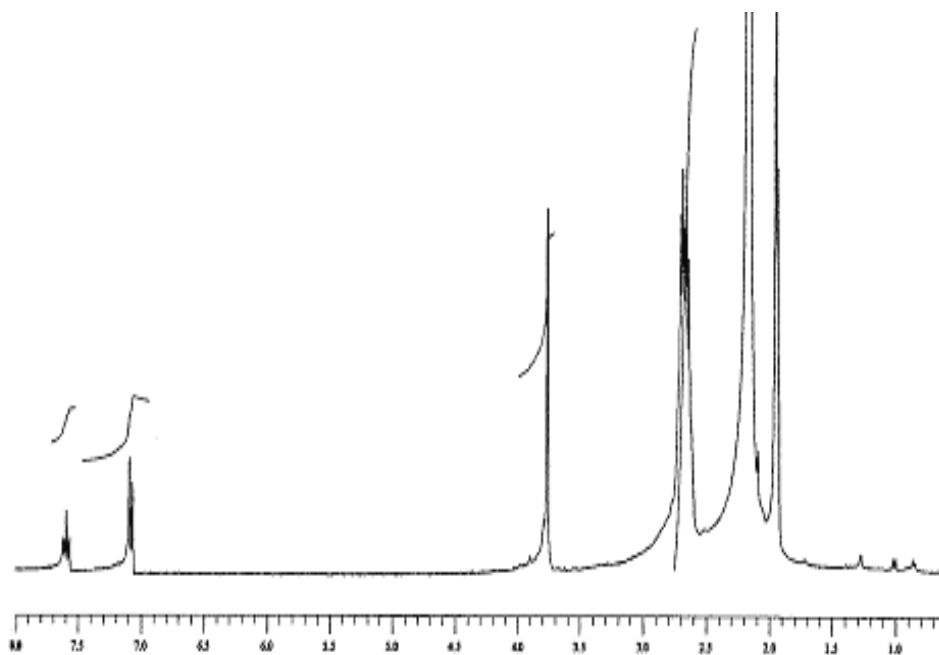
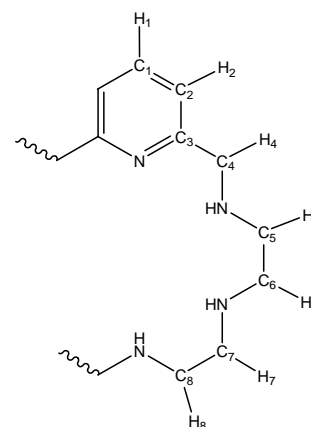
Los espectros de RMN de  $^1H$  (**espectro 5.4.3**) y  $^{13}C$ , realizado en  $CD_3CN$ , confirman la integridad del ligando  $L^4$ . Para la asignación de las señales de los protones se registraron los espectros homonuclear  $^1H$  (COSY) y heteronuclear  $^1H/^{13}C$  (HSQC).

A campo bajo, se observan con claridad en el espectro las señales asignables a los protones piridínicos como un triplete y un doblete, mientras que en la región alifática del espectro aparecen las señales de los protones  $H_4$  como un singlete y las de los protones  $H_5$ ,  $H_6$ ,  $H_7$  y  $H_8$  aparecen como un multiplete (**tabla 5.4.1**).



Tabla 5.4.1. Datos de RMN de <sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C del ligando L<sup>4</sup> en CD<sub>3</sub>CN.

<sup>1</sup> H		<sup>13</sup> C	
Asignación	δ (ppm)	Asignación	δ (ppm)
H <sub>1</sub>	7,6 (t, 1H)	C <sub>1</sub>	136,6
H <sub>2</sub>	7,1 (d, 2H)	C <sub>2</sub>	120,8
		C <sub>3</sub>	158,8
H <sub>4</sub>	3,8 (s, 4H)	C <sub>4</sub>	54,9
H <sub>5, 6, 7, 8</sub>	2,6 (m, 16H)	C <sub>5, 6, 7, 8</sub>	49,2; 49,1; 48,9



Espectro 5.4.3. Espectro de RMN de <sup>1</sup>H del ligando L<sup>4</sup> en CD<sub>3</sub>CN.

#### 5.4.2. Estructura cristalina del ligando L<sup>4</sup>

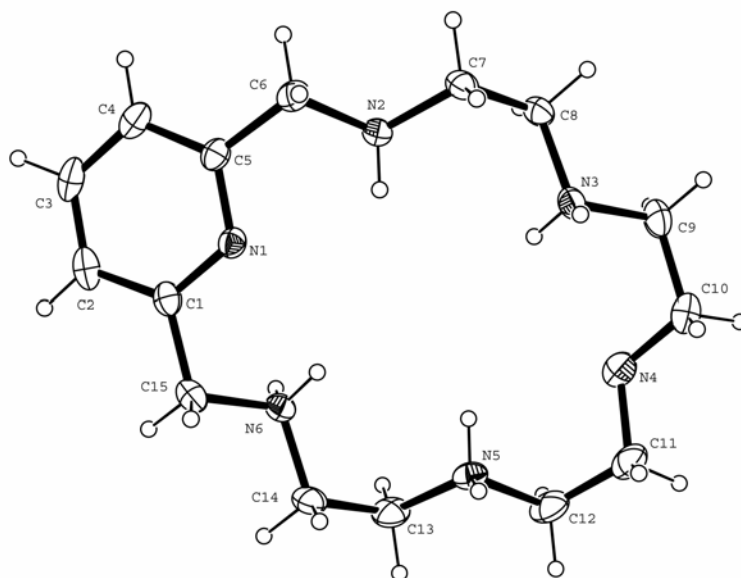
Mediante recristalización lenta del ligando macrocíclico L<sup>4</sup> en presencia de Yb(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·5H<sub>2</sub>O en acetonitrilo, se obtuvieron unos cristales prismáticos incoloros adecuados para su estudio por difracción de rayos X de fórmula [H<sub>4</sub>L<sup>4</sup>](NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>.

Ligandos  $L^4$

Los datos cristalográficos se encuentran recogidos en la **tabla 5.4.2**. La estructura cristalina del catión macrocíclico y las distancias de enlace más importantes se muestran en la **figura 5.4.1**.

En la unidad asimétrica se observa la presencia del ligando tetraprotonado en cuatro de los cinco grupos amina (N2, N3, N5 y N6). Se observaron, además, un gran número de interacciones por enlace de hidrógeno entre los grupos nitrato y los grupos amina del macrociclo.

El ligando muestra una conformación prácticamente plana, de modo que el ángulo diedro entre el plano que contiene al anillo piridínico (rms 0,0033) y el plano que contiene a los cinco nitrógenos amínicos (rms 0,1924) es de 22,56°.



**Figura 5.4.1.** Estructura cristalina del catión  $[H_4L]^{4+}$ . Distancias de enlace (Å):

N(1)-C(5) 1,334(2), N(1)-C(1) 1,338(2), N(2)-C(6) 1,492(2), N(2)-C(7) 1,495(2), N(3)-C(8) 1,491(3), N(3)-C(9) 1,492(3), N(4)-C(10) 1,445(3), N(4)-C(11) 1,449(3), N(5)-C(13) 1,484(3), N(5)-C(12) 1,500(3), N(6)-C(14) 1,484(3), N(6)-C(15) 1,486(3), C(1)-C(2) 1,381(3), C(1)-C(15) 1,496(3), C(2)-C(3) 1,371(3), C(3)-C(4) 1,372(3), C(4)-C(5) 1,377(3), C(5)-C(6) 1,499(3), C(7)-C(8) 1,500(3), C(9)-C(10) 1,509(3), C(11)-C(12) 1,507(4), C(13)-C(14) 1,508(3), N(1N)-O(2N) 1,222(2), N(1N)-O(3N) 1,229(2), N(1N)-O(1N) 1,274(2), N(2N)-O(5N) 1,222(3), N(2N)-O(6N) 1,228(3), N(2N)-O(4N) 1,257(2), N(3N)-O(8N) 1,214(2), N(3N)-O(9N) 1,224(3), N(3N)-O(7N) 1,240(3), N(4N)-O(12N) 1,235(2), N(4N)-O(10N) 1,240(2), N(4N)-O(11N) 1,249(2), C(5)-N(1)-C(1).

**Tabla 5.4.2.** Datos cristalográficos del ligando [H<sub>4</sub>L<sup>4</sup>](NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>.

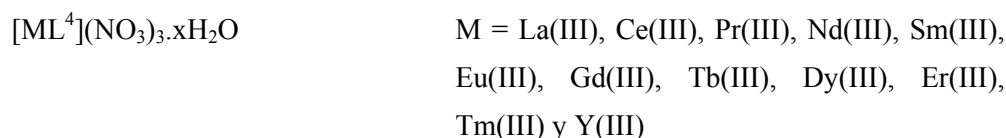
Fórmula empírica	C <sub>15</sub> H <sub>32</sub> N <sub>10</sub> O <sub>12</sub>
Peso fórmula	544,51
Temperatura	293(2) K
Longitud de onda	0,71073 Å
Sistema cristalino	Ortorrómico
Grupo espacial	P212121
	a = 10,7294(18) Å
Dimensiones de la celdilla unidad	b = 14,594(3) Å
	c = 15,892(3) Å
Volumen	2488,5(7) Å <sup>3</sup>
Z	4
Densidad calculada	1,435 g/cm <sup>3</sup>
Coefficiente de absorción	0,125 mm <sup>-1</sup>
F(000)	1152
Dimensiones del cristal	0,84 x 0,31 x 0,29 mm <sup>3</sup>
Intervalo de θ para la toma de datos	1,89 a 26,47°
Intervalo de los índices de Miller	-13 ≤ h ≤ 13, 0 ≤ k ≤ 18, 0 ≤ l ≤ 19
Reflexiones medidas/ independientes	5113 / 28542 [R(int) = 0,02882]
Método de refinamiento	Mínimos cuadrados de F <sup>2</sup>
Datos/Restricciones/Parámetros	5113 / 0/ 372
Calidad del ajuste de F <sup>2</sup>	1,179
Índice de acuerdo (R) final [I > 2 σ (I)]	R <sub>1</sub> = 0,0343, wR <sub>2</sub> = 0,0861
Índice R (todos los datos)	R <sub>1</sub> = 0,0478, wR <sub>2</sub> = 0,0964
Densidad electrónica residual máx./mín.	0,266 / -0,190 eÅ <sup>-3</sup>

### 5.4.3. Síntesis de los complejos de L<sup>4</sup>

A partir del ligando L<sup>4</sup> se llevó a cabo un estudio de su capacidad de coordinación hacia determinados iones metálicos, utilizando para ello sales de iones lantánidos.

Se realizó la síntesis con los nitratos de La(III), Ce(III), Pr(III), Nd(III), Sm(III), Eu(III), Gd(III), Tb(III), Dy(III), Ho(III), Er(III), Tm(III), Yb(III), Lu(III) y Y(III). La síntesis de los complejos se llevó a cabo en acetonitrilo y en una relación molar 1:1 metal:ligando. Todos los complejos metálicos fueron separados por centrifugación y secados en la línea de vacío.

El estudio de los resultados obtenidos por todas las técnicas de caracterización utilizadas, permite proponer las siguientes fórmulas generales:



Los complejos fueron caracterizados por análisis elemental (C, N, H), espectroscopia IR, espectrometría de masas, conductividad molar, RMN de <sup>1</sup>H (La(III), Ce(III), Pr(III), Nd(III) y Eu(III)). Por difracción de rayos X de monocristal se han obtenido las estructuras cristalinas de los complejos de La(III), Ce(III), Pr(III), Nd(III) y Lu(III). También se llevó a cabo un estudio computacional del sistema  $[\text{LnL}^4]^{3+}$  (Ln = La, Ce, Pr, Eu, Tb, Tm) y la optimización de las geometrías se realizó mediante cálculos DFT.

Se obtuvieron en todos los casos los complejos mononucleares de los iones utilizados. Los datos analíticos, recogidos en la **tabla 5.4.3**, son consistentes con las fórmulas indicadas anteriormente.

**Tabla 5.4.3.** Datos del análisis elemental (C, N, H) y de conductividad molar de los complejos metálicos de L<sup>4</sup>.

Complejo	Datos analíticos (teóricos)			Conductividad	
	%C	%N	%H	$\Lambda_M^a$	electrolito
[LaL <sup>4</sup> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> .4H <sub>2</sub> O	25,9 (26,1)	18,6 (18,3)	5,4 (5,3)	160,2	1:1
[CeL <sup>4</sup> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> .5H <sub>2</sub> O	25,2 (25,4)	18,1 (17,7)	5,2 (5,4)	169,3	1:1-2:1
[PrL <sup>4</sup> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> .H <sub>2</sub> O	28,4 (28,3)	20,0 (19,8)	4,5 (4,8)	199,2	1:1-2:1
[NdL <sup>4</sup> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> .H <sub>2</sub> O	28,0 (28,1)	19,4 (19,7)	4,7 (4,7)	143,8	1:1
[SmL <sup>4</sup> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> .H <sub>2</sub> O	27,7 (27,8)	19,0 (19,5)	4,4 (4,6)	125,7	1:1
[EuL <sup>4</sup> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> .2H <sub>2</sub> O	27,4 (27,0)	18,8 (18,9)	4,6 (4,8)	263,5	2:1
[GdL <sup>4</sup> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> .6H <sub>2</sub> O	24,3 (24,2)	16,7 (16,9)	5,5 (5,4)	238,1	2:1
[TbL <sup>4</sup> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> .4H <sub>2</sub> O	25,7 (25,4)	17,9 (17,8)	5,0 (5,1)	-	-
[DyL <sup>4</sup> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> .2H <sub>2</sub> O	26,8 (26,6)	18,8 (18,6)	4,7 (4,8)	109,5	1:1
[HoL <sup>4</sup> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> .2H <sub>2</sub> O.3CH <sub>3</sub> CN	31,4 (31,4)	20,6 (20,9)	5,4 (5,1)	187,2	1:1-2:1
[ErL <sup>4</sup> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> .4H <sub>2</sub> O	24,9 (25,1)	17,5 (17,6)	5,1 (5,1)	92,5	1:1
[TmL <sup>4</sup> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> .5H <sub>2</sub> O	23,8 (23,8)	16,0 (16,7)	4,0 (5,3)	102,1	1:1
[YbL <sup>4</sup> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> .12H <sub>2</sub> O.CH <sub>3</sub> CN	21,0 (21,0)	14,9 (14,4)	5,5 (5,7)	189,8	1:1-2:1
[LuL <sup>4</sup> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> .2H <sub>2</sub> O.2CH <sub>3</sub> CN	30,0 (29,6)	19,8 (20,0)	5,0 (5,0)	105,7	1:1
[YL <sup>4</sup> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> .8H <sub>2</sub> O	25,3 (25,3)	17,7 (17,7)	4,4 (6,3)	199,8	1:1-2:1

<sup>a</sup> $\Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$  en CH<sub>3</sub>CN

#### 5.4.4. Espectroscopia IR

Los espectros IR de todos los complejos fueron realizados en pastillas de KBr. Las vibraciones  $\nu(\text{C}=\text{N})$  y  $\nu(\text{C}=\text{C})$  de los grupos piridina aparecen generalmente desplazadas hacia números de onda mayores lo cual sugiere la coordinación del nitrógeno piridínico a los átomos metálicos.<sup>154</sup>

En la mayoría de los espectros aparece una banda ancha con un máximo en torno a  $3400\text{ cm}^{-1}$  debido a la presencia de moléculas de agua, lo que impide ver con claridad la banda correspondiente a la vibración de tensión  $\nu(\text{N-H})$  de los grupos amina.

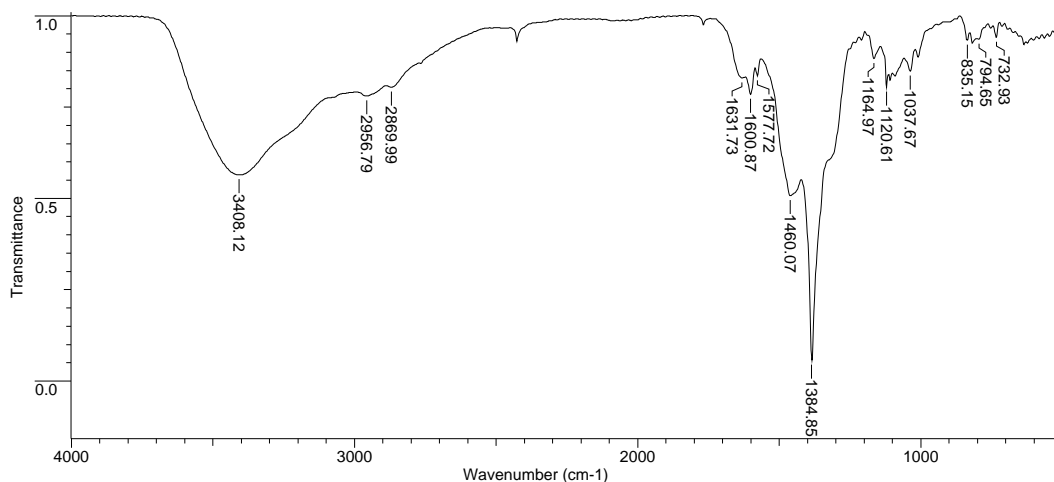
## Discusión de resultados

### Ligandos $L^4$

En los espectros de los complejos se observan varias bandas intensas en la región  $1500\text{-}1300\text{ cm}^{-1}$  correspondientes a los modos de tensión  $\nu(\text{N-O})$  de los iones nitrato, lo que indica la coordinación de estos grupos al átomo metálico (**tabla 5.4.4**). Asimismo, también se observa una banda en torno a  $1384\text{ cm}^{-1}$ , indicativo de la presencia de nitrato iónico. Sin embargo, los estudios por difracción de rayos X de los complejos de La(III)-Pr(III) demuestran la presencia de los tres iones nitrato coordinados al metal, por lo tanto, para estos complejos, esta banda a  $1384\text{ cm}^{-1}$  se puede deber al desplazamiento de alguno de los iones nitrato de la esfera de coordinación del metal por el ion bromuro procedente del KBr utilizado en el proceso de sinterización.<sup>156</sup>

**Tabla 5.4.4.** Datos de espectroscopia IR de los nitrato-complejos de  $L^4$ .

Complejo	IR ( $\text{cm}^{-1}$ )	
	$\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{ar}}$ , $\nu(\text{C}=\text{N})_{\text{py}}$	$\nu(\text{NO}_3^-)$
$[\text{LaL}^4](\text{NO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	1600, 1460	1037, 1304, 1384
$[\text{CeL}^4](\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	1604, 1454	1032, 1301, 1384, 1487
$[\text{PrL}^4](\text{NO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	1602, 1460	1036, 1302, 1384, 1491
$[\text{NdL}^4](\text{NO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	1601, 1457	1028, 1277, 1384, 1499
$[\text{SmL}^4](\text{NO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	1604, 1461	1028, 1278, 1384, 1505
$[\text{EuL}^4](\text{NO}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1606, 1468	1029, 1308, 1384, 1498
$[\text{GdL}^4](\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	1608, 1468	1031, 1316, 1384, 1491
$[\text{TbL}^4](\text{NO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	1606, 1468	1030, 1288, 1384, 1502
$[\text{DyL}^4](\text{NO}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1607, 1468	1030, 1283, 1384, 1505
$[\text{HoL}^4](\text{NO}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot 3\text{CH}_3\text{CN}$	1604, 1466	1010, 1384, 1501
$[\text{ErL}^4](\text{NO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	1606, 1448	1034, 1303, 1384, 1506
$[\text{TmL}^4](\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	1605, 1434	1020, 1384, 1502
$[\text{YbL}^4](\text{NO}_3)_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O} \cdot \text{CH}_3\text{CN}$	1608, 1433	1034, 1384, 1462
$[\text{LuL}^4](\text{NO}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$	1608, 1453	1050, 1384, 1503
$[\text{YL}^4](\text{NO}_3)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	1600, 1435	1034, 1384

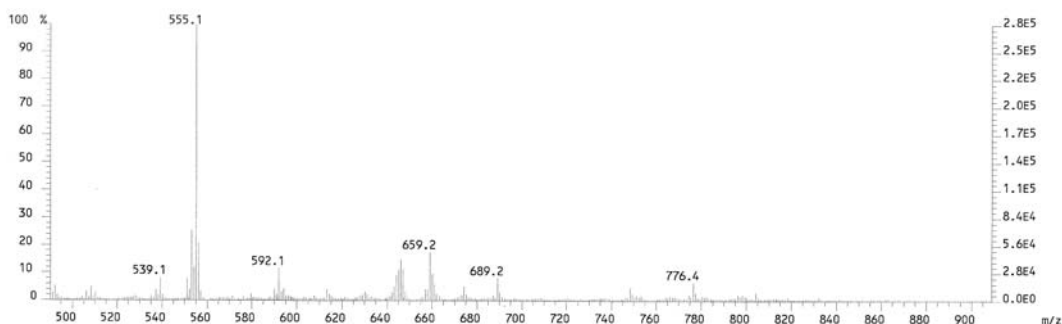


**Espectro 5.4.4.** Espectro IR del complejo [LaL<sup>4</sup>](NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.4H<sub>2</sub>O.

#### 5.4.5. Espectrometría de masas

Los espectros de masas de todos los complejos se realizaron mediante la técnica FAB de ion positivo utilizando como matriz alcohol m-nitrobencílico (**tabla 5.4.5**).

En todos ellos se observan picos que confirman la formación de los complejos de los iones lantánidos con el ligando L<sup>4</sup>, ya que en todos los casos aparece un pico asignable a la especie [ML<sup>4</sup>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> o [ML<sup>4</sup>(NO<sub>3</sub>)]<sup>+</sup>. En algunos casos también se observa el pico correspondiente al fragmento [ML<sup>4</sup>]<sup>+</sup>. Además, a excepción de los complejos de La(III) y Ce(III), todos muestran el pico correspondiente al ligando macrocíclico protonado a 293 u.m.a.



**Espectro 5.4.5.** Espectro de masas FAB<sup>+</sup> del complejo [LaL<sup>4</sup>](NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.4H<sub>2</sub>O.

Discusión de resultados

Ligandos  $L^4$

Tabla 5.4.5. Datos de espectrometría de masas FAB<sup>+</sup> de los complejos metálicos de  $L^4$ .

Masas (FAB <sup>+</sup> )		
	Picos	Asignación
[LaL <sup>4</sup> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> .4H <sub>2</sub> O	555	[LaL <sup>4</sup> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>
[CeL <sup>4</sup> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> .5H <sub>2</sub> O	556	[CeL <sup>4</sup> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>
[PrL <sup>4</sup> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> .H <sub>2</sub> O	293	[L <sup>4</sup> +H] <sup>+</sup>
	495	[PrL <sup>4</sup> (NO <sub>3</sub> )] <sup>+</sup>
	557	[PrL <sup>4</sup> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>
[NdL <sup>4</sup> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> .H <sub>2</sub> O	293	[L <sup>4</sup> +H] <sup>+</sup>
	496	[NdL <sup>4</sup> (NO <sub>3</sub> )] <sup>+</sup>
	558	[NdL <sup>4</sup> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>
[SmL <sup>4</sup> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> .H <sub>2</sub> O	293	[L <sup>4</sup> +H] <sup>+</sup>
	568	[SmL <sup>4</sup> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>
[EuL <sup>4</sup> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> .2H <sub>2</sub> O	293	[L <sup>4</sup> +H] <sup>+</sup>
	446	[EuL <sup>4</sup> ] <sup>+</sup>
	507	[EuL <sup>4</sup> (NO <sub>3</sub> )] <sup>+</sup>
	569	[EuL <sup>4</sup> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>
[GdL <sup>4</sup> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> .6H <sub>2</sub> O	293	[L <sup>4</sup> +H] <sup>+</sup>
	512	[GdL <sup>4</sup> (NO <sub>3</sub> )] <sup>+</sup>
	574	[GdL <sup>4</sup> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>
[TbL <sup>4</sup> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> .4H <sub>2</sub> O	293	[L <sup>4</sup> +H] <sup>+</sup>
	513	[TbL <sup>4</sup> (NO <sub>3</sub> )] <sup>+</sup>
	575	[TbL <sup>4</sup> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>
[DyL <sup>4</sup> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> .2H <sub>2</sub> O	293	[L <sup>4</sup> +H] <sup>+</sup>
	456	[DyL <sup>4</sup> ] <sup>+</sup>
	518	[DyL <sup>4</sup> (NO <sub>3</sub> )] <sup>+</sup>
	580	[DyL <sup>4</sup> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>
[HoL <sup>4</sup> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> .2H <sub>2</sub> O.3CH <sub>3</sub> CN	293	[L <sup>4</sup> +H] <sup>+</sup>
	519	[HoL <sup>4</sup> (NO <sub>3</sub> )] <sup>+</sup>
	581	[HoL <sup>4</sup> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>
[ErL <sup>4</sup> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> .4H <sub>2</sub> O	293	[L <sup>4</sup> +H] <sup>+</sup>
	520	[ErL <sup>4</sup> (NO <sub>3</sub> )] <sup>+</sup>
	582	[ErL <sup>4</sup> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>
[TmL <sup>4</sup> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> .5H <sub>2</sub> O	293	[L <sup>4</sup> +H] <sup>+</sup>
	461	[TmL <sup>4</sup> ] <sup>+</sup>
	523	[TmL <sup>4</sup> (NO <sub>3</sub> )] <sup>+</sup>
	585	[TmL <sup>4</sup> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>
[YbL <sup>4</sup> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> .12H <sub>2</sub> O.CH <sub>3</sub> CN	293	[L <sup>4</sup> +H] <sup>+</sup>
	466	[YbL <sup>4</sup> ] <sup>+</sup>
	528	[YbL <sup>4</sup> (NO <sub>3</sub> )] <sup>+</sup>
	590	[YbL <sup>4</sup> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>
[LuL <sup>4</sup> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> .2H <sub>2</sub> O.2CH <sub>3</sub> CN	293	[L <sup>4</sup> +H] <sup>+</sup>
	529	[LuL <sup>4</sup> (NO <sub>3</sub> )] <sup>+</sup>
	591	[LuL <sup>4</sup> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>
[YL <sup>4</sup> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> .8H <sub>2</sub> O	293	[L <sup>4</sup> +H] <sup>+</sup>
	443	[YL <sup>4</sup> (NO <sub>3</sub> )] <sup>+</sup>
	505	[YL <sup>4</sup> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>



#### 5.4.6. Medidas de conductividad

Se determinaron las conductividades molares de los complejos obtenidos utilizando como disolvente acetonitrilo (**tabla 5.4.3**). Los resultados obtenidos indican la presencia de grupos iónicos y coordinados, ya que los valores de conductividad se encuentran dentro del rango de electrolitos 1:1 ó 2:1 en este mismo disolvente.

#### 5.4.7. Estructura cristalina de los complejos de L<sup>4</sup>

Por recristalización de los complejos de La(III), Ce(III), Pr(III), Nd(III) y Lu(III) en acetonitrilo se obtuvieron cristales adecuados para su estudio por difracción de rayos X, obteniéndose las estructuras cristalinas de fórmula [LaL<sup>4</sup>(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>].H<sub>2</sub>O, [CeL<sup>4</sup>(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>].H<sub>2</sub>O, [PrL<sup>4</sup>(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], [NdL<sup>4</sup>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>].NO<sub>3</sub>.H<sub>2</sub>O y [LuL<sup>4</sup>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>].ClO<sub>4</sub>.

En el caso del complejo de Lu(III), los cristales se obtuvieron a partir de las aguas madres y la presencia de grupo perclorato posiblemente proceda de la síntesis del ligando L<sup>4</sup>.

Los complejos de La(III) y Ce(III) cristalizaron en el grupo espacial triclínico P-1, mientras que los complejos de Pr(III), Nd(III) y Lu(III) cristalizaron en los grupos espaciales monoclinicos P2<sub>1</sub>/n (Pr(III) y Nd(III)) y P2<sub>1</sub>/c (Lu(III)). Las estructuras de los complejos de La(III), Ce(III) y Pr(III) contienen la especie neutra [LnL<sup>4</sup>(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] (Ln= La, Ce y Pr) mientras que en el caso de los complejos de Nd(III) y Lu(III) está presente el catión [LnL<sup>4</sup>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, y un anión nitrato (en el caso del complejo de Nd(III)) o perclorato (en el complejo de Lu(III)). Las moléculas de agua de hidratación están presentes en la estructura de los complejos de La(III), Ce(III) y Nd(III).

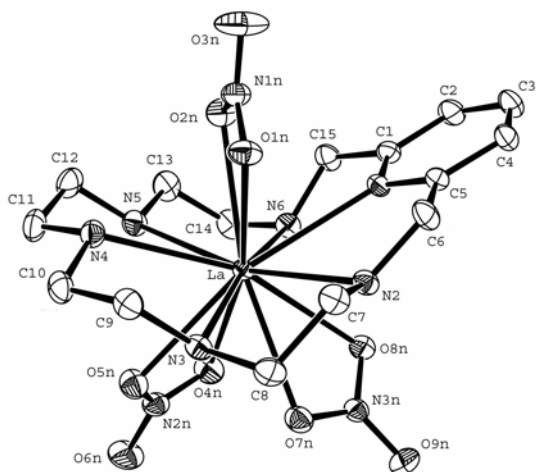
Las datos cristalográficos de los complejos se encuentran recogidos en las **tablas 5.4.6, 5.4.7, 5.4.8, 5.4.9 y 5.4.10**.

El estudio de las estructuras de rayos X de los complejos de La(III), Ce(III), Pr(III), Nd(III) y Lu(III) indica la existencia de tres complejos mononucleares con tres conformaciones del ligando y diferentes entornos de coordinación alrededor del metal. En todos los casos el ion lantánido se encuentra coordinado endomacrocíclicamente al ligando. En los complejos de La(III), Ce(III) y Pr(III) (**figura 5.4.2.a, 5.4.2.b, 5.4.2.c**), los iones metálicos presentan un índice de coordinación doce, encontrándose coordinados a

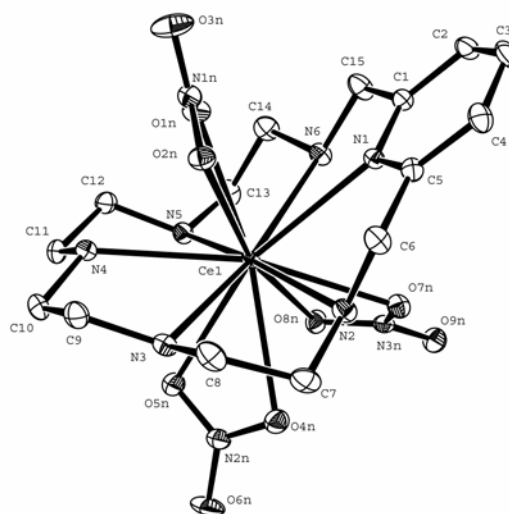
## Discusión de resultados

### Ligandos $L^4$

seis átomos de nitrógeno del esqueleto del ligando macrocíclico y a seis átomos de oxígeno de los tres aniones nitrato coordinados en forma bidentada. En el complejo de Nd(III) (**figura 5.4.2.d**) el centro metálico presenta un índice de coordinación diez coordinándose a seis átomos de nitrógeno del esqueleto del ligando macrocíclico y a cuatro átomos de oxígeno de dos grupos nitrato coordinados en su forma bidentada, mientras que uno de los iones nitrato se encuentra libre. En el complejo de Lu(III) (**figura 5.4.2.e**), el ion metálico presenta un índice de coordinación nueve interaccionando con todos los átomos de nitrógeno del macrociclo y con dos grupos nitrato, actuando uno de ellos como bidentado y el otro como monodentado.



**Figura 5.4.2.a.** Estructura cristalina del complejo  $[LaL^4(NO_3)_3]$ .



**Figura 5.4.2.b.** Estructura cristalina del complejo  $[CeL^4(NO_3)_3]$ .

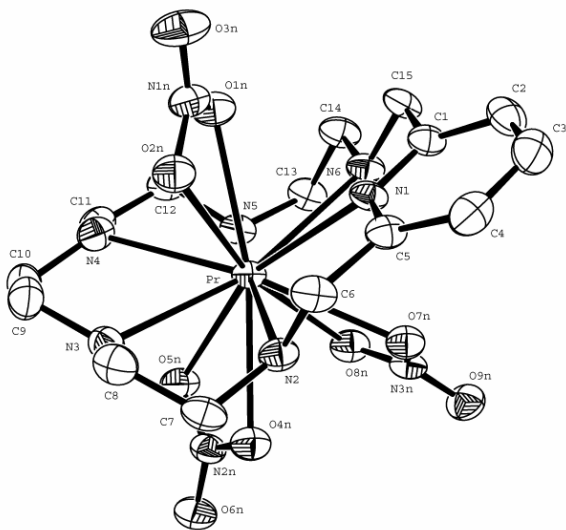


Figura 5.4.2.c. Estructura cristalina del complejo  $[\text{PrL}^4(\text{NO}_3)_3]$ .

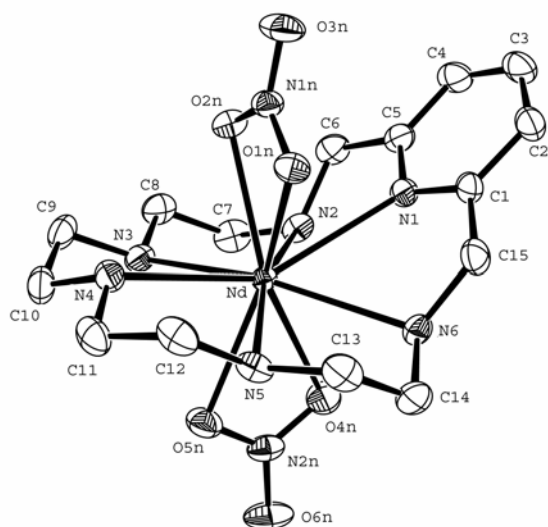


Figura 5.4.2.d. Estructura cristalina del complejo  $[\text{NdL}^4(\text{NO}_3)_2]^+$ .

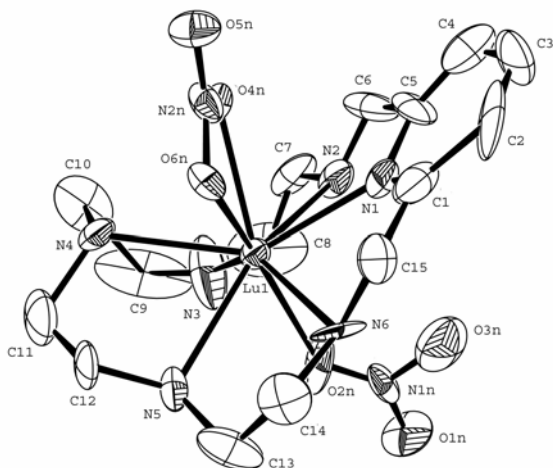


Figura 5.4.2.e. Estructura cristalina del complejo  $[\text{LuL}^4(\text{NO}_3)_2]^+$ .

Ligandos L<sup>4</sup>

En el caso de otros complejos de los lantánidos se ha observado esa disminución en el número de coordinación a lo largo de la serie, como consecuencia de la contracción lantánida.<sup>183</sup> Las distancias de enlace Ln-N y Ln-O del entorno coordinativo del metal son más cortas en el complejo de Ce(III) que en el de La(III). Habitualmente, se observa una disminución progresiva de las distancias de enlace Ln-dador por la disminución del radio iónico del ion lantánido.<sup>184</sup> Sin embargo, muchas de las distancias de enlace Ln-N y Ln-O son mayores en el complejo de Pr(III) que en el de Ce(III) [N(1), N(4), N(5), O(1N), O(7N), O(8N)]. Este comportamiento ya fue observado anteriormente con un ligando macrocíclico con dos grupos *pendant* del tipo bencil-2-salicilaldiminato.<sup>185</sup> Estos resultados son indicativos de un aumento del impedimento estérico alrededor del ion lantánido para un entorno de coordinación doce, y anticipan el cambio estructural observado a lo largo de la serie entre el complejo de Pr(III) y de Nd(III).

Las distancias de enlace La-N(1) y Nd-N(1) son ligeramente mayores que las observados para otros complejos de iones lantánidos con ligandos macrocíclicos base de Schiff de 18 miembros conteniendo unidades de cabeza piridínicas.<sup>186,187</sup> En esos complejos los iones lantánidos muestran el mismo número de coordinación que los correspondientes complejos de L<sup>4</sup> (en el complejo de La(III) el ion metálico presenta un índice de coordinación doce, mientras que en el correspondiente complejo de Nd(III) el ion metálico presenta un índice de coordinación diez). Las distancias de enlace La-O son similares a las observadas para otros complejos con índice de coordinación doce con ligandos NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, pero ligeramente mayores que las observadas para el complejo de La(III) con índice de coordinación diez con un ligando texafirínico y dos ligandos nitrato coordinados.<sup>188</sup>

En los complejos de La(III), Ce(III) y Pr(III) dos de los iones nitrato bidentados están situados a un lado del macrociclo, el cual está plegado hacia el lugar que ocupa el

<sup>183</sup> L. Valencia, J. Martínez, A. Macías, R. Bastida, R. A. Carvalho, C. F. G. C. Geraldes, *Inorg. Chem.*, 41, (2002), 5300-5312.

<sup>184</sup> M. Seitz, A. G. Oliver, K. N. Raymond, *J. Am. Chem. Soc.*, 129, (2007), 11153-11160.

<sup>185</sup> C. Platas, F. AVECILLA, A. de Blas, T. Rodríguez-Blas, R. Bastida, A. Macías, A. Rodríguez, H. Adams. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (2001), 1699.

<sup>186</sup> A. M. Arif, J. D. J. Backer-Dirks, C. J. Gray, F. A. Hart, M. B. Hursthouse, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1987), 1665.

<sup>187</sup> F. Benetollo, A. Polo, G. Bombieri, K. K. Fonda, L. M. Vallarino, *Polyhedron*, 9, (1990), 1411.

<sup>188</sup> J. L. Sessler, T. D. Mody, G. W. Hemmi, V. Lynch, *Inorg. Chem.*, 32, (1993), 3175.

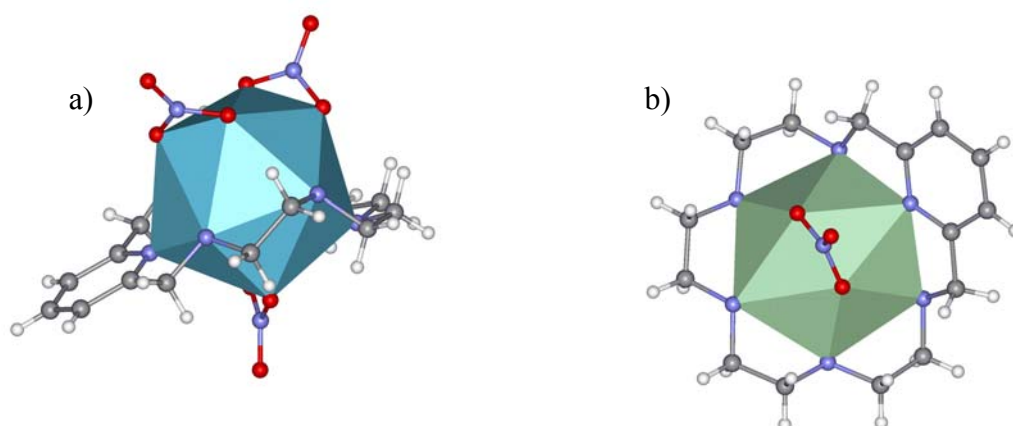
tercer ion nitrato (**figura 5.4.2**). En los complejos de Nd(III) y Lu(III), los dos iones nitrato están situados en diferentes caras del macrociclo, encontrándose el ligando también plegado en forma de V. El ángulo diedro entre el plano que contiene a los grupos amina N1N2N6 y el plano que contiene a los grupos amina secundarios N3N4N5 en todos los complejos varía desde 69,14° en el complejo de Lu(III) hasta 87,93° en el complejo de Ce(III).

En los complejos cada una de las cuatro cadenas etilénicas forma un anillo quelato de cinco miembros que pueden adoptar las conformaciones  $\delta$  o  $\lambda$ .<sup>189</sup> Dependiendo de la conformación de los cuatro anillos quelato de cinco miembros presentes en cada complejo, se han encontrado tres isómeros diferentes a lo largo de la serie. En los complejos de La(III), Ce(III) y Pr(III) la conformación de los anillos quelato es idéntica y la conformación de los cuatro anillos quelato es  $\lambda\delta\lambda\lambda$  (o  $\delta\lambda\delta\delta$ ). En el complejo de Nd(III) la conformación es  $\lambda\delta\lambda\delta$ , mientras que en el de Lu(III) la conformación observada es la  $\delta\lambda\lambda\lambda$ . Atendiendo a la configuración de los cuatro átomos de nitrógeno amínicos quirales, todos los complejos presentan la misma configuración [N2N3N5N6 muestran configuraciones *SSRR* o *RRSS*, ya que ambos enantiómeros están presentes en el cristal]. Para los complejos de La(III), Ce(III) y Pr(III) el poliedro de coordinación alrededor del ion Ln(III) se puede describir como un icosaedro (**figura 5.4.3 a**). En el complejo de Nd(III) (**figura 5.4.3 b**), los átomos dadores están ocupando el vértice de una bipirámide hexagonal donde los seis átomos de nitrógeno del ligando forman el plano hexagonal, y cada una de las posiciones axiales están ocupadas por los grupos nitrato bidentados (**figura 5.4.3**). En el complejo de Lu(III), el poliedro alrededor del ion metálico puede describirse como un antiprisma cuadrado monoapuntado distorsionado pudiendo considerarse que puede constar de dos planos pseudoparalelos formados por N(2) N(3) N(5) N(6) y N(1) N(4) O(4N) O(6N), y donde O(2N) está apuntando la cara cuadrada formada por N(2) N(3) N(5) N(6). La principal distorsión de una geometría antiprisma cuadrada regular se puede atribuir al pequeño ángulo del ligando nitrato bidentado.

<sup>189</sup> R. Rodríguez-Cortiñas, F. Avecilla, C. Platas-Iglesias, D. Imbert, J.-C. G. Bünzli, A. de Blas, T. Rodríguez-Blas, *Inorg. Chem.*, 41, (2002), 5336.

Ligandos  $L^4$

En todas las estructuras obtenidas se observa la presencia de interacciones *face-to face*  $\pi,\pi$ -stacking que se establecen entre los anillos de piridina.<sup>190</sup> Todos los complejos presentan disposiciones similares en la celda cristalina, con los anillos piridínicos de dos moléculas de ligando adyacentes dispuestos paralelamente entre sí con distancias interplanares de aproximadamente 3,38 Å, mientras que la distancia entre los centroides es de aproximadamente 3,80 Å. Las estructuras en estado sólido de los complejos de La(III), Ce(III), Pr(III), Nd(III) y Lu(III) indican la presencia de interacciones por enlace de hidrógeno en los que están implicados los átomos de oxígeno de moléculas de agua, los grupos nitrato libres y coordinados, el grupo perclorato iónico del complejo de Lu(III) y los átomos de nitrógeno amínicos secundarios del ligando macrocíclico.



**Figura 5.4.3.** Poliedro de coordinación de los complejos:  $[LaL^4(NO_3)_3]$  (a) y  $[NdL^4(NO_3)_2]^+$  (b).

<sup>190</sup> a) C. A. Hunter, J. K. M. Sanders, *J. Am. Chem. Soc.*, 112, (1990), 5525; b) R.-F. Song, Y.-B. Xie J.-R. Li, X.-H. Bu, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (2003), 4742.

**Tabla 5.4.6.** Datos cristalográficos del complejo [LaL<sup>4</sup>(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>].H<sub>2</sub>O.

Fórmula empírica	C <sub>15</sub> H <sub>30</sub> LaN <sub>9</sub> O <sub>10</sub>
Peso fórmula	635,39
Temperatura	293(2) K
Longitud de onda	0,71073 Å
Sistema cristalino	Triclínico
Grupo espacial	P-1
	a = 8,2819(14) Å, α = 90,692(3)°
Dimensiones de la celdilla unidad	b = 10,9365(19) Å, β = 107,017(3)°
	c = 14,134(2) Å, γ = 104,551(3)°
Volumen	1179,8(3) Å <sup>3</sup>
Z	2
Densidad calculada	1,789 g/cm <sup>3</sup>
Coefficiente de absorción	1,880 mm <sup>-1</sup>
F(000)	640
Dimensiones del cristal	0,46 x 0,26 x 0,19 mm <sup>3</sup>
Intervalo de θ para la toma de datos	1,51 a 26,37°
Intervalo de los índices de Miller	-10 ≤ h ≤ 10, -13 ≤ k ≤ 13, -17 ≤ l ≤ 17
Reflexiones medidas/ independientes	13421 / 4814 [R(int) = 0,0194]
Método de refinamiento	Mínimos cuadrados de F <sup>2</sup>
Datos/Restricciones/Parámetros	4814 / 0 / 344
Calidad del ajuste de F <sup>2</sup>	1,100
Índice de acuerdo (R) final [I > 2 σ (I)]	R <sub>1</sub> = 0,0149, wR <sub>2</sub> = 0,0377
Índice R (todos los datos)	R <sub>1</sub> = 0,0166, wR <sub>2</sub> = 0,0385
Densidad electrónica residual máx./mín.	0,296 / -0,369 eÅ <sup>-3</sup>

**Tabla 5.4.7.** Datos cristalográficos del complejo [CeL<sup>4</sup>(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>].H<sub>2</sub>O.

Fórmula empírica	C <sub>15</sub> H <sub>30</sub> CeN <sub>9</sub> O <sub>10</sub>
Peso fórmula	636,60
Temperatura	100(2) K
Longitud de onda	0,71073 Å
Sistema cristalino	Triclínico
Grupo espacial	P-1
Dimensiones de la celdilla unidad	a = 8,1898(2) Å, α = 80,748(2)° b = 10,8730(3) Å, β = 73,264(2)° c = 13,9478(4) Å, γ = 75,481(2)°
Volumen	1146,16(5) Å <sup>3</sup>
Z	2
Densidad calculada	1,845 g/cm <sup>3</sup>
Coefficiente de absorción	2,058 mm <sup>-1</sup>
F(000)	642
Dimensiones del cristal	0,24 x 0,15 x 0,03 mm <sup>3</sup>
Intervalo de θ para la toma de datos	1,53 a 27,88°
Intervalo de los índices de Miller	-10 ≤ h ≤ 10, -13 ≤ k ≤ 14, 0 ≤ l ≤ 18
Reflexiones medidas/ independientes	53527 / 5466 [R(int) = 0,0392]
Método de refinamiento	Mínimos cuadrados de F <sup>2</sup>
Datos/Restricciones/Parámetros	5466 / 0 / 344
Calidad del ajuste de F <sup>2</sup>	1,067
Índice de acuerdo (R) final [I > 2 σ (I)]	R <sub>1</sub> = 0,0146, wR <sup>2</sup> = 0,0342
Índice R (todos los datos)	R <sub>1</sub> = 0,0163, wR <sup>2</sup> = 0,0350
Densidad electrónica residual máx./mín.	0,772 / -0,348 eÅ <sup>-3</sup>



**Tabla 5.4.8.** Datos cristalográficos del complejo [PrL<sup>4</sup>(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>].

Fórmula empírica	C <sub>22,5</sub> H <sub>42</sub> Pr <sub>1,50</sub> N <sub>13,5</sub> O <sub>12</sub>
Peso fórmula	905,06
Temperatura	293(2) K
Longitud de onda	0,71073 Å
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	P2(1)/n
	a = 12,712(2) Å
Dimensiones de la celdilla unidad	b = 11,087(2) Å, β = 101,773(3)°
	c = 27,966(5) Å
Volumen	3858,7(12) Å <sup>3</sup>
Z	4
Densidad calculada	1,558 g/cm <sup>3</sup>
Coefficiente de absorción	1,948 mm <sup>-1</sup>
F(000)	1824
Dimensiones del cristal	0,50 x 0,24 x 0,16 mm <sup>3</sup>
Intervalo de θ para la toma de datos	1,49 a 26,42°
Intervalo de los índices de Miller	-15 ≤ h ≤ 15, 0 ≤ k ≤ 13, 0 ≤ l ≤ 34
Reflexiones medidas/ independientes	7863 / 7863 [R(int) = 0,0338]
Método de refinamiento	Mínimos cuadrados de F <sup>2</sup>
Datos/Restricciones/Parámetros	7863 / 0/ 351
Calidad del ajuste de F <sup>2</sup>	1,102
Índice de acuerdo (R) final [I > 2 σ (I)]	R <sub>1</sub> = 0,0710, wR <sub>2</sub> = 0,2298
Índice R (todos los datos)	R <sub>1</sub> = 0,1039, wR <sub>2</sub> = 0,2600
Densidad electrónica residual máx./mín.	1,606 / -0,834 eÅ <sup>-3</sup>

## Discusión de resultados

### Ligandos L<sup>4</sup>

**Tabla 5.4.9.** Datos cristalográficos del complejo [NdL<sup>4</sup>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]NO<sub>3</sub>.H<sub>2</sub>O.

Fórmula empírica	C <sub>15</sub> H <sub>30</sub> NdN <sub>9</sub> O <sub>10</sub>
Peso fórmula	640,72
Temperatura	293(2) K
Longitud de onda	0,71073 Å
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	P2(1)/n
	a = 16,819(3) Å
Dimensiones de la celdilla unidad	b = 8,7857(17) Å, β = 105,802(3)°
	c = 16,851(3) Å
Volumen	2395,9(8) Å <sup>3</sup>
Z	4
Densidad calculada	1,776 g/cm <sup>3</sup>
Coefficiente de absorción	2,236 mm <sup>-1</sup>
F(000)	1292
Dimensiones del cristal	0,31 x 0,25 x 0,23 mm <sup>3</sup>
Intervalo de θ para la toma de datos	2,01 a 28,27°
Intervalo de los índices de Miller	-21 ≤ h ≤ 21, 0 ≤ k ≤ 11, 0 ≤ l ≤ 22
Reflexiones medidas/ independientes	29933 / 5842 [R(int) = 0,0291]
Método de refinamiento	Mínimos cuadrados de F <sup>2</sup>
Datos/Restricciones/Parámetros	5842 / 0 / 344
Calidad del ajuste de F <sup>2</sup>	1,218
Índice de acuerdo (R) final [I > 2 σ (I)]	R <sub>1</sub> = 0,0215, wR <sub>2</sub> = 0,0552
Índice R (todos los datos)	R <sub>1</sub> = 0,0272, wR <sub>2</sub> = 0,0573
Densidad electrónica residual máx./mín.	0,617 / -0,642 eÅ <sup>-3</sup>

**Tabla 5.4.10.** Datos cristalográficos del complejo [LuL<sup>4</sup>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]ClO<sub>4</sub>.

Fórmula empírica	C <sub>15</sub> H <sub>28</sub> LuClN <sub>8</sub> O <sub>10</sub>
Peso fórmula	690,87
Temperatura	293(2) K
Longitud de onda	0,71073 Å
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	P21/c
	a = 10,507(2) Å
Dimensiones de la celdilla unidad	b = 9,607(2) Å, β = 91,564(4)°
	c = 23,370(5) Å
Volumen	2358,2(9) Å <sup>3</sup>
Z	4
Densidad calculada	1,946 g/cm <sup>3</sup>
Coefficiente de absorción	4,368 mm <sup>-1</sup>
F(000)	1368
Dimensiones del cristal	0,30 x 0,10 x 0,05 mm <sup>3</sup>
Intervalo de θ para la toma de datos	1,74 a 25,02°
Intervalo de los índices de Miller	-12 ≤ h ≤ 12, -10 ≤ k ≤ 11, -27 ≤ l ≤ 23
Reflexiones medidas/ independientes	8245/ 3477 [R(int) = 0,1333]
Método de refinamiento	Mínimos cuadrados de F <sup>2</sup>
Datos/Restricciones/Parámetros	3477 / 6 / 317
Calidad del ajuste de F <sup>2</sup>	0,893
Índice de acuerdo (R) final [I > 2 σ (I)]	R1 = 0,0838, wR2 = 0,1805
Índice R (todos los datos)	R1 = 0,1819, wR2 = 0,2171
Coefficiente de extinción	0,0148(13)
Densidad electrónica residual máx./mín.	2,115 / -1,192 eÅ <sup>-3</sup>

#### **5.4.8. Espectroscopia de RMN de <sup>1</sup>H**

Se ha llevado a cabo un estudio estructural en disolución de los complejos de L<sup>4</sup> con los iones lantánidos utilizando CD<sub>3</sub>CN como disolvente, con el fin de realizar un estudio comparativo con los resultados obtenidos de la caracterización en estado sólido. Se han registrado para ello los espectros de RMN de <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C, DEPT, COSY y HSQC del complejo diamagnético La(III) y de los complejos paramagnéticos Ce(III), Pr(III), Nd(III) y Eu(III).

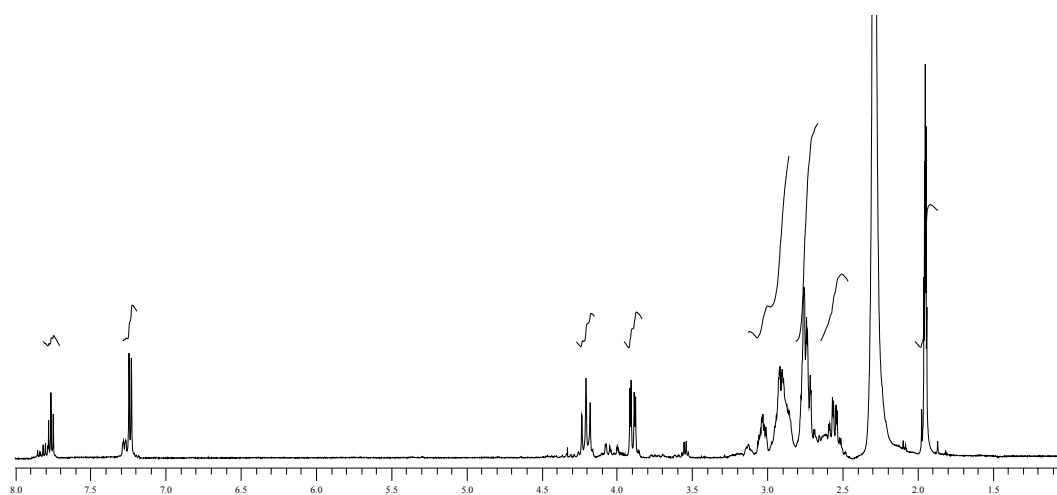
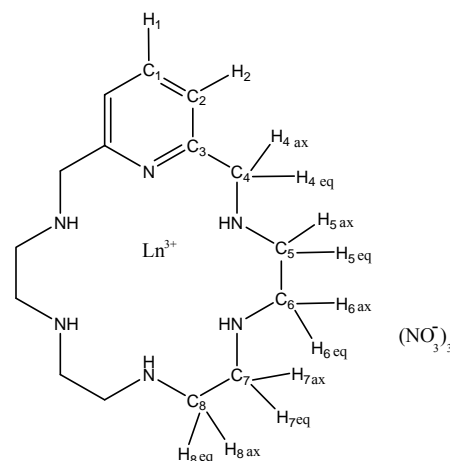
##### **5.4.8.1. Complejos diamagnéticos**

El espectro de RMN de <sup>1</sup>H del complejo de La(III) (**espectro 5.4.6**) muestra un triplete y un doblete de intensidades relativas 1:2, a 7,77 y 7,24 ppm, correspondientes a los protones piridínicos H<sub>1</sub> y H<sub>2</sub> respectivamente (**tabla 5.4.11**), y dos señales a 4,23 y 3,93 ppm asignables a los protones geminales H<sub>4</sub>. Las señales debidas a los protones H<sub>5</sub>-H<sub>8</sub> aparecen como multipletes solapados entre 2,4 y 3,2 ppm.

El espectro es consistente con una simetría efectiva C<sub>s</sub> o C<sub>2</sub> del complejo en disolución. Esto se confirma por el espectro de RMN de <sup>13</sup>C, que muestra ocho señales para los quince núcleos de carbono del esqueleto del ligando macrocíclico. Los desplazamientos químicos para los protones H<sub>5</sub>-H<sub>8</sub> recogidos en la **tabla 5.4.13** se obtuvieron del pico cruzado observado en el espectro HSQC. Aunque la asignación específica de los pares de protones H<sub>4ax</sub>/H<sub>4eq</sub>, H<sub>5ax</sub>/H<sub>5eq</sub>, H<sub>6ax</sub>/H<sub>6eq</sub>, H<sub>7ax</sub>/H<sub>7eq</sub> y H<sub>8ax</sub>/H<sub>8eq</sub> no es posible sobre la base de los espectros de RMN 2D, sí se pudo llevar a cabo teniendo en cuenta el desplazamiento de los protones estereoquímicamente dependientes, debido a la polarización de los enlaces C-H por el campo eléctrico originado por la carga del catión metálico.<sup>174</sup> Esto origina el desapantallamiento de los protones ecuatoriales situados más alejados del ion Ln(III).

**Tabla 5.4.11.** Datos de RMN de <sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C del complejo [LaL<sup>4</sup>](NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·4H<sub>2</sub>O en CD<sub>3</sub>CN.

<sup>1</sup> H		<sup>13</sup> C	
Asignación	δ (ppm)	Asignación	δ (ppm)
H <sub>1</sub>	7,8 (t, 2H)	C <sub>1</sub>	139,9
H <sub>2</sub>	7,2 (d, 4H)	C <sub>2</sub>	122,0
H <sub>4ax</sub>	3,9 (m, 2H)	C <sub>3</sub>	160,1
H <sub>4eq</sub>	4,2 (t, 2H)	C <sub>4</sub>	55,3
H <sub>5ax</sub>	2,8 (m, 2H)	C <sub>5</sub>	48,9
H <sub>5eq</sub>	3,0 (m, 2H)	C <sub>6</sub>	51,1
H <sub>6ax</sub>	2,7 (m, 2H)	C <sub>7</sub>	49,7
H <sub>6eq</sub>	2,9 (m, 2H)	C <sub>8</sub>	50,1
H <sub>7ax</sub>	2,7 (m, 2H)		
H <sub>7eq</sub>	3,0 (m, 2H)		
H <sub>8ax</sub>	2,6 (m, 2H)		
H <sub>8eq</sub>	2,9 (m, 2H)		



**Espectro 5.4.6.** Espectro de RMN de <sup>1</sup>H del complejo [LaL<sup>4</sup>](NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·4H<sub>2</sub>O en CD<sub>3</sub>CN.

#### **5.4.8.2. Complejos paramagnéticos**

Cuando un ligando interacciona con un ion Ln(III) paramagnético se produce un desplazamiento de las señales de RMN a frecuencias diferentes a las observadas cuando el ion lantánido es diamagnético. La magnitud de estos desplazamientos paramagnéticos depende tanto de la naturaleza del ion Ln(III), como de la posición relativa de los núcleos con respecto al centro metálico.<sup>175</sup>

Se ha llevado a cabo un estudio estructural en disolución de los complejos de L<sup>4</sup> con los iones paramagnéticos Ce(III) y Pr(III) empleando CD<sub>3</sub>CN como disolvente.

Los espectros de RMN de <sup>1</sup>H de los complejos paramagnéticos Ce(III) y Pr(III) muestran doce señales (excluyendo aquellas señales debidas a los protones NH), que de nuevo están en concordancia con una simetría efectiva C<sub>s</sub> (o C<sub>2</sub>) de los complejos en disolución.

Las señales de RMN de <sup>1</sup>H experimentan importantes desplazamientos paramagnéticos, como se puede observar si se comparan los desplazamientos químicos observados para los complejos de Ce(III) y Pr(III) (**tabla 5.4.12**) con los obtenidos para el complejo de La(III) (**tabla 5.4.11**).

Los espectros de RMN de <sup>1</sup>H de los complejos paramagnéticos fueron asignados con la ayuda de los espectros 2D COSY, en donde se observaron fuertes picos cruzados entre los protones CH<sub>2</sub> geminales (H<sub>7</sub>-H<sub>8</sub>) y los protones piridínicos acoplados en orto. Los diez picos debidos a los protones H<sub>4</sub>-H<sub>8</sub> se pueden agrupar en dos conjuntos diferentes de acuerdo a su anchura relativa, ya que cinco resonancias son apreciablemente más estrechas.

Estos dos conjuntos de señales corresponden a dos conjuntos de distancias Ln(III)-proton, estando asociadas las resonancias más anchas con los protones más próximos al ion metálico.<sup>191</sup> De este modo, las resonancias más anchas se asignaron a los protones axiales, mientras que el segundo conjunto de señales se asignó a los ecuatoriales. Fue posible una asignación completa de las señales de los protones en los complejos de Ce(III) y Pr(III) con la ayuda del programa SHIFT ANALYSIS desarrollado por Forsberg.<sup>176</sup>

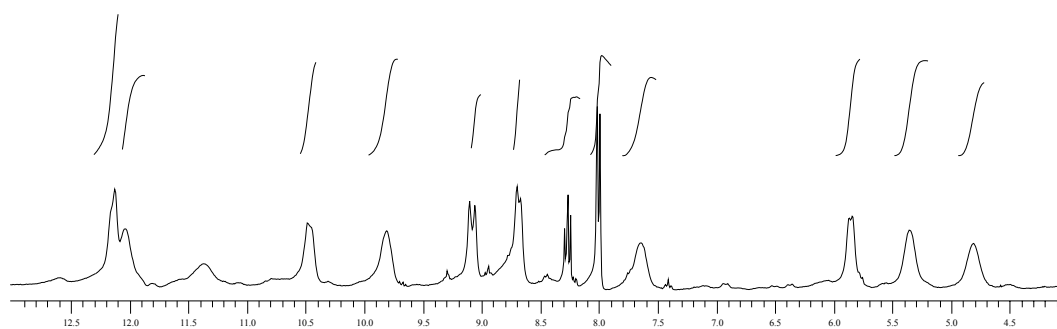
---

<sup>191</sup> S. Aime, L. Barbero, M. Botta, G. Ermondi, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1992), 225.

La revisión de las estructuras en estado sólido de los complejos de La(III), Ce(III) y Pr(III) permitió concluir que estas especies presentan una simetría  $C_1$  en estado sólido, mientras que el complejo de Nd(III) presenta una simetría  $C_s$  ligeramente distorsionada, donde el plano de simetría contiene el ion Nd(III) y los átomos dadores N(1) y N(4) del ligando macrocíclico.

Los espectros de RMN de  $^1H$  de los complejos de La(III), Ce(III) y Pr(III) son consistentes con una simetría  $C_s$  relativamente rígida en disolución. Los protones axiales y ecuatoriales dan lugar a señales diferentes en los espectros de protón, indicando que los procesos de interconversión  $\lambda \rightarrow \delta$  de los anillos quelato de cinco miembros, formados debidos a la coordinación del ligando, son lentos en la escala de tiempo de RMN.

Los espectros de RMN de  $^1H$  de los complejos de Nd(III) y Eu(III) muestran características similares, pero no fue posible una asignación completa de todas las señales. Por lo tanto, los complejos de los iones Ln(III) con el ligando  $L^4$  podrían adoptar en disolución una estructura similar a la observada para el complejo de Nd(III) en estado sólido, más que las observadas para las estructuras en estado sólido de los análogos La(III), Ce(III) y Pr(III).



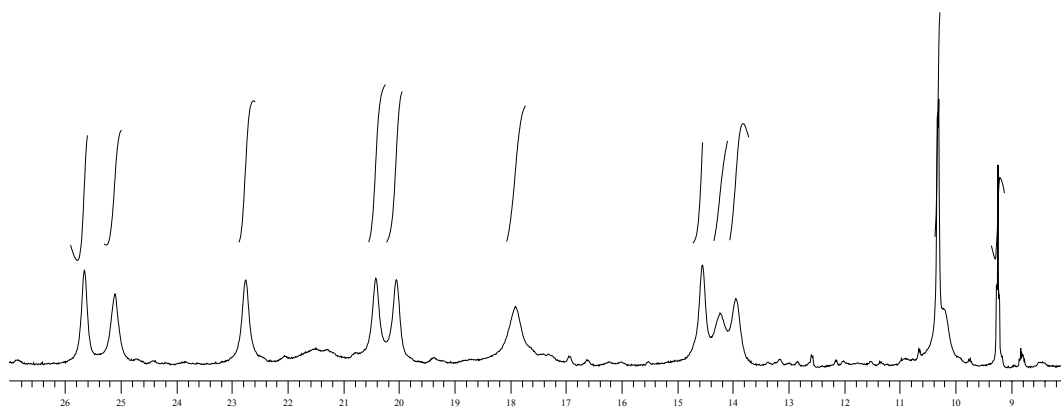
**Espectro 5.4.7.** Espectro de RMN de  $^1H$  del complejo  $[CeL^4](NO_3)_3 \cdot 5H_2O$  en  $CD_3CN$ .

## Discusión de resultados

### Ligandos $L^4$

**Tabla 5.4.12.** Datos de RMN de  $^1\text{H}$  de los complejos  $[\text{CeL}^4](\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  y  $[\text{PrL}^4](\text{NO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  en  $\text{CD}_3\text{CN}$ .

$[\text{CeL}^4](\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$				$[\text{PrL}^4](\text{NO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$			
$^1\text{H}$		$^{13}\text{C}$		$^1\text{H}$		$^{13}\text{C}$	
Asignación	$\delta$ (ppm)	Asignación	$\delta$ (ppm)	Asignación	$\delta$ (ppm)	Asignación	$\delta$ (ppm)
H <sub>1</sub>	8,2 (s, 2H)	C <sub>1</sub>	138,6	H <sub>1</sub>	9,2 (s, 2H)	C <sub>1</sub>	138,9
H <sub>2</sub>	8,0 (s, 4H)	C <sub>2</sub>	124,5	H <sub>2</sub>	10,3 (s, 4H)	C <sub>2</sub>	131,7
H <sub>4ax</sub>	7,6 (s, 2H)	C <sub>3</sub>	158,3	H <sub>4ax</sub>	14,2 (s, 2H)	C <sub>3</sub>	163,7
H <sub>4eq</sub>	8,7 (s, 2H)	C <sub>4</sub>	56,6	H <sub>4eq</sub>	20,0 (s, 2H)	C <sub>4</sub>	64,9
H <sub>5ax</sub>	9,8 (s, 2H)	C <sub>5</sub>	47,6	H <sub>5ax</sub>	17,9 (s, 2H)	C <sub>5</sub>	48,8
H <sub>5eq</sub>	10,5 (s, 2H)	C <sub>6</sub>	56,0	H <sub>5eq</sub>	22,7 (s, 2H)	C <sub>6</sub>	64,5
H <sub>6ax</sub>	12,0 (s, 2H)	C <sub>7</sub>	48,8	H <sub>6ax</sub>	25,1 (s, 2H)	C <sub>7</sub>	52,0
H <sub>6eq</sub>	12,1 (s, 2H)	C <sub>8</sub>	54,8	H <sub>6eq</sub>	25,6 (s, 2H)	C <sub>8</sub>	60,9
H <sub>7ax</sub>	5,3 (s, 2H)			H <sub>7ax</sub>	10,3 (s, 2H)		
H <sub>7eq</sub>	9,1 (s, 2H)			H <sub>7eq</sub>	20,4 (s, 2H)		
H <sub>8ax</sub>	4,8 (s, 2H)			H <sub>8ax</sub>	13,9 (s, 2H)		
H <sub>8eq</sub>	5,8 (s, 2H)			H <sub>8eq</sub>	14,5 (s, 2H)		



**Espectro 5.4.8.** Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  del complejo  $[\text{PrL}^4](\text{NO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  en  $\text{CD}_3\text{CN}$ .



### 5.4.9. Cálculos DFT

Se realizó un estudio computacional de los sistemas  $[\text{LnL}^4(\text{NO}_3)_3]$  y  $[\text{LnL}^4(\text{NO}_3)_2]^+$  ( $\text{Ln} = \text{La(III)}, \text{Ce(III)}, \text{Pr(III)}, \text{Nd(III)}, \text{Lu(III)}$ ). La optimización de las geometrías se realizó mediante cálculos DFT utilizando el modelo B3LYP. En estos cálculos se utilizó el potencial efectivo del core (ECP) de Dolg y col.<sup>165</sup> y su conjunto base de valencia asociado [5s4p3d]-GTO. Este ECP incluye los 46+4f<sup>n</sup> electrones en el core, tratando de forma explícita a los 11 electrones más externos. Este esquema computacional fue utilizado anteriormente con éxito en el estudio de diferentes complejos de los lantánidos ambos con ligandos macrocíclicos<sup>166, 167</sup> o acíclicos.<sup>168, 169</sup>

En la **tabla 5.4.13** se recogen los datos de las geometrías calculadas para  $[\text{LnL}^4(\text{NO}_3)_3]$  ( $\text{Ln} = \text{La(III)}, \text{Ce(III)}, \text{Pr(III)}$ ) y  $[\text{LnL}^4(\text{NO}_3)_2]^+$  ( $\text{Ln} = \text{Nd(III)}, \text{Lu(III)}$ ) y de las estructuras experimentales obtenidas de los estudios de rayos X. Las distancias de enlace calculadas de los entornos coordinativos del metal en los complejos  $[\text{LnL}^4(\text{NO}_3)_3]$  ( $\text{Ln} = \text{La(III)}, \text{Ce(III)}, \text{Pr(III)}$ ) muestran un buen acuerdo con los datos obtenidos en estado sólido, como evidencia el factor de acuerdo obtenido  $AF_i = 0,0236, 0,0233$  y  $0,0199$  para La(III), Ce(III) y Pr(III), respectivamente ( $AF_i = [\sum(\text{exp-calcd})^2/\sum(\text{exp})^2]^{1/2}$ , en donde exp y calcd denotan valores calculados y experimentales, respectivamente).<sup>192</sup> Se obtuvo un factor de acuerdo similar para el sistema  $[\text{NdL}^4(\text{NO}_3)_2]^+$  ( $AF_i = 0,0214$ ).

La distancia de enlace Ln-N calculada para los sistemas  $[\text{LnL}^4(\text{NO}_3)_3]$  ( $\text{Ln} = \text{La(III)}, \text{Ce(III)}, \text{Pr(III)}$ ) y  $[\text{NdL}^4(\text{NO}_3)_2]^+$  es aproximadamente 0,04-0,10 Å más larga que la observada experimentalmente, mientras que las distancias de enlace Ln-O son concordantes con los datos de estado sólido. Se observa una sobreestimación de las distancias Ln-N en comparación con los datos de difracción de rayos X cuando los complejos Ln(III) son estudiados en vacío por los cálculos HF o B3LYP.<sup>170, 193, 194</sup>

<sup>192</sup> a) M. R. Willcott, R. E. Lenkinski, R. E. Davis, *J. Am. Chem. Soc.*, 94, (1972), 1742; b) R. E. Davis, M. R. Willcott, *J. Am. Chem. Soc.*, 94, (1972), 1744.

<sup>193</sup> C. Núñez, R. Bastida, A. Macías, M. Mato-Iglesias, C. Platas-Iglesias, L. Valencia, *Dalton Trans.*, (2008), 3841.

<sup>194</sup> U. Cosentino, A. Villa, D. Pitea, G. Moro, V. Barone, A. Maiocchi, *J. Am. Chem. Soc.*, 124, (2002), 4901.

Discusión de resultados

Ligandos  $L^4$

**Tabla 5.4.13.** Longitudes de enlace [Å] experimentales<sup>[a]</sup> y calculadas<sup>[b]</sup> de los entornos de coordinación de los metales en los complejos  $[LnL^4(NO_3)_3]$  y  $[LnL^4(NO_3)_2]^+$  (Ln = La, Ce, Pr, Nd or Lu).

	$[La(L^4)(NO_3)_3]$		$[Ce(L^4)(NO_3)_3]$		$[Pr(L^4)(NO_3)_3]$	
	Exp, <sup>[a]</sup>	Calcd, <sup>[b]</sup>	Exp, <sup>[a]</sup>	Calcd, <sup>[b]</sup>	Exp, <sup>[a]</sup>	Calcd, <sup>[b]</sup>
Ln(1)-N(1)	2,7896(14)	2,895	2,7780(13)	2,885	2,804(2)	2,884
Ln(1)-N(2)	2,7628(15)	2,815	2,7426(13)	2,780	2,727(3)	2,789
Ln(1)-N(3)	2,8076(16)	2,849	2,7888(13)	2,840	2,763(3)	2,831
Ln(1)-N(4)	2,7707(15)	2,859	2,7536(13)	2,850	2,763(3)	2,842
Ln(1)-N(5)	2,7430(15)	2,812	2,7227(13)	2,798	2,743(3)	2,788
Ln(1)-N(6)	2,7988(15)	2,868	2,7848(13)	2,857	2,772(3)	2,852
Ln(1)-O(1N)	2,6882(13)	2,739	2,6491(11)	2,720	2,705(2)	2,703
Ln(1)-O(2N)	2,7494(14)	2,734	2,7071(11)	2,711	2,681(2)	2,694
Ln(1)-O(4N)	2,7872(14)	2,719	2,7426(11)	2,701	2,702(2)	2,686
Ln(1)-O(5N)	2,7661(14)	2,683	2,7343(11)	2,664	2,657(2)	2,647
Ln(1)-O(6N)						
Ln(1)-O(7N)	2,7315(13)	2,698	2,6944(11)	2,681	2,718(2)	2,667
Ln(1)-O(8N)	2,7478(13)	2,698	2,7178(11)	2,681	2,721(2)	2,667
$AF_i^{[c]}$		0,0236		0,0233		0,0199

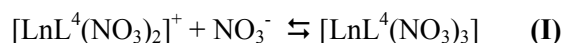
	$[Nd(L^4)(NO_3)_2]^+$		$[Lu(L^4)(NO_3)_2]^+$	
	Exp, <sup>[a]</sup>	Calcd, <sup>[b]</sup>	Exp, <sup>[a]</sup>	Calcd, <sup>[b]</sup>
Ln(1)-N(1)	2,699(2)	2,734	2,41(3)	2,663
Ln(1)-N(2)	2,707(2)	2,760	2,47(2)	2,661
Ln(1)-N(3)	2,659(3)	2,746	2,47(4)	2,661
Ln(1)-N(4)	2,650(2)	2,746	2,51(2)	2,647
Ln(1)-N(5)	2,675(3)	2,746	2,49(2)	2,661
Ln(1)-N(6)	2,689(2)	2,760	2,498(19)	2,661
Ln(1)-O(1N)	2,526(2)	2,540		2,391
Ln(1)-O(2N)	2,5208(19)	2,540	2,30(3)	2,391
Ln(1)-O(4N)	2,572(2)	2,570	2,422(16)	2,432
Ln(1)-O(5N)	2,557(2)	2,558		2,434
Ln(1)-O(6N)			2,36(2)	
Ln(1)-O(7N)				
Ln(1)-O(8N)				
$AF_i^{[c]}$		0,0214		[d]

<sup>[a]</sup> De los análisis de la difracción de rayos X de los cristales. <sup>[b]</sup> De los cálculos DFT al nivel B3LYP/6-31G(d). <sup>[c]</sup>  $AF_i = [\sum(\text{exp}-\text{calcd})^2/\sum(\text{exp})^2]^{1/2}$ , en donde exp y calcd denotan valores experimentales y calculados, respectivamente. <sup>[d]</sup> La conformación de mínima energía obtenida de los cálculos DFT es diferente a la observada en el estado sólido, y por lo tanto no se puede aportar un factor de acuerdo.

En contraste a los análogos La(III), Pr(III) y Nd(III), la geometría calculada para los sistemas  $[LnL^4(NO_3)_2]^+$  es bastante diferente a la estructura de rayos X experimental. Por lo tanto, las optimizaciones geométricas conducen sistemáticamente a complejos con un índice de coordianción diez, con ambos ligandos nitrato coordinados de forma bidentada.

Sin embargo, los cálculos predicen que la conformación  $\lambda\delta\lambda\delta$  (observada para el análogo Nd(III)) es  $5,58 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$  más estable que la observada en el estado sólido. La conformación de mínima energía para una molécula aislada podría no ser una de las presentes en el cristal, incluso a baja temperatura, debido al hecho de que en los cristales fuerzas cristalinas podrían favorecer la conformación de energía superior. En este caso, los cálculos de una molécula aislada de energías conformacionales relativas podrían no proporcionar una predicción exacta de la conformación del estado sólido. De este modo, la estructura que adopta una molécula en su forma cristalina podría ser significativamente diferente de aquella en fase gas o en disolución.

A la vista de los cambios estructurales observados de los complejos de  $L^4$  a lo largo de la serie lantánida, se determinaron en vacío las estabilidades relativas de los complejos  $[LnL^4(NO_3)_2]^+$  con respecto a los complejos  $[LnL^4(NO_3)_3]$  ( $Ln = La, Nd, Gd, Ho$  or  $Lu$ ) calculando la variación de la energía libre por la siguiente reacción:



Las energías en fase gas, las entalpías y las energías libres de la anterior reacción **(I)** están recogidas en la **tabla 5.4.14**. En vacío, la principal diferencia a lo largo de la serie lantánida tiende a una variación en la energía electrónica asociada a la reacción **(I)**, mientras que las contribuciones de energía no potencial (que es energía en el punto cero y términos térmicos) para  $\Delta G_{298}$  no cambian mucho a lo largo de la serie lantánida. Todos los valores  $\Delta E_{\text{elec}}$  son negativos, pero el La(III) presenta la energía de interacción más favorable ( $-106,0 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ ). En general las variaciones de energía libres tienen valores negativos en vacío, con valores que varían desde  $-88,8 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$  para La(III) a  $-73,5 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$  para Lu(III).

Lo más destacado es la tendencia del tercer anión  $NO_3^-$  coordinado al ion metálico en vacío, y esta reacción se hace más favorable cuando el radio iónico del ion

## Discusión de resultados

### Ligandos $L^4$

Ln(III) aumenta. Estos resultados contrastan con las estructuras experimentales en estado sólido, que indican un cambio estructural a lo largo de la serie de los iones Ln(III): los iones lantánidos más ligeros (Ln = La(III)-Pr(III)) muestran una estructura  $[LnL^4(NO_3)_3]$ , mientras que en estado sólido se observan los complejos  $[LnL^4(NO_3)_2]^+$  para Ln = Nd(III)-Lu(III).

Dado que los espectros de  $^1H$  y  $^{13}C$  de los complejos de  $L^4$  se registraron en acetonitrilo, para evaluar los efectos del disolvente en la estructura de los mismos, se calcularon en acetonitrilo las estabilidades relativas de los complejos  $[LnL^4(NO_3)_2]^+$  con respecto a los de  $[LnL^4(NO_3)_3]$ . En estos cálculos los efectos del disolvente están incluidos usando el modelo continuo polarizable (PCM). Los principales resultados están recogidos en la **tabla 5.4.14**.

**Table 5.4.14.** Energías en fase gas, entalpías y energías libres, contribuciones de la energía de solvatación y energía libre de reacción en disolución [ $kcal.mol^{-1}$ ] para la reacción **(I)** al nivel B3LYP/6-31G(d).<sup>[a]</sup>

	<b>La</b>	<b>Nd</b>	<b>Gd</b>	<b>Ho</b>	<b>Lu</b>
$\Delta E_{elec}$	-106,03	-101,97	-97,02	-92,87	-88,61
$\Delta ZPE$	1,49	1,44	1,40	1,31	1,10
$\Delta E_0$	-104,54	-100,53	-95,62	-91,56	-87,51
$\Delta E_{298}$	-102,54	-98,52	-93,59	-89,57	-85,64
$\Delta H_{298}$	-103,13	-99,11	-94,19	-90,16	-86,23
$\Delta G_{298}$	-88,76	-85,15	-80,66	-76,95	-73,51
$\Delta G_{sol}^{[b]}$	86,42	86,73	86,75	86,79	86,79
$\Delta G_{sol}^{[c]}$	88,95	86,99	86,74	86,72	86,10
$\Delta G_{react}^{[d]}$	0,19	1,84	6,08	9,77	12,59

<sup>[a]</sup> Cada contribución a la  $\Delta G_{react}$  está calculada de acuerdo con la reacción  $\Delta X = X([LnL^4(NO_3)_3]) - X([LnL^4(NO_3)_2]^+) - X(NO_3^-)$ . <sup>[b]</sup> La energía libre de solvatación incluye sólo la contribución electrostática. <sup>[c]</sup> La energía libre de solvatación incluyendo ambas contribuciones electrostática y no electrostática. <sup>[d]</sup> La energía libre de reacción incluyendo ambas contribuciones electrostática y no electrostática.

Los datos indican que las energías libres de solvatación ( $\Delta G_{\text{sol}}$ ) para la reacción **(I)** son bastante constantes a lo largo de la serie lantánida, mientras que la inclusión de las contribuciones no electrostáticas provoca un efecto menor en los valores  $\Delta G_{\text{sol}}$  calculados. Sin embargo, la inclusión de los efectos del disolvente afecta drásticamente a las energías libres de la reacción **(I)**. Las variaciones de energía libre tienen valores positivos en acetonitrilo, oscilando desde  $0,19 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$  para La(III) a  $12,59 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$  para Lu(III). Por lo tanto, los valores calculados de  $\Delta G_{\text{reac}}$  indican que la especie  $[\text{LnL}^4(\text{NO}_3)_2]^+$  es la más estable a lo largo de toda la serie lantánida en una disolución de acetonitrilo, guardando concordancia con los datos de RMN experimentales.

#### 5.4.10. Conclusiones

I. Mediante una reacción de ciclocondensación entre el precursor dicarbonílico 2,6-diformilpiridina y tetraetilenpentaamina, empleando como agente *template* Ba(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O, seguida de una reducción *in situ* con NaBH<sub>4</sub> y el tratamiento posterior del compuesto resultante con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y NH<sub>3</sub>, se aisló un aceite de color marrón que se caracterizó como el ligando L<sup>4</sup>. Se han obtenido cristales adecuados del ligando L<sup>4</sup> para su estudio mediante difracción de rayos X.

II. En la reacción entre el ligando L<sup>4</sup> y las sales de iones de metales lantánidos en acetonitrilo, se obtuvieron complejos que responden a la fórmulas generales [ML<sup>4</sup>](NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·xH<sub>2</sub>O (M = La(III), Ce(III), Pr(III), Nd(III), Sm(III), Eu(III), Gd(III), Tb(III), Dy(III), Er(III), Tm(III) y Y(III)) y [ML<sup>4</sup>](NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·xH<sub>2</sub>O·yCH<sub>3</sub>CN (M = Ho(III), Yb(III) y Lu(III)).

III. En los espectros IR de los complejos se observan las bandas de vibración características del anillo de piridina que aparecen desplazadas con respecto al macrociclo libre debido a la coordinación del anillo de piridina a los átomos metálicos. En los espectros de los complejos se observan varias bandas intensas en la región 1500-1300 cm<sup>-1</sup> correspondientes a los modos de tensión ν(N-O) de los nitratos, y en algunos casos se observa una banda en torno a 1384 cm<sup>-1</sup>, siendo esto indicativo de la presencia de grupos nitrato coordinados e iónicos.

IV. En los espectros de masas FAB<sup>+</sup> se observan picos que confirman la formación de los complejos de los iones lantánidos con el ligando L<sup>4</sup>.

V. Por recristalización de los complejos de La(III), Ce(III), Pr(III), Nd(III) y Lu(III) en acetonitrilo se obtuvieron cristales adecuados para su estudio por difracción de rayos X, obteniéndose estructuras cristalinas de fórmula [LaL<sup>4</sup>(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>].H<sub>2</sub>O, [CeL<sup>4</sup>(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>].H<sub>2</sub>O, [PrL<sup>4</sup>(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], [NdL<sup>4</sup>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]NO<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O y [LuL<sup>4</sup>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]ClO<sub>4</sub>, mostrando una coordinación hexadentada del ligando a todos los iones lantánidos.

VI. Esta serie de compuestos adopta tres estructuras diferentes en el estado sólido: i) En los complejos de La(III), Ce(III) y Pr(III) los iones metálicos presentan un índice de coordinación doce en el que tres aniones nitrato están coordinados en forma bidentada; ii) En el complejo de Nd(III) el ion metálico presenta un índice de

coordinación diez debido a que sólo dos aniones nitrato están coordinados en forma bidentada; iii) En el complejo de Lu(III) el ion metálico presenta un índice de coordinación nueve debido a la presencia de un anión nitrato coordinado en forma bidentada y otro de forma monodentada.

**VII.** Los estudios de RMN realizados en acetonitrilo sugieren que en disolución sólo dos aniones NO<sub>3</sub><sup>-</sup> están coordinados al ion metálico incluso en el caso de los lantánidos de mayor tamaño (La(III)-Pr(III)), siendo este resultado confirmado con los cálculos DFT. Sin embargo, es más probable que se aislen en estado sólido los complejos neutros debido a su menor solubilidad en un disolvente relativamente polar como es el acetonitrilo.

Los resultados de este capítulo se encuentran recogidos en la publicación:

**Solid-State and solution structure of Lanthanide(III) complexes with a flexible Py-N<sub>6</sub> macrocyclic ligand**, C. Núñez, M. Mato-Iglesias, R. Bastida, A. Macías, P. Pérez-Lourido, C. Platas-Iglesias, L. Valencia, *Eur. J. Inorg. Chem*, (2009), 1086.

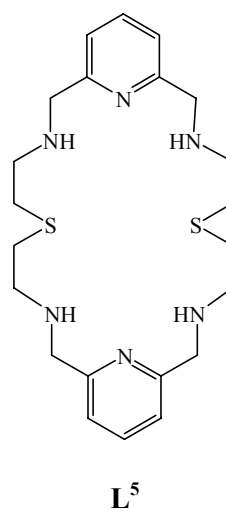
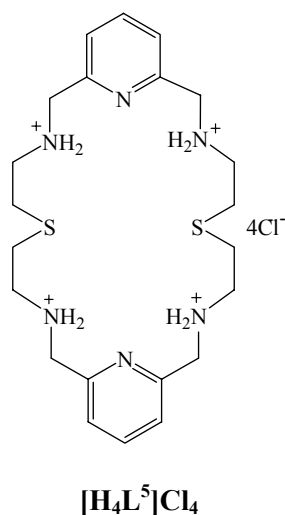
*Discusión de resultados*

---

*Ligandos L<sup>4</sup>*



## 5.5. Ligandos $[H_4L^5]Cl_4$ y $L^5$



### 5.5.1. Síntesis del ligando $[H_4L^5]Cl_4$

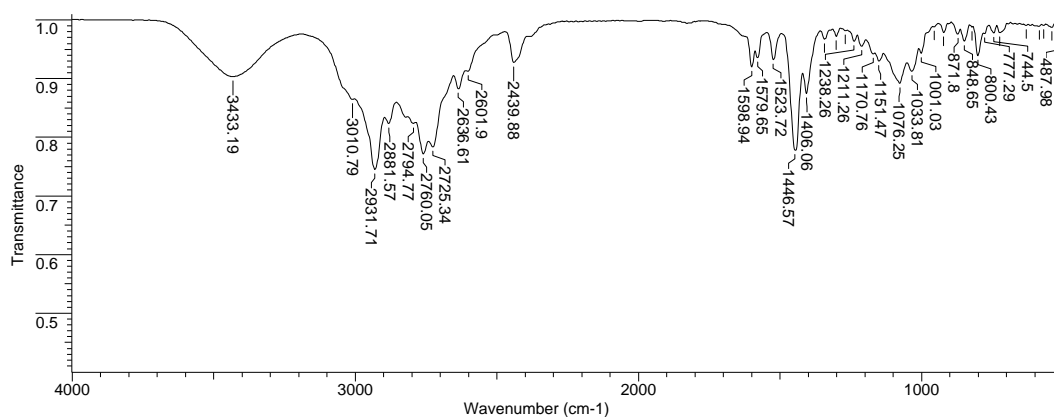
El ligando  $[H_4L^5]Cl_4$  fue sintetizado por una reacción de ciclocondensación entre el precursor dicarbonílico 2,6-diformilpiridina y la amina 1,5-diamino-3-tiopentano seguida de una reducción *in situ* con  $NaBH_4$ . El tratamiento del producto resultante con  $HCl$ , permitió aislar un sólido de color blanco que se caracterizó como el ligando  $[H_4L^5]Cl_4$ , con un rendimiento del 61 %.

El ligando  $[H_4L^5]Cl_4$  fue caracterizado por análisis elemental, espectroscopia IR, espectrometría de masas FAB de ion positivo y RMN de  $^1H$ ,  $^{13}C$ , DEPT, COSY y HMQC. Los datos analíticos son concordantes con la formulación  $[H_4L^5]Cl_4 \cdot 5H_2O$ .

En el espectro IR del ligando (**espectro 5.5.1**) se observa la presencia de bandas en el intervalo  $3000-2700\text{ cm}^{-1}$ , con máximos en torno a  $2931\text{ cm}^{-1}$  y  $2760\text{ cm}^{-1}$ , asignables al modo de vibración de tensión  $\nu(NH_2^+)$ . Las bandas correspondientes a los dos modos de vibración de la piridina  $\nu(C=N)$  y  $\nu(C=C)$  aparecen a  $1599\text{ cm}^{-1}$  y  $1446\text{ cm}^{-1}$ .<sup>153</sup>

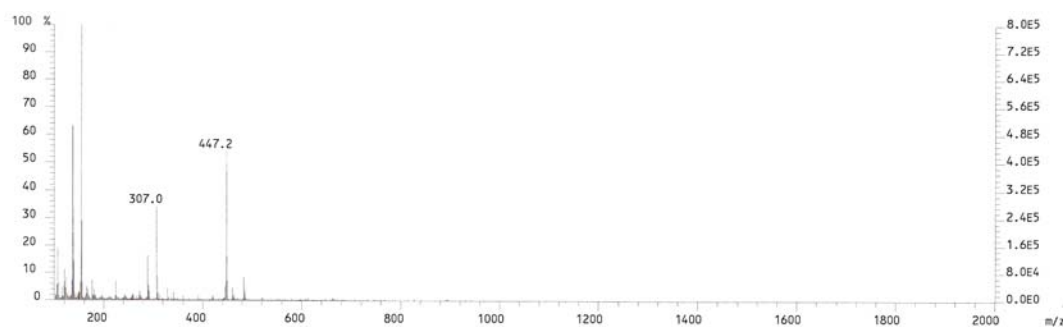
## Discusión de resultados

### Ligandos $[H_4L^5]Cl_4$ y $L^5$



**Espectro 5.5.1.** Espectro IR del ligando  $[H_4L^5]Cl_4$ .

En el espectro de masas FAB<sup>+</sup> de  $[H_4L^5]Cl_4$  (**espectro 5.5.2**) se observa un pico a  $m/z$  447, correspondiente al ion molecular  $[L^5+H]^+$ . No se observan picos de masas superiores que pudieran indicar la formación de productos acíclicos o poliméricos.



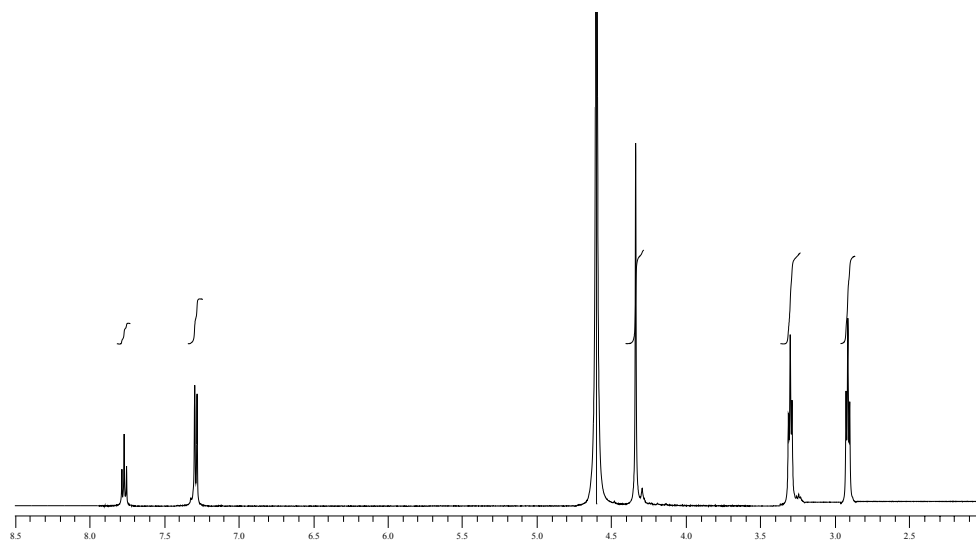
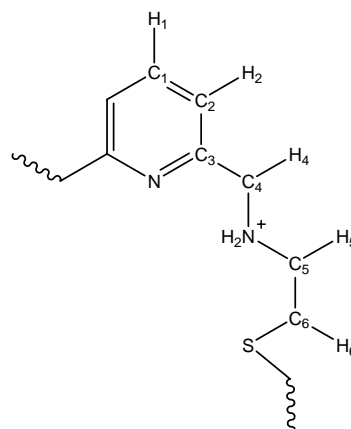
**Espectro 5.5.2.** Espectro de masas FAB<sup>+</sup> del ligando  $[H_4L^5]Cl_4$ .

Los espectros de RMN de  $^1H$  (**espectro 5.5.3**) y  $^{13}C$ , realizados en  $D_2O$  como disolvente, confirman la integridad del ligando  $[H_4L^5]Cl_4$ . Para la asignación de las señales de los protones se registraron los espectros homonuclear  $^1H$  (COSY) y heteronuclear  $^1H/^{13}C$  (HSQC). Los espectros muestran que los cuatro cuadrantes del ligando macrocíclico son magnéticamente equivalentes. Las señales correspondientes a los átomos de hidrógeno piridínicos aparecen como un triplete y un doblete, mientras que en la región alifática del espectro se observan las señales

correspondientes a los protones  $H_4$  como un singlete y las de los protones  $H_5$  y  $H_6$  como tripletes (tabla 5.5.1).

Tabla 5.5.1. Datos de RMN de  $^1H$  y  $^{13}C$  del ligando  $[H_4L^5]Cl_4$  en  $D_2O$ .

$^1H$		$^{13}C$	
Asignación	$\delta$ (ppm)	Asignación	$\delta$ (ppm)
$H_1$	7,77 (t, 2H)	$C_1$	142,42
$H_2$	7,28 (d, 4H)	$C_2$	125,72
		$C_3$	153,63
$H_4$	4,23 (s, 8H)	$C_4$	53,18
$H_5$	3,30 (t, 8H)	$C_5$	49,42
$H_6$	2,91 (t, 8H)	$C_6$	31,21



Espectro 5.5.3. Espectro de RMN de  $^1H$  del ligando  $[H_4L^5]Cl_4$  en  $D_2O$ .

### **5.5.2. Estructura cristalina del ligando [H<sub>4</sub>L<sup>5</sup>](NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>**

Por recristalización de una disolución del ligando [H<sub>4</sub>L<sup>5</sup>]Cl<sub>4</sub> en etanol en presencia de Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O se obtuvieron cristales adecuados para su estudio por difracción de rayos X de fórmula [H<sub>4</sub>L<sup>5</sup>](NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>.

Los datos cristalográficos se encuentran recogidos en la **tabla 5.5.2**. La estructura cristalina y las distancias de enlace más importantes se muestran en la **figura 5.5.1**.

Se trata del ligando tetraprotonado, en donde la carga se compensa con la presencia de cuatro grupos nitrato. En la celda unidad se observan moléculas de ligando en dos conformaciones diferentes. Una de ellas presenta una estructura de tipo sinoidal cercana a la planaridad, con los anillos aromáticos paralelos entre sí y una distancia entre los planos que contienen esos anillos de 1,3 Å. La segunda molécula tiene una estructura de tipo escalonada y en este caso la distancia entre los planos que contienen los anillos es de 3,4 Å, siendo paralelos como en el caso anterior. Esta diferente conformación que presentan las moléculas se debe probablemente a las distintas interacciones por enlace de hidrógeno que se establecen con los grupos nitrato.

Existen interacciones  $\pi,\pi$ -stacking intermoleculares de tipo *face to face* entre los anillos piridínicos de moléculas adyacentes de cada uno de los confórmeros (**figura 5.5.2**, **figura 5.5.3**), de forma que la distancia entre centroides es de 3,59 Å en el caso del confórmero A y de 3,45 Å para el confórmero B, dando lugar a cadenas infinitas de moléculas en la red.

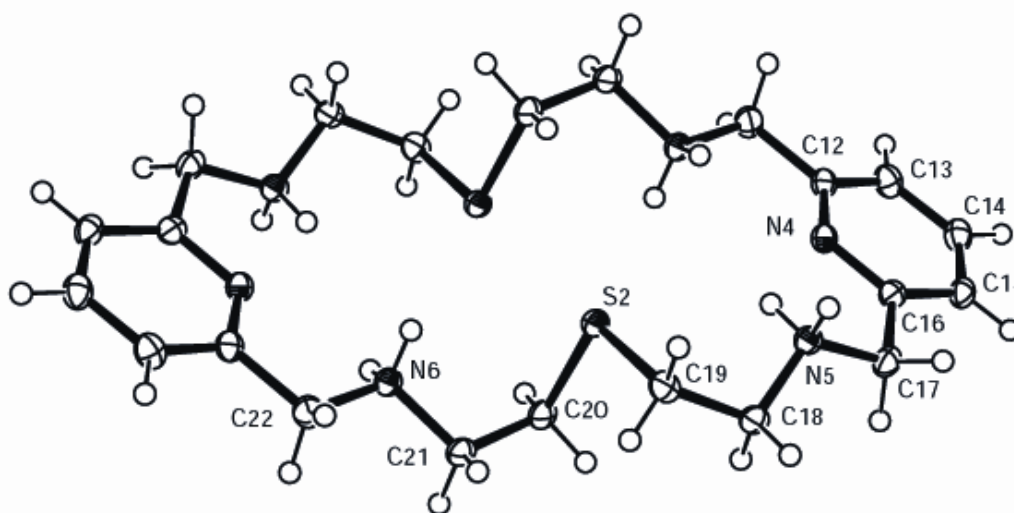
En la estructura se observan un gran número de interacciones por enlace de hidrógeno entre los grupos amina protonados de la molécula y los aniones nitrato.

**Tabla 5.5.2.** Datos cristalográficos del ligando  $[H_4L^5](NO_3)_4$ .

Fórmula empírica	$C_{22}H_{38}N_{10}O_{12}S_2$
Peso fórmula	698,74
Temperatura	293(2) K
Longitud de onda	0,71073 Å
Sistema cristalino	Triclínico
Grupo espacial	P-1
Dimensiones de la celdilla unidad	$a = 8,2735(3) \text{ \AA}$ $\alpha = 97,979(2)^\circ$ $b = 12,9362(5) \text{ \AA}$ , $\beta = 104,608(2)^\circ$ $c = 15,5582(7) \text{ \AA}$ $\gamma = 104,005(2)^\circ$
Volumen	$1527,61(11) \text{ \AA}^3$
Z	2
Densidad calculada	$1,519 \text{ g/cm}^3$
Coefficiente de absorción	$0,252 \text{ mm}^{-1}$
Dimensiones del cristal	$0,58 \times 0,26 \times 0,04 \text{ mm}^3$
Intervalo de $\theta$ para la toma de datos	$1,38 \text{ a } 28,32^\circ$
Intervalo de los índices de Miller	$-11 \leq h \leq 10, -13 \leq k \leq 16, -20 \leq l \leq 20$
Reflexiones medidas/ independientes	67080 / 7456 [R(int) = 0,1027]
Método de refinamiento	Mínimos cuadrados de $F^2$
Datos/Restricciones/Parámetros	7456 / 0 / 415
Calidad del ajuste de $F^2$	1,024
Índice de acuerdo (R) final [ $I > 2 \sigma(I)$ ]	$R_1 = 0,0488, wR_2 = 0,1282$
Índice R (todos los datos)	$R_1 = 0,0760, wR_2 = 0,1436$
Densidad electrónica residual máx./mín.	$1,567 / -0,429 \text{ e\AA}^{-3}$

## Discusión de resultados

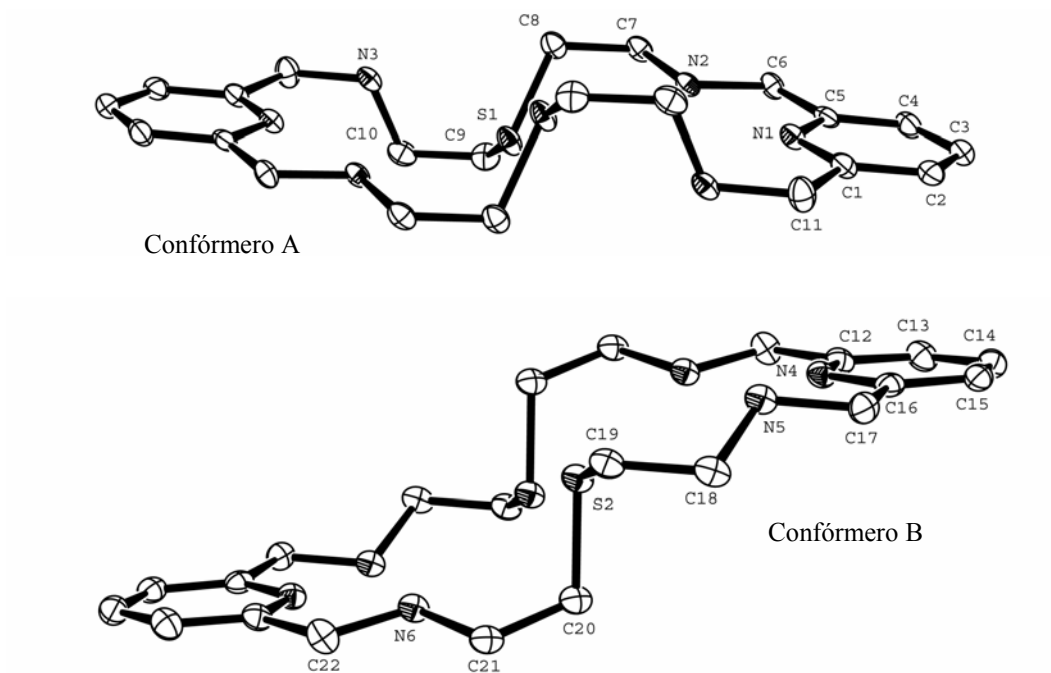
### Ligandos $[H_4L^5]Cl_4$ y $L^5$



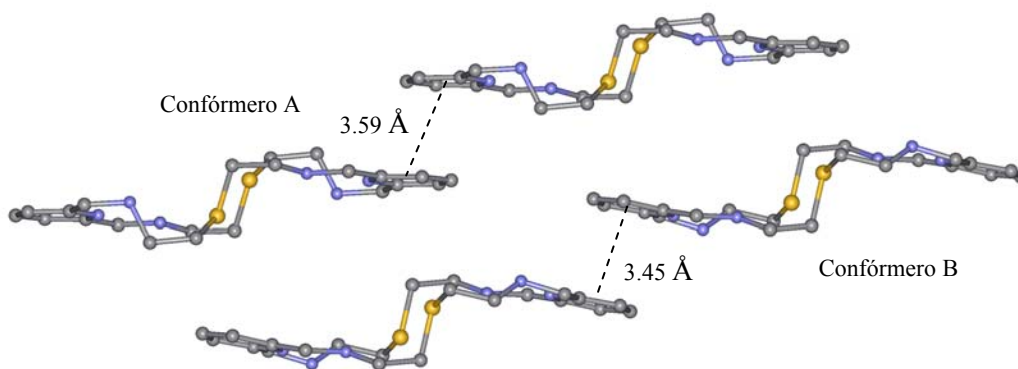
**Figura 5.5.1.** Estructura cristalina de  $[H_4L^5](NO_3)_4$ . Distancias de enlace (Å):

C(1)-N(1) 1,344(3), C(1)-C(2) 1,390(3), C(1)-C(11) 1,515(3), C(2)-C(3) 1,386(3), C(3)-C(4) 1,386(3), C(4)-C(5) 1,392(3), C(5)-N(1) 1,339(3), C(5)-C(6) 1,505(3), C(6)-N(2) 1,487(3), C(7)-N(2) 1,483(3), C(7)-C(8) 1,523(3), C(8)-S(1) 1,814(2), C(9)-C(10) 1,516(3), C(9)-S(1) 1,820(2), C(10)-N(3) 1,488(3), C(11)-N(3)#1 1,493(3), C(12)-N(4) 1,338(3), C(12)-C(13) 1,379(3), C(12)-C(22)#2 1,506(3), C(13)-C(14) 1,390(3), C(14)-C(15) 1,383(3), C(15)-C(16) 1,391(3), C(16)-N(4) 1,345(3), C(16)-C(17) 1,509(3), C(17)-N(5) 1,487(3), C(18)-N(5) 1,490(3), C(18)-C(19) 1,515(3), C(19)-S(2) 1,818(2), C(20)-C(21) 1,515(3), C(20)-S(2) 1,810(2), C(21)-N(6) 1,494(3), C(22)-N(6) 1,482(3), C(22)-C(12)#2 1,506(3), N(1N)-O(1N) 1,233(2), N(1N)-O(2N) 1,239(2), N(1N)-O(3N) 1,263(2), N(2N)-O(6N) 1,243(2), N(2N)-O(5N) 1,248(2), N(2N)-O(4N) 1,251(2), N(3)-C(11)#1 1,493(3), N(3N)-O(7N) 1,217(2), N(3N)-O(8N) 1,246(2), N(3N)-O(9N) 1,268(2), N(4N)-O(11N) 1,219(3), N(4N)-O(10N) 1,234(2), N(4N)-O(12N) 1,266(2).

Transformaciones de simetría empleadas para generar átomos equivalentes: #1  $-x+1, -y+1, -z$  #2  $-x+2, -y, -z+1$ .



**Figura 5.5.2.** Estructura cristalina de los dos conformeros, A y B, presentes en la estructura cristalina de  $[H_4L^5](NO_3)_4$ .



**Figura 5.5.3.** Interacciones  $\pi,\pi$ -stacking intermoleculares de tipo *face to face* entre los anillos piridínicos de moléculas adyacentes en los conformeros A y B.

### **5.5.3. Estructura cristalina del complejo [Cu<sub>2</sub>L<sup>5</sup>Cl<sub>2</sub>].2NO<sub>3</sub>**

Por recristalización lenta de una disolución acuosa del ligando [H<sub>4</sub>L<sup>5</sup>]Cl<sub>4</sub> en presencia de Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.3H<sub>2</sub>O se obtuvieron cristales adecuados para su estudio por difracción de rayos X de fórmula [Cu<sub>2</sub>L<sup>5</sup>Cl<sub>2</sub>](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.

Los datos cristalográficos se encuentran recogidos en la **tabla 5.5.3**. La estructura cristalina y las distancias y ángulos de enlace más importantes se muestran en la **figura 5.5.4**.

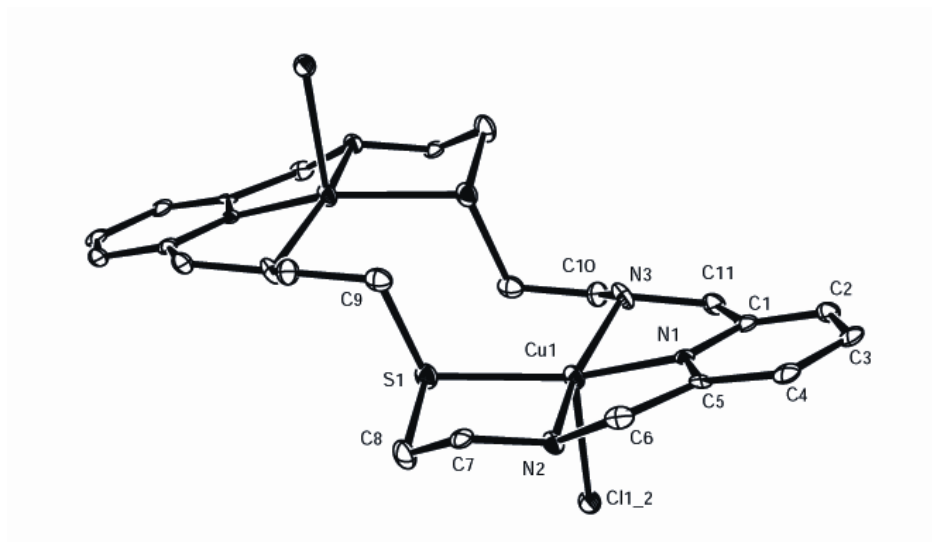
Se trata de un complejo dinuclear en el que dos átomos de Cu(II) se encuentran situados en el interior de la cavidad macrocíclica, coordinados cada uno de ellos a un átomo de N de un anillo piridínico, a un átomo de S y a dos átomos de N secundarios del esqueleto del ligando, y la esfera de coordinación se completa con un ion Cl<sup>-</sup> dando lugar a una geometría piramidal de base cuadrada ligeramente distorsionada ( $\tau = 0,04$ ). Los tres átomos de N y el átomo de S forman la base de la pirámide mientras que el ion cloruro ocupa la posición apical. El rms del plano de la base de la pirámide es de 0,0843, estando los átomos de Cu(II) a 0,27 Å de cada plano, ligeramente desplazados hacia el ion cloruro coordinado. El ligando presenta una conformación escalonada, de modo que la distancia intramolecular entre los planos que contienen a los anillos piridínicos es de 2,74 Å. Existen interacciones intermoleculares  $\pi,\pi$ -stacking entre los anillos piridínicos de moléculas contiguas (**figura 5.5.5**), siendo la distancia entre los planos que contienen a esos anillos de 3,12 Å y la distancia entre centroides de 3,38 Å.

En la estructura se observan un gran número de interacciones por enlace de hidrógeno entre los átomos de O de los grupos nitrato libres y los grupos amina secundaria del ligando.



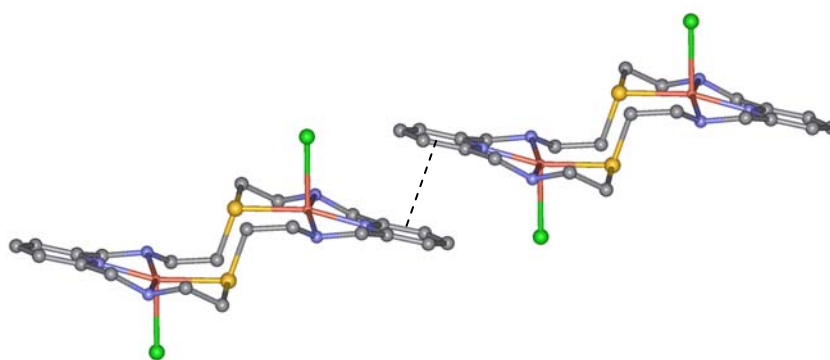
**Tabla 5.5.3.** Datos cristalográficos del complejo  $[Cu_2L^5Cl_2](NO_3)_2$ .

Fórmula empírica	$C_{22}H_{34}N_8O_6Cl_2Cu_2S_2$
Peso fórmula	768,67
Temperatura	293(2) K
Longitud de onda	0,71073 Å
Sistema cristalino	Triclínico
Grupo espacial	P-1
Dimensiones de la celdilla unidad	$a = 7,5579(10)$ Å $\alpha = 103,345(11)^\circ$ $b = 7,7847(12)$ Å, $\beta = 99,189(11)^\circ$ $c = 12,925(2)$ Å $\gamma = 103,414(7)^\circ$
Volumen	701,21(19) Å <sup>3</sup>
Z	1
Densidad calculada	1,820 g/cm <sup>3</sup>
Coefficiente de absorción	1,912 mm <sup>-1</sup>
Dimensiones del cristal	0,17 x 0,16 x 0,01 mm <sup>3</sup>
Intervalo de $\theta$ para la toma de datos	1,66 a 26,34°
Intervalo de los índices de Miller	$-9 \leq h \leq 9, -9 \leq k \leq 9, 0 \leq l \leq 16$
Reflexiones medidas/ independientes	7369 / 2838 [R(int) = 0,0784]
Método de refinamiento	Mínimos cuadrados de F <sup>2</sup>
Datos/Restricciones/Parámetros	2838 / 6 / 190
Calidad del ajuste de F <sup>2</sup>	1,057
Índice de acuerdo (R) final [ $I > 2 \sigma(I)$ ]	$R_1 = 0,0898, wR_2 = 0,2342$
Índice R (todos los datos)	$R_1 = 0,1441, wR_2 = 0,2545$
Densidad electrónica residual máx./mín.	1,787 / -1,318 eÅ <sup>-3</sup>



**Figura 5.5.4.** Estructura cristalina del complejo  $[Cu_2L^5Cl_2](NO_3)_2$ . Distancias de enlace (Å) y ángulos ( $^\circ$ ):

Cu(1)-N(1) 1,940(7), Cu(1)-N(2) 2,027(8), Cu(1)-N(3) 2,077(8), Cu(1)-S(1) 2,374(3), Cu(1)-Cl(1)#1 2,506(3), N(1)-Cu(1)-N(2) 81,4(3), N(1)-Cu(1)-N(3) 80,8(3), N(2)-Cu(1)-N(3) 160,9(3), N(1)-Cu(1)-S(1) 158,7(2), N(2)-Cu(1)-S(1) 87,4(2), N(3)-Cu(1)-S(1) 107,2(2), N(1)-Cu(1)-Cl(1)#1 107,1(2), N(2)-Cu(1)-Cl(1)#1 96,4(2), N(3)-Cu(1)-Cl(1)#1 95,4(2), S(1)-Cu(1)-Cl(1)#1 92,00(9).



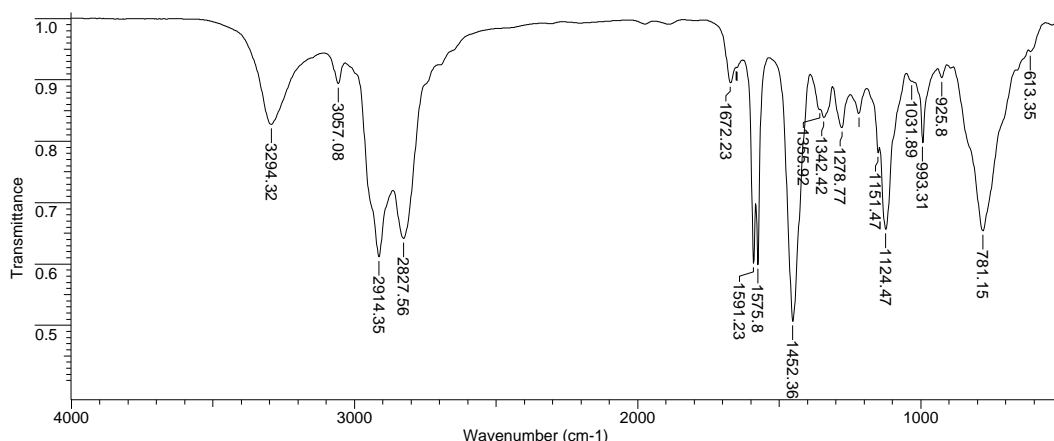
**Figura 5.5.5.** Interacciones  $\pi,\pi$ -stacking intermoleculares de tipo *face to face* entre los anillos piridínicos de moléculas adyacentes en  $[Cu_2L^5Cl_2](NO_3)_2$ .

### 5.5.4. Síntesis del ligando $L^5$

El ligando  $L^5$  se obtuvo a partir del ligando  $[H_4L^5]Cl_4$  tras disolverlo en  $H_2O$  y ajustar el pH a 11 con NaOH. La disolución se extrajo con  $CHCl_3$  y se obtuvo el ligando  $L^5$  como un aceite marrón con un rendimiento del 49%.

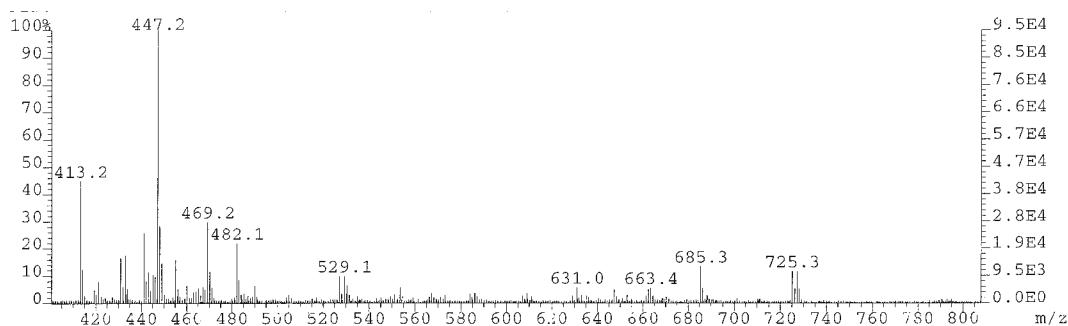
El ligando fue caracterizado por análisis elemental, espectroscopia IR, espectrometría de masas FAB de ion positivo y RMN de  $^1H$ ,  $^{13}C$ , DEPT, COSY y HMQC. Los datos analíticos son concordantes con la formulación  $L^5 \cdot 4H_2O$ .

En el espectro IR del ligando  $L^5$  (**espectro 5.5.4**) las bandas correspondientes a los dos modos de vibración de la piridina  $\nu(C=N)$  y  $\nu(C=C)$  aparecen a  $1591\text{ cm}^{-1}$  y  $1452\text{ cm}^{-1}$ .<sup>153</sup> La banda debida a la vibración de tensión  $\nu(N-H)$  aparece a  $3294\text{ cm}^{-1}$ .



**Espectro 5.5.4.** Espectro IR del ligando  $L^5$ .

En el espectro de masas FAB<sup>+</sup> (**espectro 5.5.5**) se observa un pico con valor de  $m/z$  de 447 correspondiente a la especie  $[L^5+H]^+$ .



**Espectro 5.5.5.** Espectro de masas FAB<sup>+</sup> del ligando  $L^5$ .

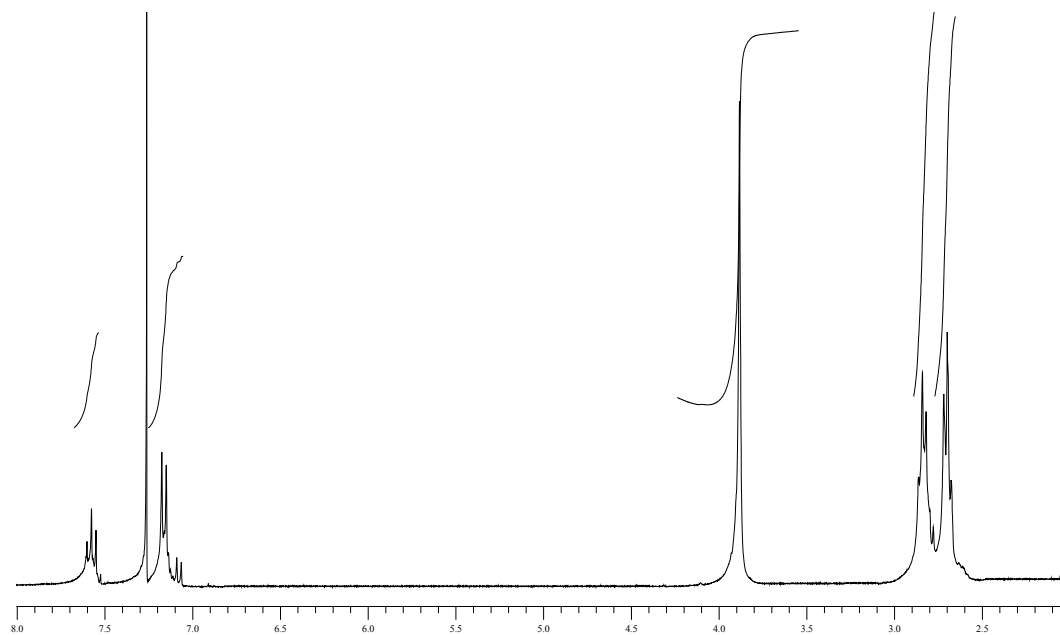
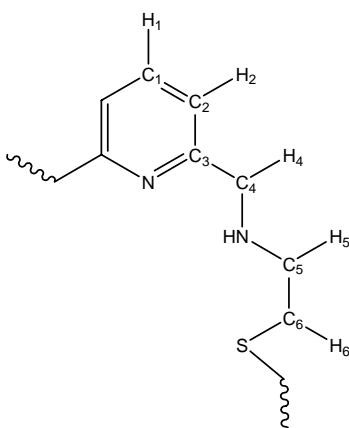
## Discusión de resultados

### Ligandos $[H_4L^5]Cl_4$ y $L^5$

Los espectros de RMN de  $^1H$  (**espectro 5.5.6**) y  $^{13}C$  fueron realizados en  $CDCl_3$  como disolvente y en todos ellos se confirma la integridad del ligando  $L^5$ . Para la asignación de las señales de los espectros se registraron los espectros homonuclear  $^1H$  (COSY) y heteronuclear  $^1H/^{13}C$  (HSQC) (**tabla 5.5.4**).

**Tabla 5.5.4.** Datos de RMN de  $^1H$  y  $^{13}C$  del ligando  $L^5$  en  $CDCl_3$ .

$^1H$		$^{13}C$	
Asignación	$\delta$ (ppm)	Asignación	$\delta$ (ppm)
H <sub>1</sub>	7,57 (t, 2H)	C <sub>1</sub>	136,89
H <sub>2</sub>	7,15 (d, 4H)	C <sub>2</sub>	120,60
		C <sub>3</sub>	159,12
H <sub>4</sub>	3,89 (s, 8H)	C <sub>4</sub>	54,76
H <sub>5</sub>	2,83 (t, 8H)	C <sub>5</sub>	48,41
H <sub>6</sub>	2,69 (t, 8H)	C <sub>6</sub>	32,46

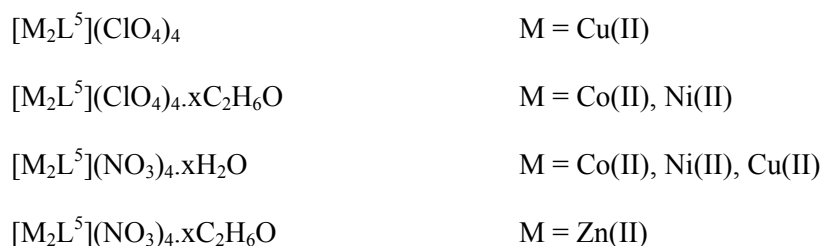


**Espectro 5.5.6.** Espectro de RMN de  $^1H$  del ligando  $L^5$  en  $CDCl_3$ .

### 5.5.5. Síntesis de los perclorato- y nitrato-complejos de $L^5$

La síntesis de los complejos de  $L^5$  con los percloratos de los metales de transición Co(II), Ni(II) y Cu(II) y los nitratos de Co(II), Ni(II), Cu(II) y Zn(II) se llevó a cabo en etanol en una relación molar 2:1 metal:ligando. En todos los casos, se observó al instante la formación de un precipitado que se separó por centrifugación y se secó en la línea de vacío.

El estudio de los resultados obtenidos por todas las técnicas de caracterización utilizadas, permite proponer las siguientes fórmulas generales:



Los complejos fueron caracterizados por análisis elemental (C, N, S, H), espectroscopia IR, espectrometría de masas, conductividad molar, espectroscopia UV-Vis y difracción de rayos X en aquellos casos en los que se obtuvieron cristales adecuados para su estudio.

Los datos analíticos, recogidos en la **tabla 5.1.5**, son consistentes con las fórmulas indicadas anteriormente.

## Discusión de resultados

### Ligandos $[H_4L^5]Cl_4$ y $L^5$

**Tabla 5.5.5.** Datos del análisis elemental (C, N, S, H) y de conductividad molar de los perclorato- y nitrato-complejos de  $L^5$ .

Complejo	Datos analíticos (teóricos)				Conductividad	
	%C	%N	%S	%H	$\Lambda_M^a$	electrolito
$[Co_2L^5](ClO_4)_4 \cdot 2C_2H_6O$	28,1 (28,5)	8,9 (8,3)	6,6 (6,4)	3,9 (3,9)	298	2:1
$[Co_2L^5](NO_3)_4 \cdot 2H_2O$	31,3 (31,1)	14,1 (16,5)	7,7 (7,5)	4,2 (4,4)	265	2:1
$[Ni_2L^5](ClO_4)_4 \cdot 2C_2H_6O$	29,9 (29,6)	8,3 (8,0)	7,1 (6,1)	4,4 (4,4)	254	2:1
$[Ni_2L^5](NO_3)_4 \cdot H_2O$	32,0 (32,0)	16,1 (16,9)	7,6 (7,7)	4,8 (4,4)	302	2:1
$[Cu_2L^5](ClO_4)_4$	27,9 (27,2)	8,9 (8,7)	6,9 (6,6)	3,6 (3,5)	246	2:1
$[Cu_2L^5](NO_3)_4 \cdot 2H_2O$	30,3 (30,8)	16,1 (16,3)	7,2 (7,4)	4,6 (4,4)	273	2:1
$[Zn_2L^5](NO_3)_4 \cdot 2C_2H_6O$	34,1 (34,1)	15,6 (15,3)	8,2 (7,0)	4,8 (5,0)	292	2:1

<sup>a</sup> $\Omega^{-1}cm^2mol^{-1}$  en  $CH_3CN$

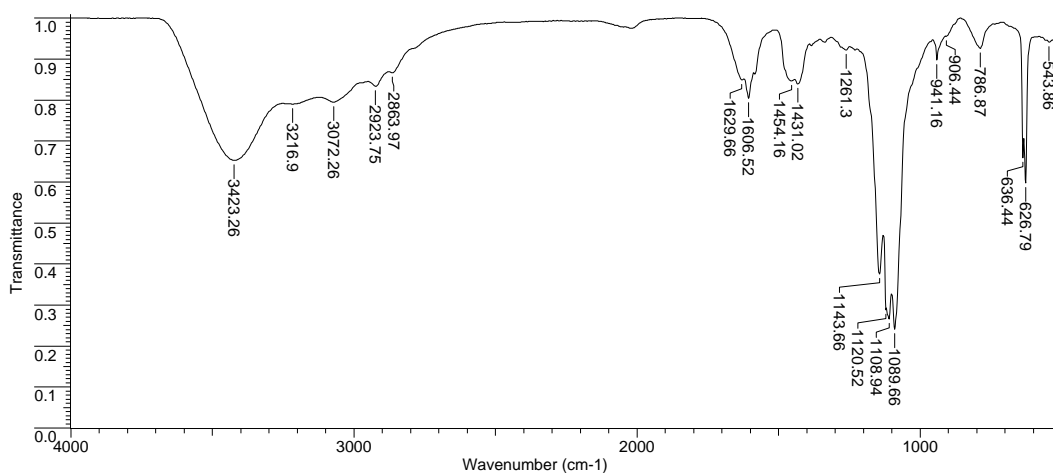
### 5.5.6. Espectroscopia IR de los perclorato- y nitrato-complejos de $L^5$

En los espectros IR de los perclorato- y nitrato-complejos de  $L^5$ , las bandas correspondientes a los dos modos de vibración de la piridina  $\nu(C=N)$  y  $\nu(C=C)$  aparecen desplazadas a números de onda mayores con respecto al macrociclo libre debido a la coordinación del nitrógeno piridínico a los átomos metálicos.<sup>154</sup>

Los perclorato-complejos muestran cinco bandas, situadas en torno a 1145, 1115, 1090, 636, 627  $cm^{-1}$ , originadas por desdoblamiento de las bandas originales correspondientes al ion perclorato libre, lo que es indicativo de la presencia de grupos perclorato coordinados. No es de descartar que el desdoblamiento de las bandas pueda ser debido a interacciones por enlace de hidrógeno.<sup>155</sup>

**Tabla 5.5.6.** Datos de espectroscopia IR de los perclorato-complejos de  $L^5$ .

	IR ( $cm^{-1}$ )	
	$\nu(C=C)_{ar}, \nu(C=N)_{py}$	$\nu(ClO_4^-)$
$[Co_2L^5](ClO_4)_4 \cdot 2C_2H_6O$	1606, 1454	627, 636, 1089, 1109, 1143
$[Ni_2L^5](ClO_4)_4 \cdot 2C_2H_6O$	1606, 1457	625, 636, 1088, 1122, 1143
$[Cu_2L^5](ClO_4)_4$	1606, 1473	629, 1089, 1113, 1144



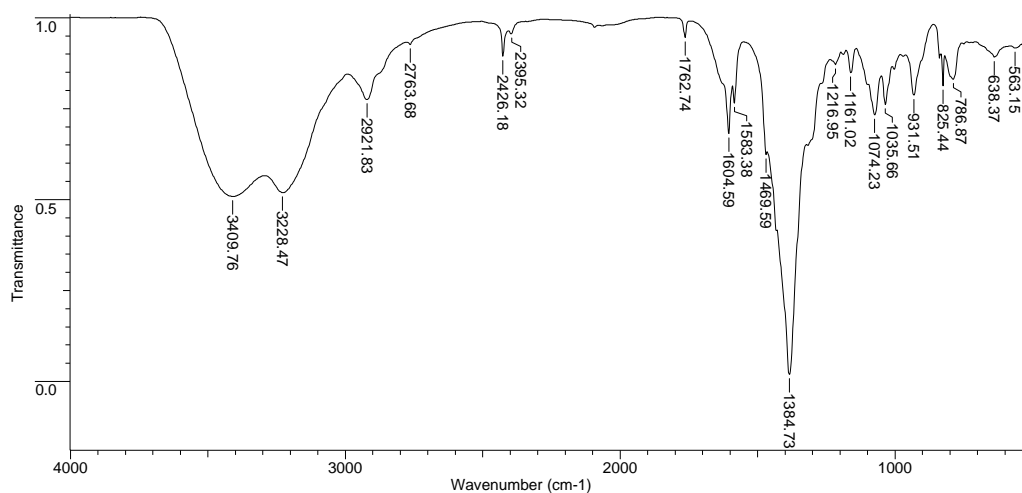
**Espectro 5.5.7.** Espectro IR del complejo  $[Co_2L^5](ClO_4)_4.C_2H_6O$ .

Los espectros IR de los complejos sintetizados no muestran evidencias de la presencia de grupos nitrato coordinados al ion central, ya que en todos ellos se observa una banda muy intensa a  $1384\text{ cm}^{-1}$ , la cual aparece sin desdoblarse, que pone de manifiesto la presencia en estado sólido de grupos nitrato iónicos.

Sin embargo, no es de descartar la presencia de grupos nitrato coordinados al metal, ya que la banda a  $1384\text{ cm}^{-1}$  presenta un hombro en la zona de  $1300\text{ cm}^{-1}$  que puede ser indicativo de la presencia de grupos coordinados. Asimismo, la aparición de la banda a  $1384\text{ cm}^{-1}$  también puede ser debido al desplazamiento de iones nitrato de la esfera de coordinación del metal por el ion bromuro procedente del KBr utilizado en el proceso de sinterización.<sup>156</sup>

**Tabla 5.5.7.** Datos de espectroscopia IR de los nitrato-complejos de  $L^5$ .

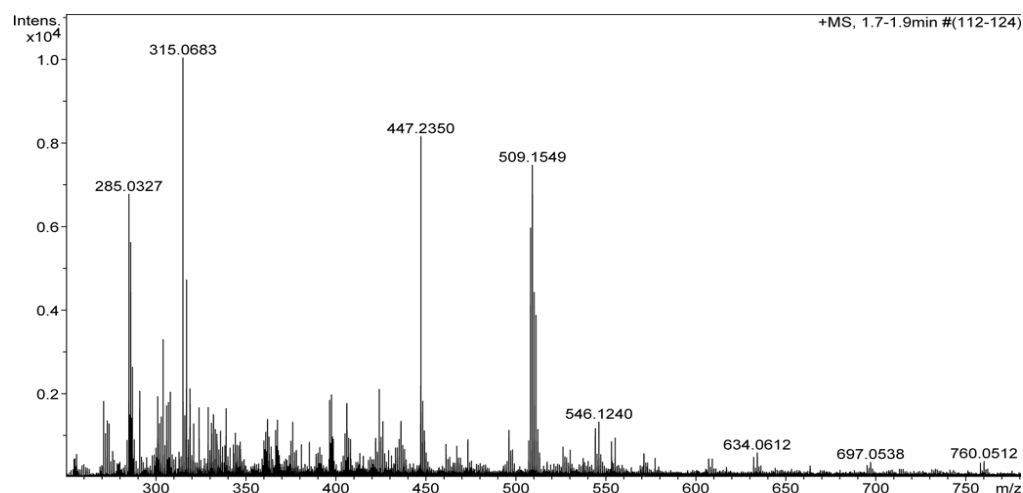
	IR ( $\text{cm}^{-1}$ )		
	$\nu(C=C)_{ar}$	$\nu(C=N)_{py}$	$\nu(NO_3^-)$
$[Co_2L^5](NO_3)_4.2H_2O$	1606, 1471		1300, 1384
$[Ni_2L^5](NO_3)_4.H_2O$	1604, 1469		1300, 1384
$[Cu_2L^5](NO_3)_4.2H_2O$	1607, 1475		1300, 1384
$[Zn_2L^5](NO_3)_4.2C_2H_6O$	1607, 1467		1300, 1384



**Espectro 5.5.8.** Espectro IR del complejo  $[Ni_2L^5](NO_3)_4 \cdot H_2O$ .

### 5.5.7. Espectrometría de masas de los perclorato- y nitrato-complejos de $L^5$

Los espectros de masas de los complejos se realizaron mediante la técnica ESI (tabla 5.5.8) y evidencian la presencia, en la mayoría de los casos, de picos correspondientes a especies dinucleares. Por lo general, también se observan los picos correspondientes a los fragmentos  $[ML^5]^+$  y  $[L^5+H]^+$ . Sin embargo, en el caso de los complejos de Co(II) y en  $[Cu_2L^5](ClO_4)_4$ , sólo se observa la presencia de picos asignables a especies mononucleares indicando probablemente la desmetalación parcial de los complejos en las condiciones de realización del espectro.



**Espectro 5.5.9.** Espectro de masas ESI del complejo  $[Cu_2L^5](NO_3)_4 \cdot 2H_2O$ .



**Tabla 5.5.8.** Datos de espectrometría de masas ESI de los perclorato- y nitrato-complejos de  $L^5$ .

Masas (ESI)		
	Picos	Asignación
$[Co_2L^5](ClO_4)_4 \cdot 2C_2H_6O$	447	$[L^5+H]^+$
	504	$[CoL^5]^+$
	547	$[L^5(ClO_4)]^+$
	604	$[CoL^5(ClO_4)]^+$
	647	$[L^5(ClO_4)_2]^+$
$[Co_2L^5](NO_3)_4 \cdot 2H_2O$	447	$[L^5+H]^+$
	504	$[CoL^5]^+$
$[Ni_2L^5](ClO_4)_4 \cdot 2C_2H_6O$	447	$[L^5+H]^+$
	503	$[NiL^5]^+$
	547	$[L^5(ClO_4)]^+$
	584	$[Ni_2L^5(H_2O)]^+$
	647	$[L^5(ClO_4)_2]^+$
$[Ni_2L^5](NO_3)_4 \cdot H_2O$	447	$[L^5+H]^+$
	504	$[NiL^5]^+$
	566	$[NiL^5(NO_3)]^+$
	748	$[Ni_2L^5(NO_3)_3]^+$
$[Cu_2L^5](ClO_4)_4$	447	$[L^5+H]^+$
	509	$[CuL^5]^+$
	647	$[L^5(ClO_4)]^+$
	710	$[CuL^5(ClO_4)_2]^+$
$[Cu_2L^5](NO_3)_4 \cdot 2H_2O$	447	$[L^5+H]^+$
	509	$[CuL^5]^+$
	634	$[Cu_2L^5(NO_3)]^+$
	697	$[Cu_2L^5(NO_3)_2]^+$
	760	$[Cu_2L^5(NO_3)_3]^+$
$[Zn_2L^5](NO_3)_4 \cdot 2C_2H_6O$	447	$[L^5+H]^+$
	509	$[ZnL^5]^+$

### 5.5.8. Medidas de conductividad de los perclorato- y nitrato-complejos de $L^5$

Los valores de conductividad molar para los complejos de  $L^5$  fueron medidos a temperatura ambiente utilizando acetonitrilo como disolvente (tabla 5.5.5). Los valores se encuentran dentro del rango establecido para los electrolitos 2:1 para todos los complejos, siendo esto indicativo de que no todos los contraiones se encuentran coordinados en disolución.

### **5.5.9. Estructura cristalina del complejo [Cu<sub>2</sub>L<sup>5</sup>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>**

Por recristalización lenta de una disolución acuosa del complejo [Cu<sub>2</sub>L<sup>5</sup>](NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O, se obtuvieron cristales adecuados para su estudio por difracción de rayos X de fórmula [Cu<sub>2</sub>L<sup>5</sup>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.

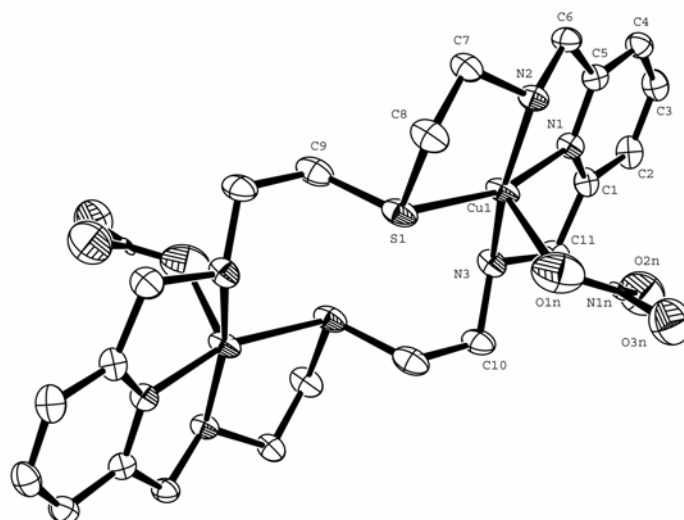
Los datos cristalográficos se encuentran recogidos en la **tabla 5.5.9**. La estructura cristalina y las distancias y ángulos de enlace más importantes se muestran en la **figura 5.5.6**.

Se trata de un complejo dinuclear muy similar al complejo [Cu<sub>2</sub>L<sup>5</sup>Cl<sub>2</sub>](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. De nuevo, dos átomos de Cu(II) se encuentran situados en el interior de la cavidad macrocíclica, coordinados cada uno de ellos a un átomo de N de un anillo piridínico, a un átomo de S y a dos átomos de N secundarios del esqueleto del ligando, y en este caso, la esfera de coordinación se completa con un ion NO<sub>3</sub><sup>-</sup> monodentado. La geometría es por tanto piramidal de base cuadrada, ( $\tau = 0,003$ ). Al igual que en [Cu<sub>2</sub>L<sup>5</sup>Cl<sub>2</sub>](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> los tres átomos de N y el átomo de S forman la base de la pirámide y el ion nitrato ocupa la posición apical. El rms del plano de la base de la pirámide es de 0,0851, estando los átomos de Cu(II) a 0,15 Å de cada plano, ligeramente desplazados hacia el ion nitrato. La conformación del ligando es muy similar a la que presenta en [Cu<sub>2</sub>L<sup>5</sup>Cl<sub>2</sub>].2NO<sub>3</sub>, una conformación escalonada, donde los planos que contienen a los anillos piridínicos de la molécula están a una distancia de 2,76 Å. Al igual que en [Cu<sub>2</sub>L<sup>5</sup>Cl<sub>2</sub>].2NO<sub>3</sub>, existen interacciones intermoleculares  $\pi,\pi$ -stacking entre los anillos piridínicos de moléculas contiguas (**figura 5.5.7**), siendo la distancia entre los planos que contienen a esos anillos de 2,94 Å y la distancia entre centroides de 3,53 Å.

En la estructura se observan un gran número de interacciones por enlace de hidrógeno entre los átomos de O de los grupos nitrato libres y los grupos amina secundaria del ligando.

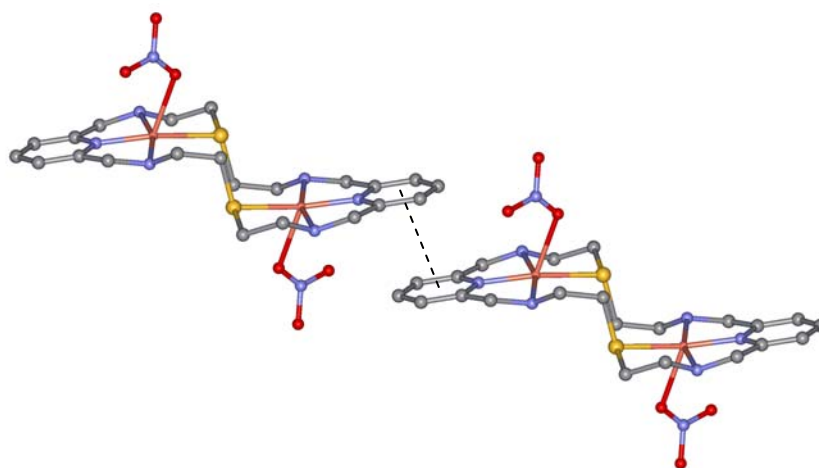
**Tabla 5.5.9.** Datos cristalográficos del complejo  $[Cu_2L^5(NO_3)_2](NO_3)_2$ .

Fórmula empírica	$C_{22}H_{34}N_{10}O_{12}Cu_2S_2$
Peso fórmula	821,79
Temperatura	293(2) K
Longitud de onda	0,71073 Å
Sistema cristalino	Triclínico
Grupo espacial	P-1
Dimensiones de la celdilla unidad	$a = 7,7107(3)$ Å $\alpha = 100,855(3)^\circ$ $b = 8,3294(4)$ Å, $\beta = 98,072(3)^\circ$ $c = 12,5934(7)$ Å $\gamma = 107,062(2)^\circ$
Volumen	742,71(6) Å <sup>3</sup>
Z	1
Densidad calculada	1,837 g/cm <sup>3</sup>
Coefficiente de absorción	1,654 mm <sup>-1</sup>
F(000)	422
Dimensiones del cristal	0,13 x 0,04 x 0,02 mm <sup>3</sup>
Intervalo de $\theta$ para la toma de datos	1,68 a 26,02°
Intervalo de los índices de Miller	$-9 \leq h \leq 9, -10 \leq k \leq 10, 0 \leq l \leq 15$
Reflexiones medidas/ independientes	14118 / 2922 [R(int) = 0,0495]
Método de refinamiento	Mínimos cuadrados de F <sup>2</sup>
Datos/Restricciones/Parámetros	2922 / 6 / 225
Calidad del ajuste de F <sup>2</sup>	1,066
Índice de acuerdo (R) final [ $I > 2 \sigma(I)$ ]	R1 = 0,0469, wR2 = 0,1232
Índice R (todos los datos)	R1 = 0,0627, wR2 = 0,1316
Densidad electrónica residual máx./mín.	0,913 and -0,784 eÅ <sup>-3</sup>



**Figura 5.5.6.** Estructura cristalina del complejo  $[Cu_2L^5(NO_3)_2](NO_3)_2$ . Distancias de enlace (Å) y ángulos ( $^\circ$ ):

Cu(1)-N(1) 1,933(3), Cu(1)-N(2) 2,029(3), Cu(1)-N(3) 2,061(3), Cu(1)-O(1N) 2,302(4), Cu(1)-S(1) 2,3656(11), N(1)-Cu(1)-N(2) 81,42(13), N(1)-Cu(1)-N(3) 82,17(13), N(2)-Cu(1)-N(3) 163,51(13), N(1)-Cu(1)-O(1N) 115,41(16), N(2)-Cu(1)-O(1N) 89,70(14), N(3)-Cu(1)-O(1N) 98,79(15), N(1)-Cu(1)-S(1) 163,35(10), N(2)-Cu(1)-S(1) 87,54(10), N(3)-Cu(1)-S(1) 108,10(10), O(1N)-Cu(1)-S(1) 76,72(13).



**Figura 5.5.7.** Interacciones  $\pi,\pi$ -stacking intermoleculares de tipo *face to face* entre los anillos piridínicos de moléculas adyacentes en  $[Cu_2L^5(NO_3)_2](NO_3)_2$ .

### 5.5.10. Estructura cristalina del complejo $[Cu_2L^5(\mu-OH)](ClO_4)_3 \cdot H_2O$

Por recristalización lenta de una disolución del complejo  $[Cu_2L^5](ClO_4)_4$  en etanol se obtuvieron cristales adecuados para su estudio por difracción de rayos X de fórmula  $[Cu_2L^5(\mu-OH)](ClO_4)_3 \cdot H_2O$ .

Los datos cristalográficos se encuentran recogidos en la **tabla 5.5.10**. La estructura cristalina y las distancias y ángulos de enlace más importantes se muestran en la **figura 5.5.8**.

La estructura muestra la presencia de un complejo dinuclear con dos átomos de Cu(II) en el interior de la cavidad macrocíclica en un entorno planocadrado ligeramente distorsionado. Cada átomo de Cu(II) se encuentra coordinado a un átomo de N de un anillo piridínico, dos átomos de N secundarios del esqueleto del ligando y a un átomo de O de un grupo OH que actúa como puente entre los dos centros metálicos.

El valor de rms de los planos formados por los cuatro átomos coordinados a cada átomo metálico es 0,0268 (plano N1N2N6O1P) y 0,0633 (plano N3N4N5O1P) estando los átomos metálicos 0,0457 Å (Cu1) y 0,0647 Å (Cu2) fuera de esos planos, respectivamente. El ligando está plegado y girado. El ángulo diedro entre dos planos que contienen a los anillos piridínicos es de 47,71°, y el ángulo entre los átomos de N piridínicos y el átomo de oxígeno del grupo OH que actúa como puente es de 136,4°. Los átomos de S de la molécula de ligando se encuentran orientados hacia los átomos de Cu(II) aunque se encuentran a una distancia mucho mayor (Cu(1)-S(1) 2,815 Å y Cu(2)-S(2) 2,799 Å) que el resto de los átomos coordinados. Uno de los grupos  $ClO_4^-$  tiene uno de sus átomos de oxígeno orientado hacia el átomo de Cu(2), siendo la distancia Cu(2)-O(1) 2,814 Å. Igualmente, la molécula de agua se encuentra situada a 2,666 Å del átomo de Cu(1).

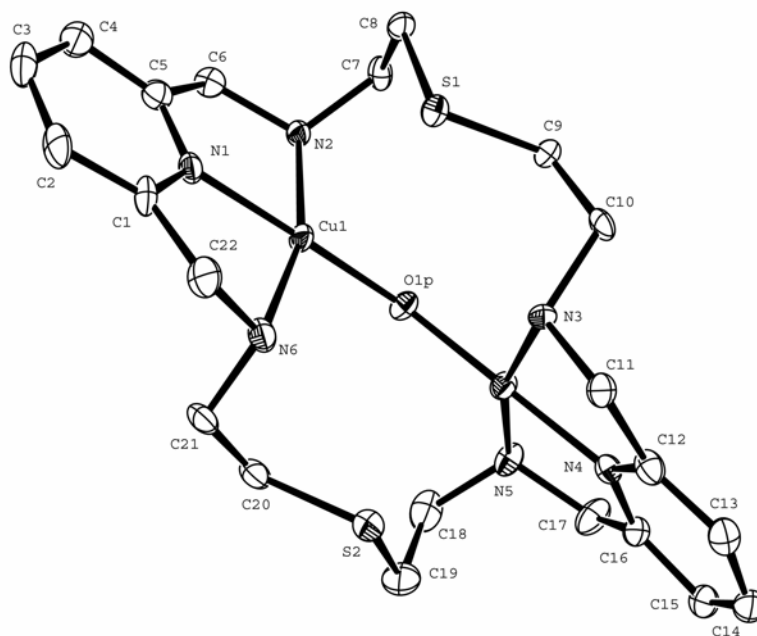
En la estructura se observan un gran número de interacciones por enlace de hidrógeno entre los grupos perclorato, el átomo de oxígeno de la molécula de agua libre y los grupos amina secundaria de la molécula de ligando. No se observan interacciones tipo  $\pi, \pi$ -stacking en la red.

## Discusión de resultados

### Ligandos $[H_4L^5]Cl_4$ y $L^5$

**Tabla 5.5.10.** Datos cristalográficos del complejo  $[Cu_2L^5(\mu-OH)](ClO_4)_3 \cdot H_2O$ .

Fórmula empírica	$C_{22}H_{37}N_6O_{14}Cu_2Cl_3S_2$
Peso fórmula	907,13
Temperatura	293(2) K
Longitud de onda	0,71073 Å
Sistema cristalino	Triclínico
Grupo espacial	P-1
Dimensiones de la celdilla unidad	$a = 9,2943(6)$ Å $\alpha = 77,604(5)^\circ$
	$b = 11,1393(6)$ Å $\beta = 84,509(4)^\circ$
	$c = 17,2770(10)$ Å $\gamma = 70,161(4)^\circ$
Volumen	$1642,83(17)$ Å <sup>3</sup>
Z	2
Densidad calculada	$1,834$ g/cm <sup>3</sup>
Coefficiente de absorción	$1,742$ mm <sup>-1</sup>
F(000)	928
Dimensiones del cristal	$0,21 \times 0,08 \times 0,03$ mm <sup>3</sup>
Intervalo de $\theta$ para la toma de datos	$1,21$ a $26,37^\circ$
Intervalo de los índices de Miller	$-11 \leq h \leq 11, -13 \leq k \leq 13, 0 \leq l \leq 21$
Reflexiones medidas/ independientes	$18745 / 6671$ [R(int) = 0,0567]
Método de refinamiento	Mínimos cuadrados de F <sup>2</sup>
Datos/Restricciones/Parámetros	$6671 / 0 / 454$
Calidad del ajuste de F <sup>2</sup>	1,022
Índice de acuerdo (R) final [ $I > 2 \sigma(I)$ ]	$R1 = 0,0625, wR2 = 0,1608$
Índice R (todos los datos)	$R1 = 0,1032, wR2 = 0,1759$
Densidad electrónica residual máx./mín.	$1,150 / -0,746$ eÅ <sup>-3</sup>



**Figura 5.5.8.** Estructura cristalina del complejo  $[Cu_2L^5(\mu-OH)](ClO_4)_3 \cdot H_2O$ . Distancias de enlace (Å) y ángulos ( $^\circ$ ):

Cu(1)-O(1P) 1,904(4), Cu(1)-N(1) 1,933(5), Cu(1)-N(2) 2,069(5), Cu(1)-N(6) 2,099(5), Cu(2)-O(1P) 1,907(4), Cu(2)-N(4) 1,932(5), Cu(2)-N(5) 2,048(5), Cu(2)-N(3) 2,087(5), Cu(2)-S(2) 2,7987(19), O(1P)-Cu(1)-N(1) 178,81(19), O(1P)-Cu(1)-N(2) 98,0(2), N(1)-Cu(1)-N(2) 82,3(2), O(1P)-Cu(1)-N(6) 98,9(2), N(1)-Cu(1)-N(6) 80,7(2), N(2)-Cu(1)-N(6) 162,6(2), O(1P)-Cu(2)-N(4) 179,8(2), O(1P)-Cu(2)-N(5) 97,1(2), N(4)-Cu(2)-N(5) 83,0(2), O(1P)-Cu(2)-N(3) 98,83(19), N(4)-Cu(2)-N(3) 81,0(2), N(5)-Cu(2)-N(3) 162,5(2), O(1P)-Cu(2)-S(2) 89,29(14), N(4)-Cu(2)-S(2) 90,83(15), N(5)-Cu(2)-S(2) 83,45(16), N(3)-Cu(2)-S(2) 103,87(14).

### 5.5.11. Estructura cristalina del complejo $[Zn_2L^5(\mu-H_2O)(H_2O)_2](NO_3)_4 \cdot 0,5H_2O$

Por recristalización lenta de una disolución acuosa del complejo  $[Zn_2L^5](NO_3)_4 \cdot C_2H_6O$  se obtuvieron cristales adecuados para su estudio por difracción de rayos X de fórmula  $[Zn_2L^5(\mu-H_2O)(H_2O)_2] \cdot 4NO_3 \cdot 0,5H_2O$ .

Los datos cristalográficos se encuentran recogidos en la **tabla 5.5.11**. La estructura cristalina y las distancias y ángulos de enlace más importantes se muestran en la **figura 5.5.9**.

La estructura muestra la presencia de un complejo dinuclear en el que dos átomos de Zn(II) se encuentran situados en el interior de la cavidad macrocíclica en un entorno piramidal cuadrado ligeramente distorsionado ( $\tau = 0,001$ ), coordinados cada uno de ellos a un átomo de N de un anillo piridínico, dos átomos de N secundarios del esqueleto del ligando y a dos moléculas de agua, actuando una de ellas como puente entre los dos centros metálicos. La base de la pirámide está formada por los tres átomos de N y por una molécula de agua, mientras que la otra molécula de agua se encuentra ocupando la posición apical. El rms del plano de la base de la pirámide es de 0,0774, estando los átomos de Zn(II) a 0,44 Å del plano, ligeramente desplazados hacia la molécula de agua apical. El ligando está plegado, de modo que el ángulo diedro entre dos planos que contienen a los anillos piridínicos es de 24,32°.

Uno de los grupos nitrato está situado entre los dos anillos piridínicos de la molécula de ligando de forma que los ángulos diedro entre los planos que contienen los anillos piridínicos y el grupo nitrato son de 26,62° (**figura 5.5.10**). La distancia entre el centroide de uno de los anillos piridínicos y el átomo de N del grupo nitrato es de 3,6 Å, aunque se observan algunas distancias menores de 3,5 Å entre átomos de los anillos piridínicos y del grupo nitrato. Esto puede sugerir la presencia de interacciones  $\pi$ - $\pi$  entre las nubes electrónicas de esos tres grupos. En la red se observan también interacciones intermoleculares de tipo  $\pi$ , $\pi$ -stacking entre los anillos piridínicos de moléculas contiguas (**figura 5.5.10**), siendo la distancia entre los planos que contienen a esos anillos de 3,40 Å y la distancia entre centroides de 3,5 Å.

Se observan en la molécula un gran número de interacciones por enlace de hidrógeno entre los átomos de oxígeno de los grupos nitrato libres y los grupos amina





## Discusión de resultados

### Ligandos $[H_4L^5]Cl_4$ y $L^5$

**Tabla 5.5.11.** Datos cristalográficos del complejo  $[Zn_2L^5(\mu-H_2O)(H_2O)_2](NO_3)_4 \cdot 0,5H_2O$ .

Fórmula empírica	$C_{11}H_{34}N_{4,5}O_{6,25}ZnS$
Peso fórmula	409,72
Temperatura	293(2) K
Longitud de onda	0,71073 Å
Sistema cristalino	Ortorrómbico
Grupo espacial	Pnma
Dimensiones de la celdilla unidad	$a = 17,056 \text{ Å}$
	$b = 21,052 \text{ Å}$
	$c = 9,149 \text{ Å}$
Volumen	$3285,1 \text{ Å}^3$
Z	8
Densidad calculada	$1,657 \text{ g/cm}^3$
Coefficiente de absorción	$1,661 \text{ mm}^{-1}$
Dimensiones del cristal	$0,17 \times 0,07 \times 0,03 \text{ mm}^3$
Intervalo de $\theta$ para la toma de datos	$1,93 \text{ a } 21,03^\circ$
Intervalo de los índices de Miller	$-13 \leq h \leq 17, -21 \leq k \leq 21, -9 \leq l \leq 8$
Reflexiones medidas/ independientes	10497 / 1833 [R(int) = 0,0994]
Método de refinamiento	Mínimos cuadrados de $F^2$
Datos/Restricciones/Parámetros	1833 / 0 / 240
Calidad del ajuste de $F^2$	1,008
Índice de acuerdo (R) final [ $I > 2 \sigma(I)$ ]	$R_1 = 0,0528, wR_2 = 0,1301$
Índice R (todos los datos)	$R_1 = 0,1112, wR_2 = 0,1618$
Densidad electrónica residual máx./mín.	$0,578 / -0,375 \text{ eÅ}^{-3}$

### 5.5.12. Propiedades magnéticas

#### 5.5.12.1. Complejo $[Cu_2L^5](NO_3)_4 \cdot 2H_2O$

Se han realizado las medidas empleando un campo magnético de 0,3 T y, aunque las medidas se hicieran hasta 300 K, sólo se representan los datos por debajo de 100 K, ya que por encima de esta temperatura la respuesta es típicamente paramagnética y no se alejan de la linealidad esperada.

La representación de la inversa de la susceptibilidad magnética molar,  $\chi_M$ , respecto de la temperatura del dímero se muestra en la **figura 5.5.11**. La curva muestra que los datos siguen un comportamiento tipo Curie-Weiss (**ec. 5**) para temperaturas superiores a los 20 K.

Ley de Curie-Weiss: 
$$\chi_M = \frac{C}{(T - \theta)} \quad (\text{ec. 5})$$

El valor obtenido para la constante de Curie molar ( $C_m$ ) es de  $0,83 \text{ cm}^3\text{K/mol}$  que se ajusta al valor esperado teniendo en cuenta la presencia de dos iones Cu(II) por fórmula unidad. El valor del factor  $g$  que puede derivarse de esa constante es de 2,10, que está en buen acuerdo con los valores que se deducen habitualmente para el Cu(II) en sistemas con geometría de pirámide de base cuadrada mediante EPR. Para la temperatura de Weiss se obtiene un valor negativo:  $\theta = -1.7 \text{ K}$ , lo que indica la predominancia de interacciones antiferromagnéticas débiles en el compuesto.

La representación de la evolución térmica del producto  $\chi_M T$  confirma la presencia de interacciones antiferromagnéticas. El momento magnético efectivo ( $\chi_M T = (\mu_{\text{eff}}^2)/8$ ) se reduce hasta casi la mitad de su valor al descender la temperatura desde 100 hasta 2 K.

Se ha comenzado por tratar de ajustar los datos experimentales utilizando la expresión de Bleaney-Bowers<sup>195</sup> para dímeros de espín  $S=1/2$  (**ec. 21**):

<sup>195</sup> B. Bleaney and K.D. Bowers, *Proc. R. Soc. London, Ser. A*, 214, (1952), 451.

## Discusión de resultados

### Ligandos $[H_4L^5]Cl_4$ y $L^5$

$$\chi_M = (2N\beta^2 g^2 / kT) \cdot [3 + \exp(-J/kT)]^{-1} + 2N\alpha \quad (\text{ec. 21})$$

$$\mathbf{H} = -J \mathbf{S}_1 \times \mathbf{S}_2$$

$J$  define la interacción de intercambio intramolecular,  $\mathbf{S}_1$  y  $\mathbf{S}_2$  son los operadores cuánticos de espín [ $\mathbf{S}_1 = \mathbf{S}_2 = 1/2$  para el ion Cu(II)],  $N$  n° de Avogadro,  $g$  factor giromagnético,  $b$  magnetón de Bohr,  $K$  la constante de Boltzman y  $T$  la temperatura.  $N\alpha$  es la temperatura independiente del paramagnetismo [ $60 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$  por Cu(II)].

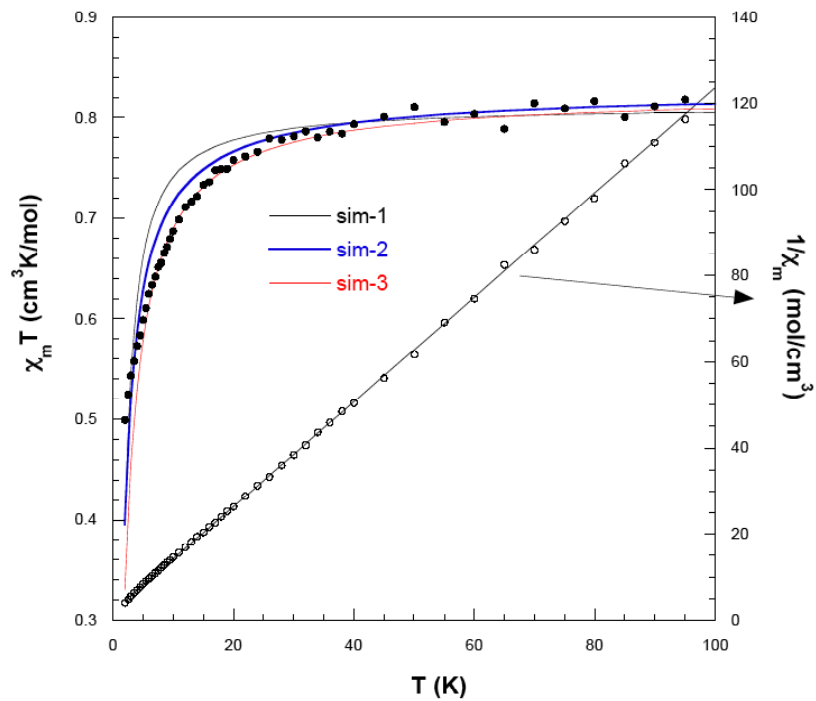
El mejor ajuste (sim-1) se ha obtenido para valores de  $J/k$  de  $-1,62K$  y  $g=2,08$ , pero como puede verse en la figura discrepa notablemente de los datos experimentales a bajas temperaturas, aunque no parece que el valor de  $J$  pueda desviarse sensiblemente del calculado dada la apariencia global de las curvas.

Se ha tratado de mejorar el ajuste mediante la introducción de interacciones interdiméricas tratadas en la Aproximación del Campo Molecular,<sup>196</sup> y parametrizadas mediante un factor  $z'J'$ . El mejor ajuste obtenido (sim-3) mediante mínimos cuadrados es sensiblemente mejor y corresponde a valores de  $g=2,10$ ,  $J/k=-1,6 K$  (muy razonable) y  $z'J'/k=-2 K$ .

En resumen, tenemos un sistema estructuralmente dimérico en el que las interacciones magnéticas intradiméricas<sup>197</sup> son sólo ligeramente mayores que las interdiméricas (propagadas vía solapamiento  $\pi$ , probablemente del tipo anillo sobre enlace), de manera que el comportamiento general se aproxima más al de una cadena que al de un dímero. La debilidad de las interacciones intradiméricas se explica nuevamente por el hecho de que los orbitales magnéticos ( $dx^2-y^2$ ) sean paralelos entre sí y perpendiculares al camino de canje.

<sup>196</sup> R.L. Carlin, *Magnetochemistry*, Springer, Berlin (1986).

<sup>197</sup> (a) J. C. Bonner, M. E. Fisher, *Phys. Rev. B*, 135, (1964), A640, (b) J.W. Hall, PhD University of North Caroline, (1977), (c) W. E. Hatfield, *J. App. Phys.*, 52, (1981), 1985.



**Figura 5.5.11.** Representación de la inversa de la susceptibilidad magnética molar,  $\chi_M$ , y del producto  $\chi_M T$  respecto de la temperatura del complejo  $[Cu_2L^5](NO_3)_4 \cdot 2H_2O$ .

### 5.5.13. Síntesis de los tetrafluoroborato-complejos de $L^5$

La síntesis de los complejos de  $L^5$  con tetrafluoroboratos de los metales de transición Co(II), Ni(II) y Cu(II) se llevó a cabo en nitrometano seco en una relación molar 2:1 metal:ligando. En el caso de los complejos de Co(II) y Cu(II) fue necesario concentrar a sequedad la disolución resultante para obtener un aceite que, tras ser secado en la línea de vacío, permitió aislar los complejos en forma de sólidos pulverulentos. En el caso del complejo de Ni(II), se observó al instante la formación de un precipitado que se separó por centrifugación y se secó en la línea de vacío.

Se obtuvieron los complejos dinucleares con las siguientes fórmulas generales:



Los complejos fueron caracterizados por análisis elemental (C, N, S, H), espectroscopia IR, espectrometría de masas, conductividad molar, espectroscopia UV-Vis y difracción de rayos X en aquellos casos en los que se obtuvieron cristales adecuados para su estudio.

Los datos analíticos, recogidos en la **tabla 5.5.12**, son consistentes con las fórmulas indicadas anteriormente.

**Tabla 5.5.12.** Datos del análisis elemental (C, N, S, H) y de conductividad molar de los tetrafluoroborato-complejos de  $L^5$ .

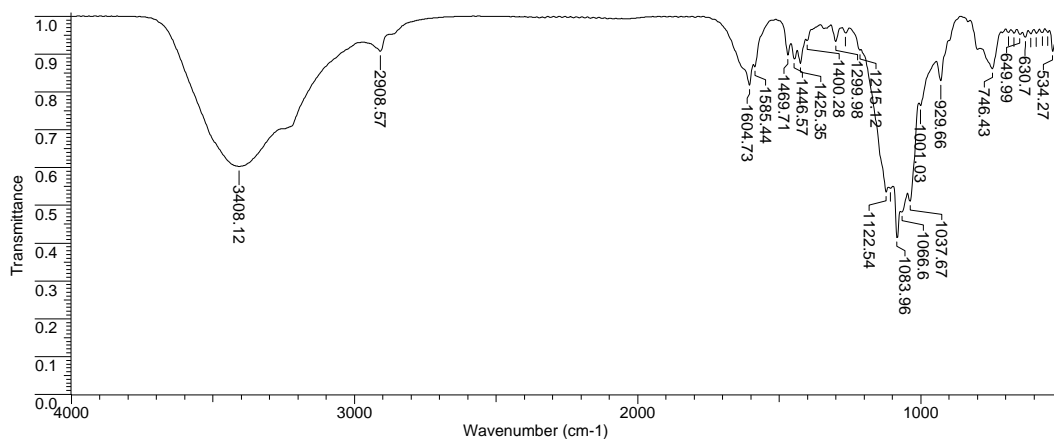
Complejo	Datos analíticos (teóricos)				Conductividad	
	%C	%N	%S	%H	$\Lambda_M^*$	electrolito
$[Co_2L^5](BF_4)_4 \cdot 8H_2O$	24,3 (25,0)	8,4 (8,0)	5,9 (6,0)	4,8 (4,8)	156 <sup>a</sup>	2:1
$[Ni_2L^5](BF_4)_4 \cdot 7H_2O$	25,7 (25,5)	8,0 (8,1)	6,0 (6,1)	4,3 (4,6)	265 <sup>b</sup>	2:1
$[Cu_2L^5](BF_4)_4 \cdot 4H_2O$	26,6 (26,6)	8,3 (8,4)	6,3 (6,4)	4,3 (4,3)	178 <sup>a</sup>	2:1

\* $\Omega^{-1}cm^2mol^{-1}$ : (a)  $CH_3NO_2$  (a); (b)  $CH_3CN$

### 5.5.14. Espectroscopia IR de los tetrafluoroborato-complejos de $L^5$

En los espectros de IR de los tetrafluoroborato complejos de  $L^5$ , las bandas correspondientes a los dos modos de vibración de la piridina  $\nu(C=N)$  y  $\nu(C=C)$  aparecen desplazadas a números de onda mayores con respecto al macrociclo libre debido a la coordinación del nitrógeno piridínico a los átomos metálicos.<sup>154</sup>

El ion tetrafluoroborato libre ( $BF_4^-$ ) suele mostrar cuatro modos de vibración activos en el IR:  $\nu_1, \nu_2, \nu_3$  y  $\nu_4$ , en torno a 777, 360, 1070 y 533  $cm^{-1}$ , respectivamente. A la hora de estudiar la coordinación de este grupo al ion metálico, es especialmente importante la banda  $\nu_3$  asignable al modo de vibración de tensión asimétrica  $\nu_{as}(B-F)$ , ya que si se encuentra desdoblada en otras tres bandas, indica que el ion tetrafluoroborato actúa como bidentado.<sup>198</sup> En el caso de los tetrafluoroborato-complejos de  $L^5$  se observa la banda  $\nu_{as}(B-F)$  con tres componentes en torno a 1121, 1108 y 1090 y otra banda en torno a 758  $cm^{-1}$ . No es de descartar que el desdoblamiento de las bandas pueda ser también debido a interacciones por enlace de hidrógeno.



**Espectro 5.5.10.** Espectro IR del complejo  $[Ni_2L^5](BF_4)_4 \cdot 7H_2O$ .

<sup>198</sup> (a) A. S. Quist, J. B. Bates, G. E. Boyd, *J. Chem. Phys.*, 54(I), 124, 1971. (b) O. L. Casagrande, A. E. Mauro, *Polyhedron*, 16 (13), (1997), 2193.

## Discusión de resultados

### Ligandos $[H_4L^5]Cl_4$ y $L^5$

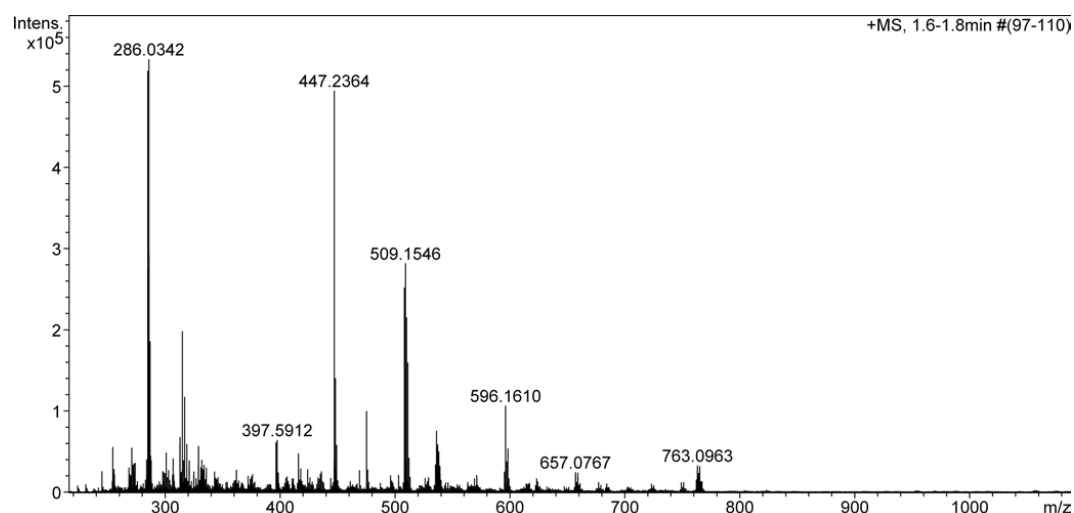
**Tabla 5.5.13.** Datos de espectroscopia IR de los tetrafluoroborato-complejos de  $L^5$ .

	IR (cm <sup>-1</sup> )	
	$\nu(C=C)_{ar}$ , $\nu(C=N)_{py}$	$\nu(BF_4^-)$
$[Co_2L^5](BF_4)_4 \cdot 8H_2O$	1608, 1450	1122, 1083, 1063, 1040, 785
$[Ni_2L^5](BF_4)_4 \cdot 7H_2O$	1605, 1469	1123, 1083, 1038, 801
$[Cu_2L^5](BF_4)_4 \cdot 4H_2O$	1606, 1473	1123, 1083, 1038, 801

### 5.5.15. Espectrometría de masas de los tetrafluoroborato-complejos de $L^5$

Los espectros de masas de los complejos se realizaron por la técnica ESI y los picos más representativos se encuentran recogidos en la **tabla 5.5.14**.

Los espectros de masas ESI, muestran la presencia en todos los casos de picos correspondientes a especies dinucleares, apareciendo normalmente picos que incluyen los contraiones tetrafluoroborato y en algunos casos, además, moléculas del disolvente nitrometano. En todos ellos se observa el pico correspondiente al ligando protonado y al fragmento  $[ML^5]^+$ .



**Espectro 5.5.11.** Espectro de masas ESI del complejo  $[Cu_2L^5](BF_4)_4 \cdot 4H_2O$ .



**Tabla 5.5.14.** Datos de espectroscopia de masas ESI de los tetrafluoroborato-complejos de  $L^5$ .

Masas (ESI)		
	Picos	Asignación
$[Co_2L^5](BF_4)_4 \cdot 8H_2O$	447	$[L^5+H]^+$
	504	$[CoL^5]^+$
	591	$[CoL^5(BF_4)]^+$
	646	$[Co_2L^5(BF_4)-4H]^+$
	730	$[Co_2L^5(BF_4)(CH_3NO_2)(H_2O)]^+$
$[Ni_2L^5](BF_4)_4 \cdot 7H_2O$	447	$[L^5+H]^+$
	509	$[NiL^5+4H]^+$
	623	$[Ni_2L^5(CH_3NO_2)]^+$
$[Cu_2L^5](BF_4)_4 \cdot 4H_2O$	447	$[L^5+H]^+$
	509	$[CuL^5]^+$
	596	$[CuL^5(BF_4)]^+$
	657	$[CuL^5(BF_4)(CH_3NO_2)]^+$
	763	$[Cu_2L^5(BF_4)_2(OH)]^+$

### 5.5.16. Medidas de conductividad de los tetrafluoroborato-complejos de $L^5$

Los valores de conductividad molar para los complejos de  $L^5$  fueron medidos a temperatura ambiente utilizando como disolvente nitrometano, para los complejos de Co(II) y Cu(II), y acetonitrilo para el complejo de Ni(II) debido a la baja solubilidad del mismo en el otro disolvente (**tabla 5.5.12**). Los valores obtenidos se encuentran dentro del rango establecido para los electrolitos 2:1 en dichos disolventes, siendo esto indicativo de que dos grupos tetrafluoroborato no se encuentran coordinados en disolución.

### 5.5.17. Estructura cristalina del complejo [Cu<sub>2</sub>L<sup>5</sup>(μ-OH)](BF<sub>4</sub>)<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O·2CH<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>

Por recristalización lenta de una disolución del complejo [Cu<sub>2</sub>L<sup>5</sup>](BF<sub>4</sub>)<sub>4</sub>·4H<sub>2</sub>O en nitrometano se obtuvieron cristales adecuados para su estudio por difracción de rayos X de fórmula [Cu<sub>2</sub>L<sup>5</sup>μ(OH)](BF<sub>4</sub>)<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O·2CH<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>.

Los datos cristalográficos se encuentran recogidos en la **tabla 5.5.15**. La estructura cristalina y las distancias y ángulos de enlace más importantes se muestran en la **figura 5.5.12**.

La estructura muestra la presencia de un complejo dinuclear con dos átomos de Cu(II) en el interior de la cavidad macrocíclica en un entorno planocuadrado ligeramente distorsionado. Cada átomo de Cu(II) se encuentra coordinado a un átomo de N de un anillo piridínico, dos átomos de N secundarios del esqueleto del ligando y a un átomo de oxígeno del grupo OH que actúa como puente entre los dos centros metálicos.

El valor de rms de los planos formados por los cuatro átomos coordinados a cada átomo metálico es 0,0259 (plano N1N5N6O1) y 0,0355 (plano N2N3N4O1) estando los átomos metálicos 0,1054 Å (Cu2) y 0,1425 Å (Cu1) fuera de esos planos, respectivamente. El ligando está plegado y girado. El ángulo diedro entre dos planos que contienen a los anillos piridínicos es de 50,9°, y el ángulo entre los átomos de N piridínicos y el átomo de O de la molécula de OH que actúa como puente es de 137,8°. Los átomos de S de la molécula de ligando se encuentran orientados hacia los átomos de Cu(II) aunque se encuentran a una distancia mucho mayor (Cu(2)-S(1) 2,767 Å y Cu(1)-S(2) 2,726 Å) que el resto de los átomos coordinados.

Uno de los iones BF<sub>4</sub><sup>-</sup> está desordenado y presenta cada uno de los cuatro átomos de fluor desdoblados en dos posiciones. No se observan interacciones tipo *π,π-stacking* en la red.

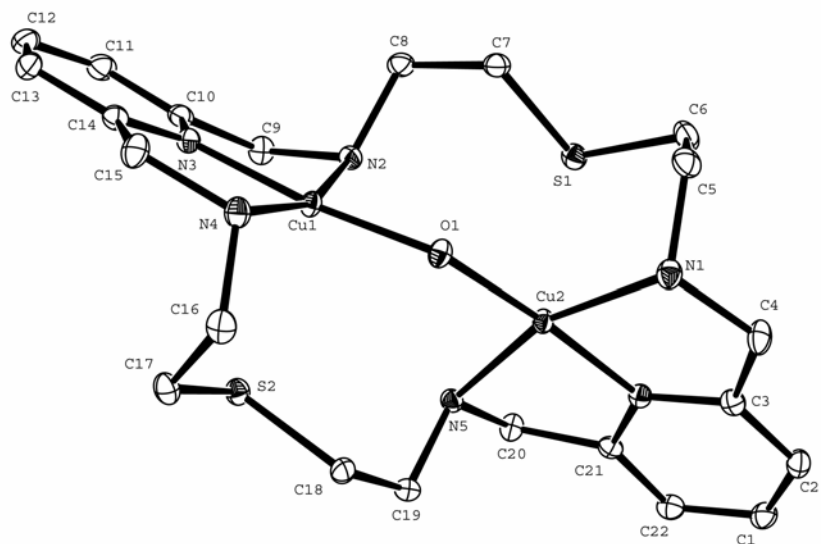
En la estructura se observan un gran número de interacciones por enlace de hidrógeno entre el átomo de oxígeno de la molécula de agua libre y el grupo hidroxilo puente, y entre los grupos BF<sub>4</sub><sup>-</sup> y la molécula de agua.

**Tabla 5.5.15.** Datos cristalográficos para  $[Cu_2L^5\mu(OH)](BF_4)_3 \cdot H_2O \cdot 2CH_3NO_2$ .

Fórmula empírica	$C_{24}H_{39}B_3N_8O_6Cu_2F_{12}S_2$
Peso fórmula	987,26
Temperatura	100(2) K
Longitud de onda	0,71073 Å
Sistema cristalino	Triclínico
Grupo espacial	P-1
Dimensiones de la celdilla unidad	$a = 10,711(5) \text{ \AA} \quad \alpha = 67,947(5)^\circ$
	$b = 12,273(5) \text{ \AA} \quad \beta = 67,947(5)^\circ$
	$c = 16,182(5) \text{ \AA} \quad \gamma = 70,868(5)^\circ$
Volumen	$1857,6(13) \text{ \AA}^3$
Z	2
Densidad calculada	$1,765 \text{ g/cm}^3$
Coefficiente de absorción	$1,369 \text{ mm}^{-1}$
F(000)	1000
Dimensiones del cristal	$0,56 \times 0,49 \times 0,09 \text{ mm}^3$
Intervalo de $\theta$ para la toma de datos	$1,36 \text{ a } 28,28^\circ$
Intervalo de los índices de Miller	$-14 \leq h \leq 14, -14 \leq k \leq 16, 0 \leq l \leq 21$
Reflexiones medidas/ independientes	40299 / 9162 [R(int) = 0,0269]
Método de refinamiento	Mínimos cuadrados de $F^2$
Datos/Restricciones/Parámetros	9162 / 0 / 565
Calidad del ajuste de $F^2$	1,059
Índice de acuerdo (R) final [ $I > 2 \sigma(I)$ ]	$R1 = 0,0283, wR2 = 0,0745$
Índice R (todos los datos)	$R1 = 0,0342, wR2 = 0,0769$
Densidad electrónica residual máx./mín.	$1,010 / -0,686 \text{ e\AA}^{-3}$

## Discusión de resultados

### Ligandos $[H_4L^5]Cl_4$ y $L^5$



**Figura 5.5.12.** Estructura cristalina del complejo  $[Cu_2L^5\mu(OH)](BF_4)_3 \cdot H_2O \cdot 2CH_3NO_2$ .

Distancias de enlace (Å) y ángulos (°):

Cu(1)-O(1) 1,8970(14), Cu(1)-N(3) 1,9278(16), Cu(1)-N(4) 2,0624(16), Cu(1)-N(2) 2,1006(16), Cu(2)-O(1) 1,8971(14), Cu(2)-N(6) 1,9361(16), Cu(2)-N(1) 2,0692(17), Cu(2)-N(5) 2,1057(16), O(1)-Cu(1)-N(3) 173,57(6), O(1)-Cu(1)-N(4) 96,83(6), N(3)-Cu(1)-N(4) 82,90(6), O(1)-Cu(1)-N(2) 98,06(6), N(3)-Cu(1)-N(2) 81,10(6), N(4)-Cu(1)-N(2) 161,63(6), O(1)-Cu(1)-S(2) 92,64(5), N(3)-Cu(1)-S(2) 93,72(5), N(4)-Cu(1)-S(2) 84,32(5), N(2)-Cu(1)-S(2) 105,64(5), O(1)-Cu(2)-N(6) 175,14(6), O(1)-Cu(2)-N(1) 98,43(6), N(6)-Cu(2)-N(1) 82,23(6), O(1)-Cu(2)-N(5) 97,38(6), N(6)-Cu(2)-N(5) 81,35(6), N(1)-Cu(2)-N(5) 162,30(6), O(1)-Cu(2)-S(1) 90,27(4), N(6)-Cu(2)-S(1) 94,59(5), N(1)-Cu(2)-S(1) 84,91(5), N(5)-Cu(2)-S(1) 102,95(5).

### 5.5.18. Propiedades magnéticas

#### 5.5.18.1. Complejo $[Co_2L^5](BF_4)_4 \cdot 8H_2O$

Los datos magnéticos del complejo  $[Co_2L^5](BF_4)_4 \cdot 8H_2O$  fueron analizados en el intervalo de temperatura 2-300 K teniendo en cuenta un modelo de dos centros magnéticos idénticos con espines  $S_A = S_B = 3/2$  acoplados por interacción de intercambio isotrópica. El Hamiltoniano de espín para este sistema es:

$$H = -JS_A \cdot S_B + \mu_B(S_A \cdot g_A + S_B \cdot g_B) \cdot H \quad (\text{ec. 22})$$

$J$  es la constante de acoplamiento de intercambio isotrópica,  $\mu_B$  es el magnetón de Bohr,  $H$  el campo magnético y  $g_A$  y  $g_B$  los tensores  $g$  de cada centro magnético (supuestos iguales en este caso). Cuando  $J$  es negativa, el estado  $S = 0$  (diamagnético) es el fundamental y la interacción es del tipo antiferromagnética. Caso contrario, cuando  $J$  es positiva, la interacción es del tipo ferromagnética y en ese caso el estado fundamental tiene  $S \neq 0$ .

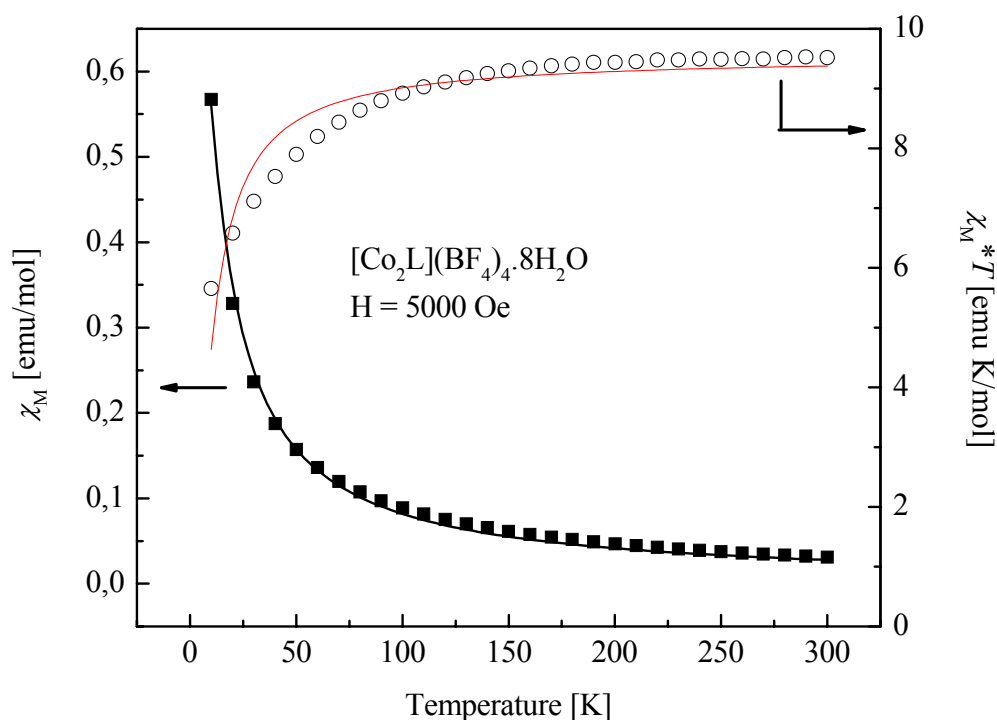
La susceptibilidad molar puede calcularse mediante la expresión<sup>199</sup>:

$$\chi = \frac{2Ng^2\mu_B^2}{kT} \cdot \frac{e^x + 5e^{3x} + 14e^{6x}}{1 + 3e^x + 5e^{3x} + 7e^{6x}} \quad (\text{ec. 23})$$

$N$  es el número de Avogadro,  $k$  la constante de Boltzmann,  $T$  la temperatura absoluta y  $x = J/kT$ .

Del ajuste de la curva experimental de  $\chi_M(T)$  frente a  $T$  con esa expresión (previa corrección diamagnética usando las constantes de Pascal<sup>207</sup>) se obtienen los parámetros  $g = 3,00 \pm 0,02$  y  $J/k = -2,8 \pm 0,1$  K, lo que indica un comportamiento antiferromagnético, como se evidencia de la curva  $\chi_M T$  frente a  $T$  (figura 5.5.13).

<sup>199</sup> O. Kahn, Molecular Magnetism, VCH Publishers, Inc, New York, (1993).



**Figura 5.5.13.** Representación de la inversa de la susceptibilidad magnética molar,  $\chi_M$ , y del producto  $\chi_M T$  respecto de la temperatura del complejo  $[Co_2L^5](BF_4)_4 \cdot 8H_2O$ .

### 5.5.18.2. Complejo $[Cu_2L^5](BF_4)_4 \cdot 4H_2O$

Los datos magnéticos del complejo  $[Cu_2L^5](BF_4)_4 \cdot 4H_2O$  fueron analizados en el intervalo de temperatura 2-100 K teniendo en cuenta un modelo de dos centros magnéticos idénticos con espines  $S_A = S_B = 1/2$  acoplados por interacción de intercambio isotrópica intradímero  $J$ , e interacción dipolar  $D$ . Si bien la interacción de intercambio es el fenómeno dominante, la interacción dipolar entre dos iones paramagnéticos puede conducir a un desdoblamiento a campo cero (ZFS). El Hamiltoniano de espín para este sistema es:

$$H = -JS_A \cdot S_B + S_A \cdot D \cdot S_B + \mu_B(S_{AgA} + S_{BgB}) \cdot H \quad (\text{ec. 24})$$

donde el primer término describe la interacción de intercambio isotrópica, el segundo contempla la interacción dipolar (que puede contener además un término anisotrópico o

pseudodipolar debido al efecto combinado del acoplamiento espín órbita con la interacción dipolar), y el último describe la interacción Zeeman. Cuando  $J$  es negativa, el estado  $S = 0$  (diamagnético) es el fundamental y la interacción es del tipo antiferromagnética. Caso contrario, cuando  $J$  es positiva, la interacción es del tipo ferromagnética y en ese caso el estado fundamental tiene  $S = 1$ . El término  $S_A \cdot D \cdot S_B$ , que desdobra el estado triplete en ausencia de campo, puede modificar las propiedades magnéticas del sistema en el rango de bajas temperaturas cuando el estado triplete es el de mas baja energía, es decir la interacción de intercambio es del tipo ferromagnética.

La susceptibilidad molar puede calcularse mediante la siguiente expresión:<sup>199</sup>

$$\chi = 2Ng^2\mu_B^2 \left[ \frac{\exp(-D/3kT)}{3kT[\exp(2D/3kT) + 2\exp(-D/3kT) + \exp(-J/kT)]} + \frac{2[\exp(2D/3kT) - \exp(-D/3kT)]}{3D[\exp(2D/3kT) + 2\exp(-D/3kT) + \exp(-J/kT)]} \right] \quad (\text{ec. 25})$$

$N$  es el numero de Avogadro,  $g$  es el factor  $g$  del ion  $Cu(II)$  tomado isotrópico en esta aproximación,  $D$  el parámetro de ZFS,  $k$  la constante de Boltzmann,  $T$  la temperatura absoluta y  $J$  la constante de acoplamiento isotrópica.

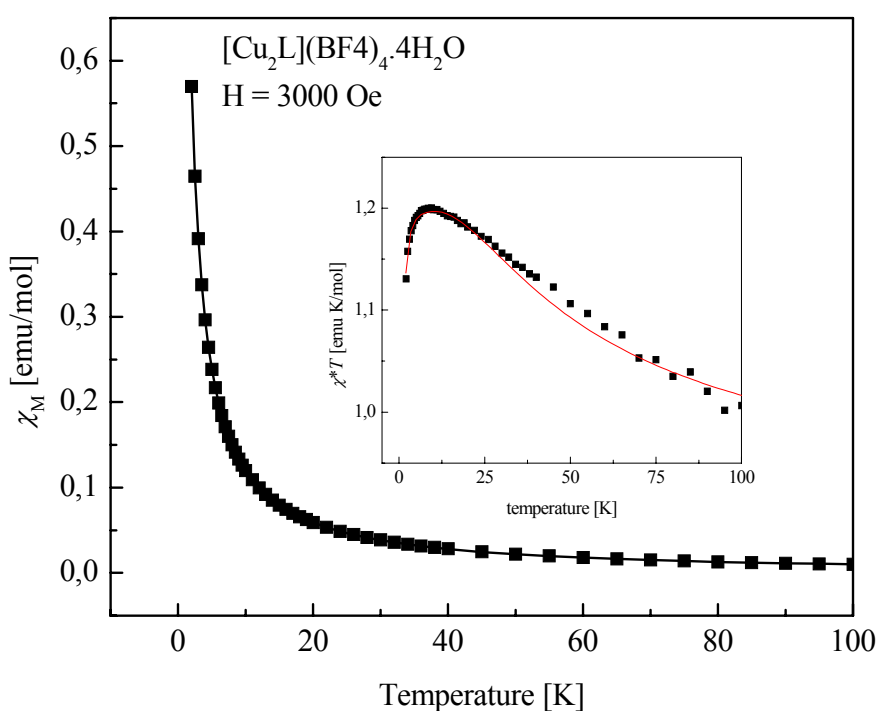
En la **figura 5.5.14** se representa la inversa de la susceptibilidad magnética molar, y del producto  $\chi_m T$  respecto de la temperatura para el complejo  $[Cu_2L^5](BF_4)_4 \cdot 4H_2O$ . El equilibrio esperado para compuestos ferromagnéticos en la zona de bajas temperaturas no se observa para estos compuestos, y es reemplazado por un máximo y un decrecimiento de la curva  $\chi_m T$  frente a  $T$  a medida que desciende la temperatura, lo que indica la presencia de un término de ZFS.

Del ajuste de la curva experimental de  $\chi_m T$  frente a  $T$  para el complejo  $[Cu_2L^5](BF_4)_4 \cdot 4H_2O$  con esa expresión (previa corrección diamagnética usando las constantes de Pascal<sup>199</sup>) se obtienen los parámetros  $g = 2.191 \pm 0,003$ ,  $J/k = 61 \pm 3$  K, y  $D/k = 2,3 \pm 0,2$  K, que se usaron para ajustar los datos de  $\chi_m(T)$  frente a la temperatura que se muestran en la **figura 5.5.14**. El valor de  $g$  hallado es típico de compuestos de

## Discusión de resultados

### Ligandos $[H_4L^5]Cl_4$ y $L^5$

Cu(II) ( $3d^9$ ) con el electrón desapareado en el orbital  $dx^2-y^2$ . El valor positivo de la constante J está indicando una interacción de intercambio isotrópica del tipo ferromagnética, y el signo de D, que el estado triplete se desdobla en ausencia de campo dejando el estado  $\pm 1$  como el de más baja energía. Los valores de D obtenidos del ajuste, del orden de  $cm^{-1}$ , son típicos para compuesto dinucleares de Cu(II).<sup>199</sup>



**Figura 5.5.14.** Representación de la inversa de la susceptibilidad magnética molar,  $\chi_M$ , y del producto  $\chi_M T$  respecto de la temperatura del complejo  $[Cu_2L^5](BF_4)_4 \cdot 4H_2O$ .



### 5.5.19. Espectroscopia electrónica de los tetrafluoroborato-complejos de $L^5$

Se llevó a cabo la caracterización espectrofotométrica de los tetrafluoroborato-complejos del ligando  $L^5$  en agua a temperatura ambiente (ver anexo). En la región UV del espectro, se observa la misma banda que en el espectro de ligando libre centrada aproximadamente a 260 nm ( $38461\text{ cm}^{-1}$ ), asociada con la transición electrónica  $\pi-\pi^*$  de los anillos piridínicos presentes en el esqueleto macrocíclico.<sup>179</sup>

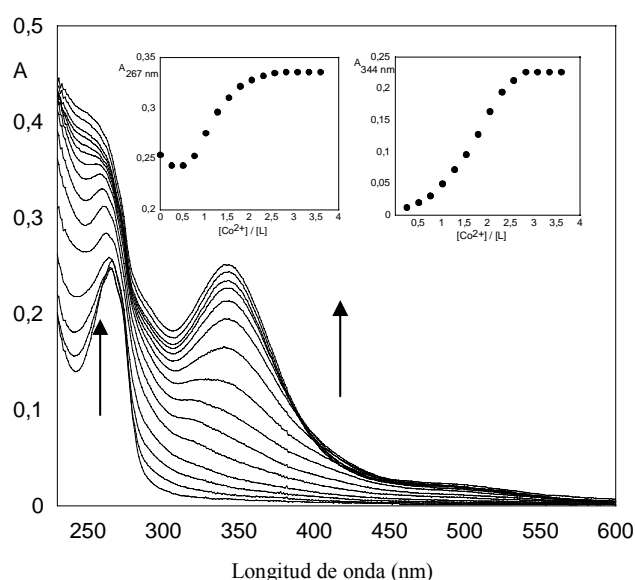
En el espectro del complejo  $[Co_2L^5](BF_4)_4 \cdot 8H_2O$  registrado en agua se observa una banda a 478 nm ( $20920\text{ cm}^{-1}$ ) asignable a las transiciones  $d-d$  de los iones Co(II). La posición de esta banda intensa sugiere un índice de coordinación seis para cada centro metálico.<sup>58</sup> La banda observada a 321 nm ( $31152\text{ cm}^{-1}$ ) se puede asignar a una banda de transferencia de carga.

En el espectro del complejo  $[Ni_2L^5](BF_4)_4 \cdot 7H_2O$  registrado en agua, se observan bandas a 537 nm ( $18621\text{ cm}^{-1}$ ) y 864 nm ( $11574\text{ cm}^{-1}$ ) asignables a las transiciones  $d-d$  de los iones Ni(II),  $^3A_{2g} \rightarrow ^3T_{1g}(F)(\nu_2)$  y  $^3A_{2g} \rightarrow ^3T_{2g}(F)(\nu_1)$ , respectivamente. La posición de las bandas es típica en complejos de Ni(II) octaédricos. La banda observada a 349 nm ( $28653\text{ cm}^{-1}$ ) se puede asignar a una banda de transferencia de carga. Cuando se registró el espectro del complejo de Ni(II) en acetonitrilo se observaron bandas a 545 nm ( $18348\text{ cm}^{-1}$ ) y 831 nm ( $12033\text{ cm}^{-1}$ ), asignables a las transiciones  $\nu_2$  y  $\nu_1$  de los iones Ni(II), respectivamente.<sup>58</sup> La banda de transferencia de carga aparece a 346 nm ( $28901\text{ cm}^{-1}$ ).

En el espectro del complejo  $[Cu_2L^5](BF_4)_4 \cdot 4H_2O$  registrado en agua, se observan bandas a 327 nm ( $30581\text{ cm}^{-1}$ ) y 620 nm ( $16129\text{ cm}^{-1}$ ). La primera de las bandas es asignable a una banda de transferencia de carga, mientras que la banda ancha observada a 620 nm ( $16129\text{ cm}^{-1}$ ) es asignable a la transición  $d-d$  de los iones Cu(II)  $^2E_g \rightarrow ^2T_{2g}$ .<sup>59</sup> Esto sugiere un índice de coordinación seis para cada centro metálico; sin embargo, debido al efecto Jahn-Teller presente en los complejos de Cu(II), esta banda también podría ser indicativa de una simetría tetragonal distorsionada para cada centro metálico.

Otro de los estudios llevados a cabo en disolución fue la valoración espectrofotométrica del ligando  $L^5$  en etanol con la adición de cantidades crecientes de sales metálicas de Co(II), Ni(II) y Cu(II) a temperatura ambiente, lo que permitió determinar la estequiometría en disolución.

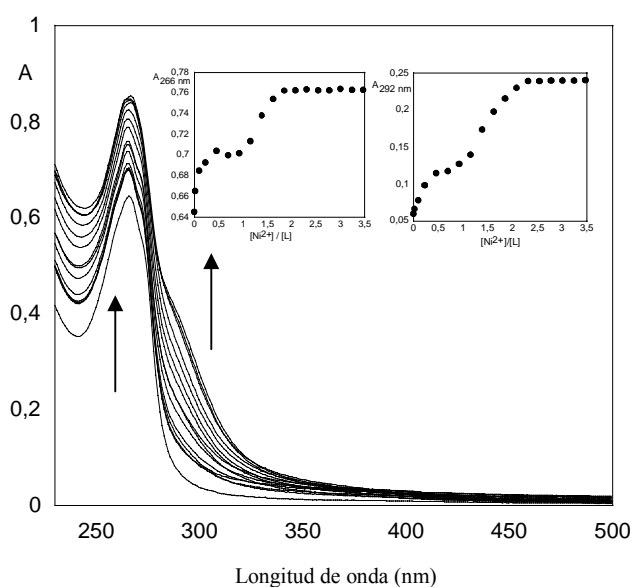
En la figura **figura 5.5.15** se muestra el espectro de absorción del ligando  $L^5$  ( $5 \cdot 10^{-5}$  M) con la adición de cantidades crecientes de Co(II) en etanol, a 298 K. Se observa una banda a 344 nm ( $29070 \text{ cm}^{-1}$ ) asignable a una banda de transferencia de carga, y otra a 503 nm ( $19880 \text{ cm}^{-1}$ ) asignable a la transición  $d-d$  de los iones Co(II). Si comparamos la posición de estas bandas con la posición de las mismas en el espectro de la caracterización del complejo de Co(II) registrado en agua, observamos que en este último las bandas aparecen desplazadas a números de onda mayores, debido posiblemente a la influencia del disolvente empleado.



**Figura 5.5.15.** Valoración espectrofotométrica del ligando  $L^5$  en etanol empleando como agente valorante  $Co(BF_4)_2 \cdot 6H_2O$  ( $[L^5] = 5,00 \cdot 10^{-5}$  M,  $[Co(II)] = 1,29 \cdot 10^{-2}$  M). Los recuadros interiores muestran los valores de la absorbancia medidas en sus dos máximos a 267 y 344 nm.

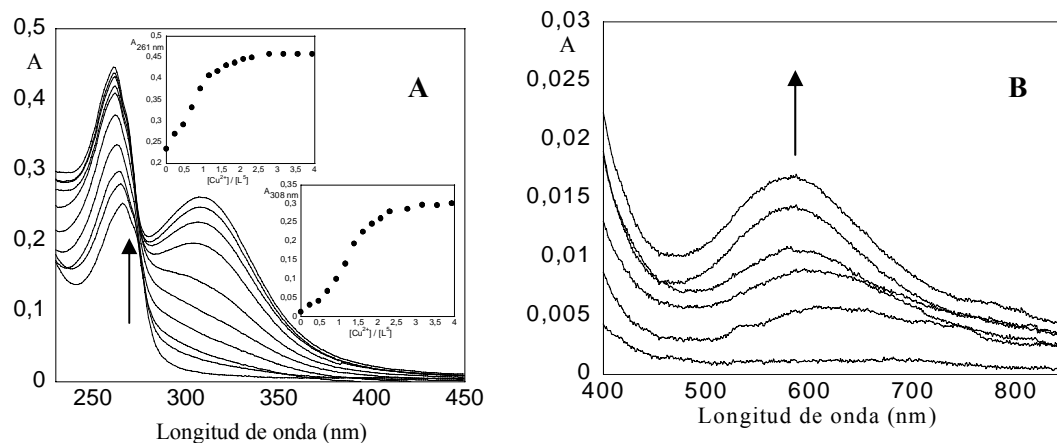
En la figura **figura 5.5.16** se se muestra el espectro de absorción del ligando  $L^5$  ( $4,32 \cdot 10^{-5}$  M) con la adición de cantidades crecientes de Ni(II) en etanol, a 298 K. No es posible observar con claridad las bandas asignables a las transiciones  $\nu_2$  y  $\nu_1$ , sólo se observa la banda de transferencia de carga a 292 nm ( $28985 \text{ cm}^{-1}$ ) ligeramente desplazada a números de onda menores en comparación con la posición de la misma en el espectro de caracterización del complejo en agua.

En la **figura 5.5.16** se observa con claridad la entrada de los dos centros metálicos separados por dos equilibrios, uno que es alcanzado con un equivalente de sal metálica y otro con un segundo equivalente de sal añadida, medidos en dos longitudes de onda diferentes. Debido a que los complejos de Ni(II) responden a una cinética lenta, la banda asociada a la transición  $d-d$  que se observó en los espectros de caracterización del complejo metálico, registrados en agua y en acetonitrilo, no se puede observar en el caso de la valoración espectrofotométrica.



**Figura 5.5.16.** Valoración espectrofotométrica del ligando  $L^5$  en etanol empleando como agente valorante  $Ni(BF_4)_2 \cdot 6H_2O$  ( $[L^5] = 4,32 \cdot 10^{-5} M$ ,  $[Ni(II)] = 1,00 \cdot 10^{-2} M$ ). Los recuadros interiores muestran los valores de absorbancia para diferentes longitudes de onda (266 y 292 nm).

Como se puede observar en la **figura 5.5.17**, la adición sucesiva de cantidades crecientes de Cu(II) a una disolución del ligando  $L^5$  ( $4.32 \cdot 10^{-5} M$ ) en etanol, a 298 K (A), nos permite observar con claridad una banda a 579 nm ( $17271 cm^{-1}$ ) asignable a la transición  ${}^2E_g \rightarrow {}^2T_{2g}$  (B). Tanto esta última banda como la de transferencia de carga a 308 nm ( $32467 cm^{-1}$ ) aparecen ligeramente desplazadas a números de onda menores en comparación con la posición de la misma en el espectro de caracterización del complejo en agua.



**Figura 5.5.17.** Valoración espectrofotométrica del ligando  $L^5$  en etanol empleando como agente valorante  $Cu(BF_4)_2 \cdot 6H_2O$  ( $[L^5] = 4,32 \cdot 10^{-5}$  M,  $[Cu(II)] = 1,00 \cdot 10^{-2}$  M). Los recuadros interiores muestran los valores de absorbancia para diferentes longitudes de onda (261 y 308 nm) (A). La banda ancha a 579 nm ( $17271 \text{ cm}^{-1}$ ) es la asignable a la transición electrónica  ${}^2E_g \rightarrow {}^2T_{2g}$  (B).

Las valoraciones espectrofotométricas del ligando  $L^5$  realizadas en etanol, permitieron corroborar la estequiometría 2:1 M:L predicha por los datos analíticos.

### 5.5.20. Síntesis de compuestos derivados del complejo $[Ni_2L^5](BF_4)_4 \cdot 7H_2O$

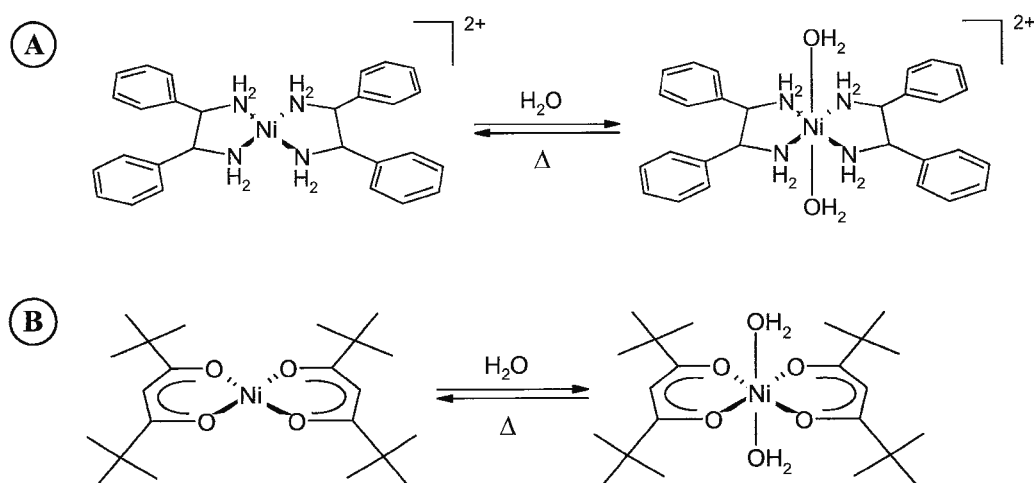
#### 5.5.20.1. Características de los complejos planocuadrados de Ni(II)

La mayoría de los complejos de Ni(II) son especies hexacoordinadas, aunque también se conocen especies con geometrías penta y tetraordinadas. A pesar de que, desde el punto de vista electrostático, la geometría más favorecida para un compuesto de Ni(II) tetraordinado es la tetraédrica, la mayoría de los compuestos de Ni(II) tetraordinados adoptan una geometría planocuadrada. Se puede explicar este hecho desde el punto de vista electrónico, ya que los orbitales  $d$  que están ocupados en un compuesto de Ni(II) planocuadrado ( $xz$ ,  $yz$ ,  $xy$  y  $z^2$ ), son más estables que los que se ocupan en un entorno tetraédrico ( $z^2$ ,  $x^2-y^2$  y dos de los orbitales degenerados  $xy$ ,  $xz$  y  $yz$ ).

Muchos complejos de Ni(II) planocuadrados interactúan con moléculas de disolvente para aumentar su número de coordinación. Algunas de estas reacciones son

reversibles, ya que hay complejos que liberan las moléculas de disolvente coordinadas. Un ejemplo de este tipo de compuestos es el de la sal de Lifschitz y la del complejo  $\beta$ -dicetónico representados en la **figura 5.5.18**, que tienen la capacidad de coordinar y descoordinar moléculas de agua para intercambiar su estructura de octaédrica a plano cuadrada, respectivamente.

La conversión de una geometría en otra repercute tanto en las propiedades magnéticas como en las propiedades ópticas de los complejos, ya que los complejos planocuadrados de Ni(II) suelen ser de color amarillo, naranja o rojo y son diamagnéticos, mientras que los octaédricos son de color blanco, verde o violeta y son paramagnéticos.



**Figura 5.5.18.** Equilibrio entre geometrías planocuadradas y octaédricas de una sal de Lifschitz (A) y de un complejo  $\beta$ -dicetónico de Ni(II) (B).

Básandonos únicamente en la coloración anaranjada presentada por el complejo  $[Ni_2L^5](BF_4)_4 \cdot 7H_2O$  podríamos predecir una coordinación planocuada para cada centro metálico de Ni(II). Sin embargo, los estudios de magnetismo de dicho complejo (ver apartado 5.5.27) ponen de manifiesto la naturaleza paramagnética de dicha muestra, lo que será indicativo de un índice de coordinación seis para cada centro metálico de Ni(II). Esto puede ser debido posiblemente a la coordinación de las moléculas de agua presentes en la propia muestra o bien a las moléculas de agua presentes en el ambiente.

Con el objetivo de estudiar la influencia que los distintos disolventes y los haluros (F<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, I<sup>-</sup>) pueden tener en las propiedades coordinativas del complejo [Ni<sub>2</sub>L<sup>5</sup>](BF<sub>4</sub>)<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O, se llevó a cabo la preparación de los compuestos que se presentan a continuación.

#### **5.5.20.2. Compuestos derivados del complejo [Ni<sub>2</sub>L<sup>5</sup>](BF<sub>4</sub>)<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O**

La reacción en nitrometano seco entre el macrociclo L<sup>5</sup> y la sal Ni(BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O permitió obtener un sólido de color naranja, cuyo análisis elemental responde a la siguiente fórmula [Ni<sub>2</sub>L<sup>5</sup>](BF<sub>4</sub>)<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O. Cuando este compuesto se disolvió en acetonitrilo, se obtuvo una disolución de color malva. El tratamiento de la disolución resultante con una alícuota de éter permitió aislar un sólido de color malva que fue separado por centrifugación, secado en la línea de vacío y que responde a la fórmula [Ni<sub>2</sub>L<sup>5</sup>(CH<sub>3</sub>CN)<sub>4</sub>](BF<sub>4</sub>)<sub>4</sub>·3H<sub>2</sub>O. La difusión lenta de éter, conteniendo pequeñas cantidades traza de nitrometano, en una disolución de acetonitrilo del complejo aislado anteriormente, permitió obtener unos cristales de color malva adecuados para su estudio por difracción de rayos X de fórmula [Ni<sub>2</sub>L<sup>5</sup>(CH<sub>3</sub>CN)<sub>4</sub>](BF<sub>4</sub>)<sub>4</sub>·4H<sub>2</sub>O·2CH<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>.

Cuando el complejo [Ni<sub>2</sub>L<sup>5</sup>](BF<sub>4</sub>)<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O se disolvió en etanol, se obtuvo una disolución incolora. El tratamiento de la disolución resultante con una alícuota de éter permitió aislar un sólido de color blanco que fue separado por centrifugación, secado en la línea de vacío y que responde a la fórmula [Ni<sub>2</sub>L<sup>5</sup>(μ-OH)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>](BF<sub>4</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O. La difusión lenta de éter en una disolución de etanol del complejo aislado anteriormente, permitió obtener unos cristales de color blanco cuyo estudio por difracción de rayos X nos permitió determinar la estructura del catión complejo [Ni<sub>2</sub>L<sup>5</sup>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>]<sup>4+</sup>.

La disolución del complejo [Ni<sub>2</sub>L<sup>5</sup>](BF<sub>4</sub>)<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O en agua permitió obtener una disolución de color azul. El tratamiento de la disolución resultante con una alícuota de éter permitió aislar un sólido de color azul que fue separado por centrifugación, secado en la línea de vacío y que responde a la fórmula [Ni<sub>2</sub>L<sup>5</sup>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>](BF<sub>4</sub>)<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O.

La adición lenta de una disolución de la correspondiente sal de tetrabutilmonio (TBA= But<sub>4</sub>NH<sub>4</sub>) a una disolución del complejo [Ni<sub>2</sub>L<sup>5</sup>](BF<sub>4</sub>)<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O en acetonitrilo, permitió aislar los correspondientes complejos caracterizados como los derivados halogenados [Ni<sub>2</sub>L<sup>5</sup>](X)<sub>4</sub>·xH<sub>2</sub>O (X= F, Cl, Br, I).

**Tabla 5.5.16.** Datos del análisis elemental (C, N, S, H) y de conductividad molar de los compuestos derivados de  $[Ni_2L^5](BF_4)_4 \cdot 7H_2O$ .

Complejo	Datos analíticos (teóricos)				Conductividad	
	%C	%N	%S	%H	$\Lambda_M^*$	electrolito
$[Ni_2L^5(CH_3CN)_4](BF_4)_4 \cdot 3H_2O$	31,2 (31,9)	12,1 (12,4)	5,2 (5,7)	5,1 (4,6)	269 <sup>a</sup>	2:1
$[Ni_2L^5(\mu-OH)(H_2O)_2](BF_4)_3 \cdot 6H_2O$	26,7 (26,8)	7,9 (8,5)	6,3 (6,5)	4,9 (5,2)	152 <sup>b</sup>	3:1
$[Ni_2L^5(H_2O)_4](BF_4)_4 \cdot 6H_2O$	24,0 (24,2)	7,1 (7,7)	4,2 (5,8)	4,7 (4,9)	-	-
$[NiL^5]F_4 \cdot 7H_2O$	34,7 (34,5)	8,8 (10,9)	8,4 (8,3)	6,4 (6,3)	183 <sup>c</sup>	1:1
$[NiL^5]Cl_4 \cdot 7H_2O$	32,0 (32,0)	9,9 (10,1)	7,9 (7,7)	5,3 (5,8)	195 <sup>c</sup>	1:1
$[NiL^5]Br_4 \cdot 6H_2O$	26,5 (26,6)	8,4 (8,5)	6,5 (6,5)	4,3 (4,6)	222 <sup>c</sup>	2:1-3:1
$[NiL^5]I_4 \cdot 3H_2O$	23,6 (23,5)	7,4 (7,5)	5,8 (5,6)	3,5 (3,5)	245 <sup>c</sup>	2:1-3:1

\* $\Omega^{-1}cm^2mol^{-1}$ : (a)  $CH_3CN$ , (b)  $EtOH$ , (c) Acetona

### 5.5.21. Espectroscopia IR de los compuestos derivados de $[Ni_2L^5](BF_4)_4 \cdot 7H_2O$

Los espectros IR de todos los complejos fueron realizados en pastillas de KBr. Las vibraciones  $\nu(C=N)$  y  $\nu(C=C)$  de los grupos piridina aparecen generalmente desplazadas hacia números de onda mayores lo cual sugiere la coordinación del nitrógeno piridínico a los átomos metálicos.<sup>154</sup>

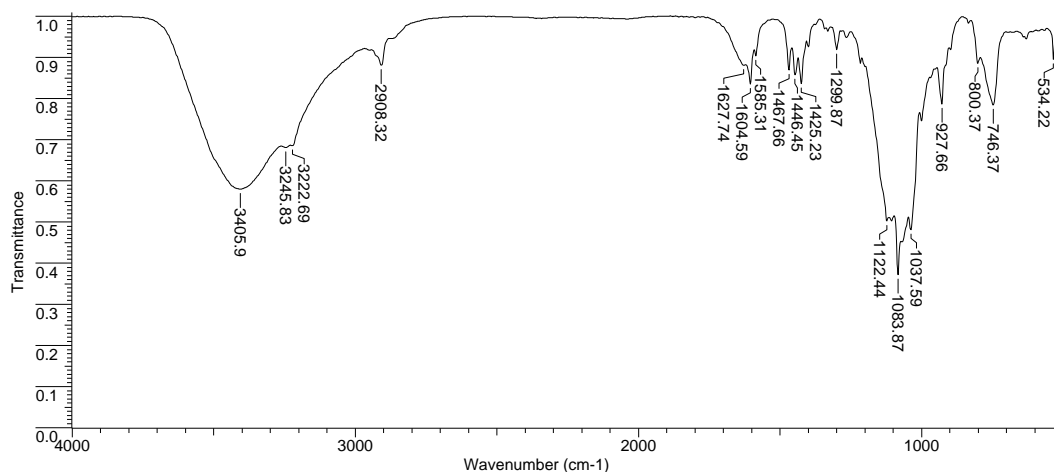
Los espectros IR de los complejos sintetizados con grupos tetrafluoroborato como contraión, muestran una banda con tres componentes en torno a 1121, 1108 y 1090 asignable al modo de vibración de tensión asimétrica  $\nu_{as}(B-F)$  y otra banda en torno a 800  $cm^{-1}$ . No es de descartar que el desdoblamiento de las bandas pueda ser debido a interacciones por enlace de hidrógeno.

*Discusión de resultados*

*Ligandos [H<sub>4</sub>L<sup>5</sup>]Cl<sub>4</sub> y L<sup>5</sup>*

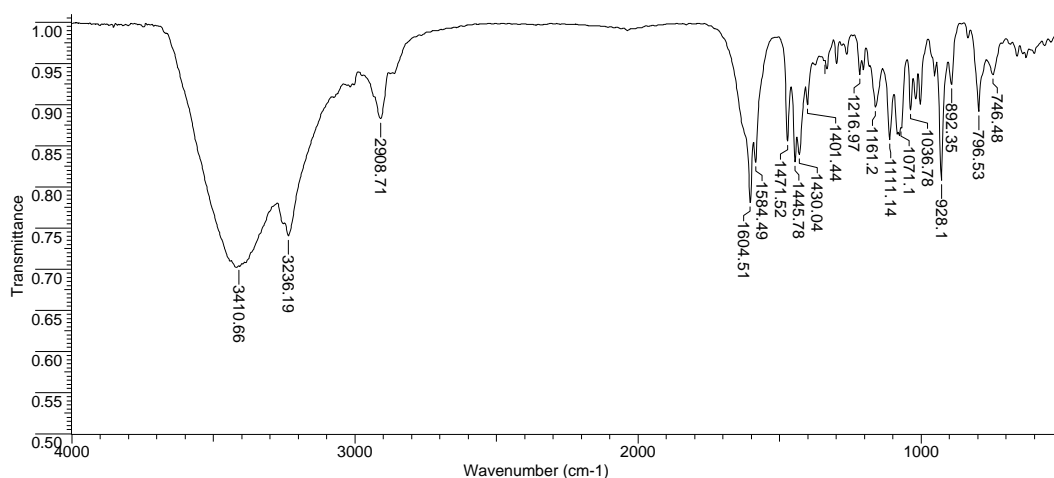
**Tabla 5.5.17.** Datos de espectroscopia IR de los compuestos derivados de [Ni<sub>2</sub>L<sup>5</sup>](BF<sub>4</sub>)<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O.

	IR (cm <sup>-1</sup> )	
	$\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{ar}}$ , $\nu(\text{C}=\text{N})_{\text{py}}$	$\nu(\text{BF}_4^-)$
[Ni <sub>2</sub> L <sup>5</sup> (CH <sub>3</sub> CN) <sub>4</sub> ](BF <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> ·3H <sub>2</sub> O	1604, 1446	1122, 1105, 1083, 1037, 800
[Ni <sub>2</sub> L <sup>5</sup> (μ-OH)(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ](BF <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O	1604, 1446	1123, 1104, 1083, 1037, 801
[Ni <sub>2</sub> L <sup>5</sup> (H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> ](BF <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> ·6H <sub>2</sub> O	1604, 1446	1123, 1105, 1083, 1037, 799
[Ni <sub>2</sub> L <sup>5</sup> ]F <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O	1605, 1469	-
[Ni <sub>2</sub> L <sup>5</sup> ]Cl <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O	1604, 1445	-
[Ni <sub>2</sub> L <sup>5</sup> ]Br <sub>4</sub> ·6H <sub>2</sub> O	1604, 1446	-
[Ni <sub>2</sub> L <sup>5</sup> ]I <sub>4</sub> ·3H <sub>2</sub> O	1603, 1443	-



**Espectro 5.5.12.** Espectro IR del complejo [Ni<sub>2</sub>L<sup>5</sup>(CH<sub>3</sub>CN)<sub>4</sub>](BF<sub>4</sub>)<sub>4</sub>·3H<sub>2</sub>O.





**Espectro 5.5.13.** Espectro IR del complejo  $[Ni_2L^5]Cl_4 \cdot 7H_2O$ .

### 5.5.22. Espectrometría de masas de los compuestos derivados del complejo $[Ni_2L^5](BF_4)_4 \cdot 7H_2O$

Los espectros de masas de todos los compuestos derivados del complejo  $[Ni_2L^5](BF_4)_4 \cdot 7H_2O$  se realizaron mediante la técnica FAB de ion positivo utilizando como matriz alcohol *m*-nitrobencílico (**tabla 5.5.18**).

En la mayoría de los casos se observan picos correspondientes a las especies  $[ML^5]^+$  y  $[M_2L^5]^+$ , aunque en el caso de los compuestos  $[Ni_2L^5(H_2O)_4](BF_4)_4 \cdot 6H_2O$  y  $[Ni_2L^5]Br_4 \cdot 6H_2O$  se observan los fragmentos  $[ML^5(H_2O)_3]^+$  y  $[M_2L^5(H_2O)]^+$ , respectivamente.

En el caso de los complejos  $[Ni_2L^5(CH_3CN)_4](BF_4)_4 \cdot 3H_2O$  y  $[Ni_2L^5(H_2O)_4](BF_4)_4 \cdot 6H_2O$  la presencia de picos a *m/z* 773 y 755 asignables a los fragmentos  $[M_2L^5(BF_4)(CH_3CN)_3]^+$  y  $[M_2L^5(BF_4)_2(H_2O)]^+$ , respectivamente, podrían ser indicativos de la coordinación de las moléculas de los disolventes empleados en cada caso a los centros metálicos.

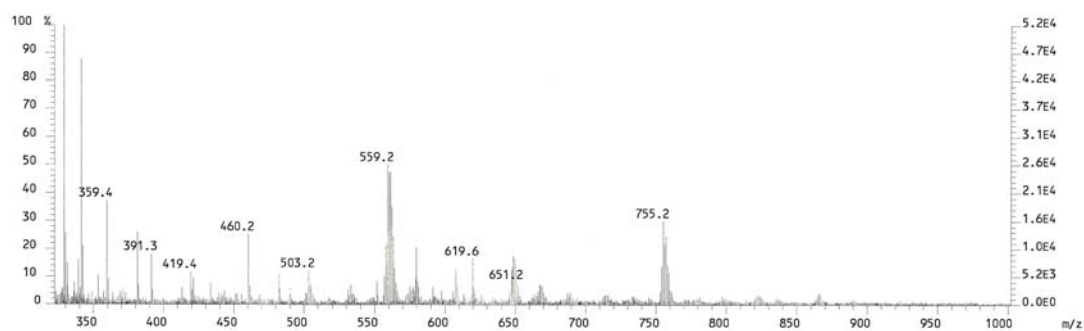
En el caso concreto de los haluro-complejos, la presencia de picos correspondientes a las especies  $[ML^5X_3]^+$ ,  $[M_2L^5X_n]^+$  (*n*=1, 2 ó 3)  $[M_2L^5X(BF_4)]^+$ ,  $[M_2L^5X(BF_4)_2]^+$ , podría ser indicativo de la posible coordinación de los iones haluro F<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup> o I<sup>-</sup> a los centros metálicos de Ni(II).

Discusión de resultados

Ligandos  $[H_4L^5]Cl_4$  y  $L^5$

**Tabla 5.5.18.** Datos de espectrometría de masas FAB<sup>+</sup> de los compuestos derivados del complejo  $[Ni_2L^5](BF_4)_4 \cdot 7H_2O$ .

Masas (FAB <sup>+</sup> )		
	Picos	Asignación
$[Ni_2L^5(CH_3CN)_4](BF_4)_4 \cdot 3H_2O$	559	$[Ni_2L^5]^+$
	667	$[Ni_2L^5(BF_4)(H_2O)]^+$
	745	$[Ni_2L^5(H_2O)(CH_3CN)_4]^+$
	773	$[Ni_2L^5(BF_4)(CH_3CN)_3]^+$
$[Ni_2L^5(\mu-OH)(H_2O)_2](BF_4)_3 \cdot 6H_2O$	503	$[NiL^5]^+$
	579	$[Ni_2L^5(\mu-OH)]^+$
	753	$[Ni_2L^5(\mu-OH)(BF_4)_2]^+$
$[Ni_2L^5(H_2O)_4](BF_4)_4 \cdot 6H_2O$	560	$[NiL^5(H_2O)_3]^+$
	648	$[Ni_2L^5(BF_4)]^+$
	755	$[Ni_2L^5(BF_4)_2(H_2O)]^+$
$[Ni_2L^5]F_4 \cdot 7H_2O$	503	$[NiL^5]^+$
	559	$[Ni_2L^5]^+$
	619	$[Ni_2L^5F_3]^+$
$[Ni_2L^5]Cl_4 \cdot 7H_2O$	560	$[Ni_2L^5]^+$
	597	$[Ni_2L^5Cl]^+$
	635	$[Ni_2L^5Cl_2]^+$
$[Ni_2L^5]Br_4 \cdot 6H_2O$	579	$[Ni_2L^5(H_2O)]^+$
	607	$[NiL^5BrNa]^+$
	625	$[NiL^5BrNa(H_2O)]^+$
	733	$[Ni_2L^5(BF_4)Br]^+$
$[Ni_2L^5]I_4 \cdot 3H_2O$	668	$[Ni_2L^5(BF_4)(H_2O)]^+$
	766	$[NiL^5(BF_4)Na_2I]^+$



**Espectro 5.5.14.** Espectro de masas FAB<sup>+</sup> del complejo  $[NiL^5]F_4 \cdot 7H_2O$ .

### 5.5.23. Medidas de conductividad de los compuestos derivados del complejo $[Ni_2L^5](BF_4)_4 \cdot 7H_2O$

Para medir los valores de conductividad molar a temperatura ambiente de los compuestos derivados del complejo  $[Ni_2L^5](BF_4)_4 \cdot 7H_2O$  se emplearon distintos disolventes adecuados en cada caso a la solubilidad de los compuestos. La conductividad de  $[Ni_2L^5(CH_3CN)_4](BF_4)_4 \cdot 3H_2O$  se midió en acetonitrilo, obteniendo un valor dentro del rango establecido para electrolitos 2:1, siendo esto indicativo de que dos contraiones no se encuentran coordinados en disolución. La conductividad del compuesto  $[Ni_2L^5(\mu-OH)(H_2O)_2](BF_4)_3 \cdot 6H_2O$  se midió en etanol, obteniéndose un valor dentro del rango establecido para electrolitos 3:1, siendo esto indicativo de que tres contraiones no se encuentran coordinados en disolución. La conductividad de todos los haluro-complejos se midió en acetona, obteniéndose un valor dentro del rango establecido para electrolitos 1:1 en el caso de los compuestos  $[Ni_2L^5]F_4 \cdot 7H_2O$  y  $[Ni_2L^5]Cl_4 \cdot 7H_2O$ . Para los compuestos  $[Ni_2L^5]Br_4 \cdot 6H_2O$  y  $[Ni_2L^5]I_4 \cdot 3H_2O$  el valor de conductividad está situado entre los rangos establecidos para electrolitos 2:1-3:1.

### 5.5.24. Estructura cristalina del complejo $[Ni_2L^5(CH_3CN)_4](BF_4)_4 \cdot 4H_2O \cdot 2CH_3NO_2$

La difusión lenta de éter, conteniendo pequeñas cantidades traza de nitrometano, en una disolución del complejo  $[Ni_2L^5(CH_3CN)_4](BF_4)_4 \cdot 3H_2O$  en acetonitrilo, permitió obtener unos cristales de color malva adecuados para su estudio por difracción de rayos X de fórmula  $[Ni_2L^5(CH_3CN)_4](BF_4)_4 \cdot 4H_2O \cdot 2CH_3NO_2$ .

Los datos cristalográficos se encuentran recogidos en la **tabla 5.5.19**. La estructura cristalina y las distancias y ángulos de enlace más importantes se muestran en la **figura 5.5.19**.

Se trata de un complejo dinuclear con dos átomos de Ni(II) en el interior de la cavidad macrocíclica en un entorno octaédrico distorsionado donde cada átomo metálico se encuentra coordinado a un átomo de N de un anillo piridínico, dos átomos de N secundarios y a un átomo de S del esqueleto del ligando y a dos átomos de N provenientes de dos moléculas de acetonitrilo.

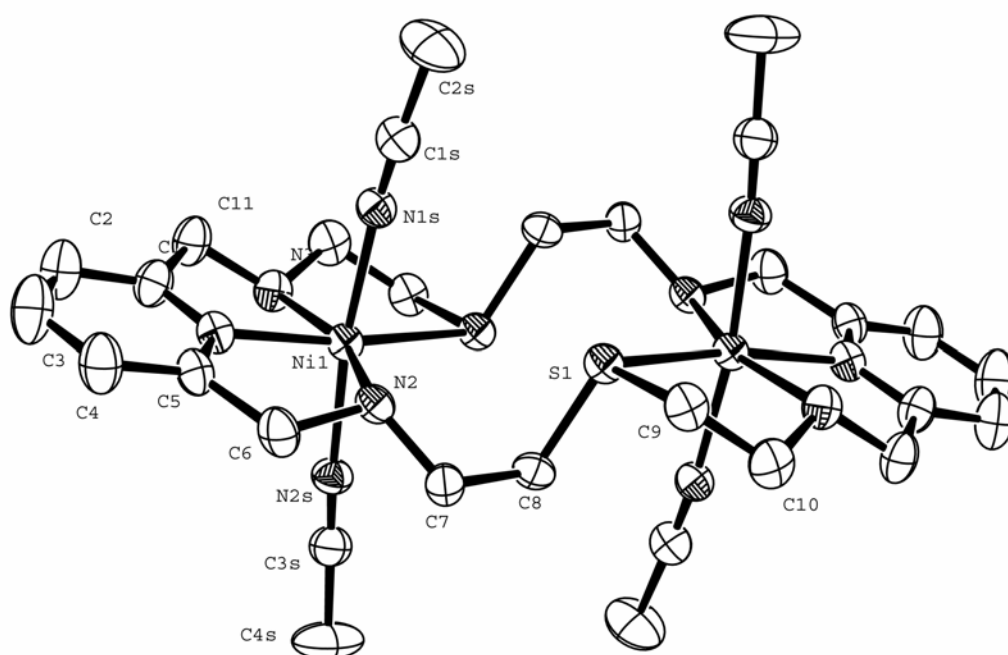
## Discusión de resultados

### Ligandos $[H_4L^5]Cl_4$ y $L^5$

La distancia de enlace más larga se establece entre cada átomo metálico y el átomo de S, y la más corta tiene lugar con el átomo de N piridínico. La conformación del ligando es escalonada, con los anillos piridínicos paralelos, y una distancia entre los planos que contienen a los anillos piridínicos de 1,98 Å.

Los dos grupos  $BF_4^-$  se encuentran desordenados y presentan cada uno de los cuatro átomos de fluor desdoblados en dos posiciones. No se observan interacciones tipo  $\pi,\pi$ -stacking en la red.

En la estructura se observan un gran número de interacciones por enlace de hidrógeno entre los grupos  $BF_4^-$  y los átomos de hidrógeno de los grupos amino secundarios del ligando.



**Figura 5.5.19.** Estructura cristalina del complejo  $[Ni_2L^5(CH_3CN)_4](BF_4)_4 \cdot 4H_2O$ .

$2CH_3NO_2$ . Distancias de enlace (Å) y ángulos ( $^\circ$ ):

Ni(1)-N(1) 1,996(4), Ni(1)-N(2S) 2,078(4), Ni(1)-N(1S) 2,093(5), Ni(1)-N(3) 2,098(4), Ni(1)-N(2) 2,164(4), Ni(1)-S(1)#1 2,4831(15), N(1)-Ni(1)-N(2S) 96,70(18), N(1)-Ni(1)-N(1S) 88,85(18), N(2S)-Ni(1)-N(1S) 172,82(18), N(1)-Ni(1)-N(3) 79,86(18), N(2S)-Ni(1)-N(3) 91,87(18), N(1S)-Ni(1)-N(3) 93,60(17), N(1)-Ni(1)-N(2) 80,53(17), N(2S)-Ni(1)-N(2) 87,38(17), N(1S)-Ni(1)-N(2) 89,05(16), N(3)-Ni(1)-N(2) 160,16(18), N(1)-Ni(1)-S(1)#1 163,88(13), N(2S)-Ni(1)-S(1)#1 85,78(14), N(1S)-Ni(1)-S(1)#1 90,14(13), N(3)-Ni(1)-S(1)#1 84,14(13), N(2)-Ni(1)-S(1)#1 115,54(12).

**Tabla 5.5.19.** Datos cristalográficos del complejo  $[Ni_2L^5(CH_3CN)_4](BF_4)_4 \cdot 4H_2O \cdot 2CH_3NO_2$ .

Fórmula empírica	$C_{17}H_{17}B_2N_6O Ni F_8 S$
Peso fórmula	585,76
Temperatura	293(2) K
Longitud de onda	0,71073 Å
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	P2(1)/n
	a = 13,079(4) Å
Dimensiones de la celdilla unidad	b = 18,517(7) Å $\beta$ = 114,836(16)°
	c = 13,181(4) Å
Volumen	2897,0(17) Å <sup>3</sup>
Z	4
Densidad calculada	1,343 g/cm <sup>3</sup>
Coefficiente de absorción	0,812 mm <sup>-1</sup>
F(000)	1180
Dimensiones del cristal	0,36 x 0,12 x 0,07 mm <sup>3</sup>
Intervalo de $\theta$ para la toma de datos	1,84 a 26,37 °
Intervalo de los índices de Miller	$-16 \leq h \leq 14, 0 \leq k \leq 23, 0 \leq l \leq 16$
Reflexiones medidas/ independientes	27242 / 5899 [R(int) = 0,0465]
Método de refinamiento	Mínimos cuadrados de F <sup>2</sup>
Datos/Restricciones/Parámetros	5899 / 0 / 388
Calidad del ajuste de F <sup>2</sup>	0,996
Índice de acuerdo (R) final [ $I > 2 \sigma(I)$ ]	R1 = 0,0736, wR2 = 0,2178
Índice R (todos los datos)	R1 = 0,1181, wR2 = 0,2451
Densidad electrónica residual máx./mín.	1,306 and -0,420 eÅ <sup>-3</sup>

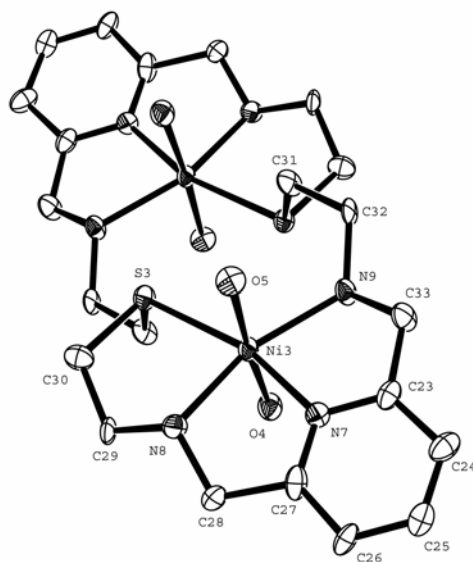
### 5.5.25. Estructura cristalina del catión complejo $[Ni_2L^5(H_2O)_4]^{4+}$

La difusión lenta de éter en una disolución del complejo  $[Ni_2L^5(\mu-OH)(H_2O)_2](BF_4)_3 \cdot 3H_2O$  en etanol, permitió obtener unos cristales incoloros adecuados para su estudio por difracción de rayos X. Aunque no fue posible la resolución total de dicho cristal, se pudo determinar la estructura del catión complejo  $[Ni_2L^5(H_2O)_4]^{4+}$ .

La estructura cristalina y las distancias y ángulos de enlace más importantes se muestran en la **figura 5.5.20**.

En el catión complejo  $[Ni_2L^5(H_2O)_4]^{4+}$  se encuentran dos iones Ni(II) en el interior de la cavidad macrocíclica presentando cada uno de ellos un entorno octaédrico distorsionado por coordinación a un átomo de N de un anillo piridínico, dos átomos de N secundarios, un átomo de S y a dos moléculas de agua.

No se observan interacciones de tipo  $\pi,\pi$ -stacking en la estructura.



**Figura 5.5.20.** Estructura cristalina del catión complejo  $[Ni_2L^5(H_2O)_4]^{4+}$ . Distancias de enlace (Å) y ángulos ( $^\circ$ ):

N(7)-Ni(3)-O(5) 94,3(3), N(7)-Ni(3)-N(8) 79,9(3), O(5)-Ni(3)-N(8) 90,3(3), N(7)-Ni(3)-O(4) 86,8(3), O(5)-Ni(3)-O(4) 175,3(3), N(8)-Ni(3)-O(4) 94,4(3), N(7)-Ni(3)-N(9) 80,4(3), O(5)-Ni(3)-N(9) 87,5(3), N(8)-Ni(3)-N(9) 159,9(3), O(4)-Ni(3)-N(9) 88,2(3), N(7)-Ni(3)-S(3) 164,3(2), O(5)-Ni(3)-S(3) 89,8(2), N(8)-Ni(3)-S(3) 85,0(2), O(4)-Ni(3)-S(3) 90,37(19), N(9)-Ni(3)-S(3) 114,9(2).

### 5.5.26. Estructura cristalina del complejo $[Ni_2L^5(\mu-Cl)(H_2O)_2](BF_4)_3 \cdot 2H_2O$

Por recristalización de una disolución del complejo  $[Ni_2L^5(\mu-OH)(H_2O)_2](BF_4)_4 \cdot 3H_2O$  en el líquido iónico cloruro de 1-butil-3-metil-imidazolio (BMIM) se obtuvieron unos cristales de color blanco adecuados para su estudio por difracción de rayos X de fórmula  $[Ni_2L^5(\mu-Cl)(H_2O)_2](BF_4)_3 \cdot 2H_2O$ .

La celda unidad contiene cuatro cavidades relacionadas por simetría potencialmente ocupadas por aniones desordenados, probablemente tetrafluoroboratos. El volumen de cada cavidad es  $145 \text{ \AA}^3$ . Los intentos de modelar moléculas de tetrafluoroborato dentro de las cavidades no dio lugar a un modelo aceptable. Como estrategia alternativa, se empleó la función SQUEEZE<sup>200</sup> de PLATON<sup>201</sup> con el objetivo de eliminar la contribución de la densidad electrónica en la región de los datos de intensidad. El uso de esta estrategia y el consiguiente modelo libre de disolvente dio lugar a resultados de refinamiento mucho mejores que los intentos de modelar los aniones tetrafluoroborato. Este modelo libre de disolvente y sus datos de intensidad fueron usados en el refinamiento. En cada cavidad se encontraron un total  $50 e^-$ , lo que corresponde aproximadamente a un ion tetrafluoroborato por cavidad, necesarios para conseguir la electroneutralidad del compuesto.

Los datos cristalográficos se encuentran recogidos en la **tabla 5.5.20**. La estructura cristalina y las distancias y ángulos de enlace más importantes se muestran en la **figura 5.5.21**.

En la red está presente el catión complejo  $[Ni_2L^5(\mu-Cl)(H_2O)_2]^{3+}$ , tres iones  $BF_4^-$  y dos moléculas de agua de cristalización. El catión  $[Ni_2L^5(\mu-Cl)(H_2O)_2]^{3+}$ , presenta dos átomos de Ni(II) situados en el interior de la cavidad macrocíclica en un entorno octaédrico distorsionado, coordinados cada uno de ellos a un átomo de N de un anillo piridínico, dos átomos de N secundarios y a un átomo de S del esqueleto del ligando, a una molécula de agua y a un ion  $Cl^-$  que actúa como puente entre los dos centros metálicos. El plano ecuatorial estaría constituido por los tres átomos de N del ligando y por el ion  $Cl^-$ , mientras que en las posiciones apicales se sitúan la molécula de agua y el

<sup>200</sup> P. van der Sluis & A. L. Spek, *Acta Cryst.* A46, (1990), 194.

<sup>201</sup> A. L. Spek, PLATON. University of Utrecht, The Netherlands, (2001).

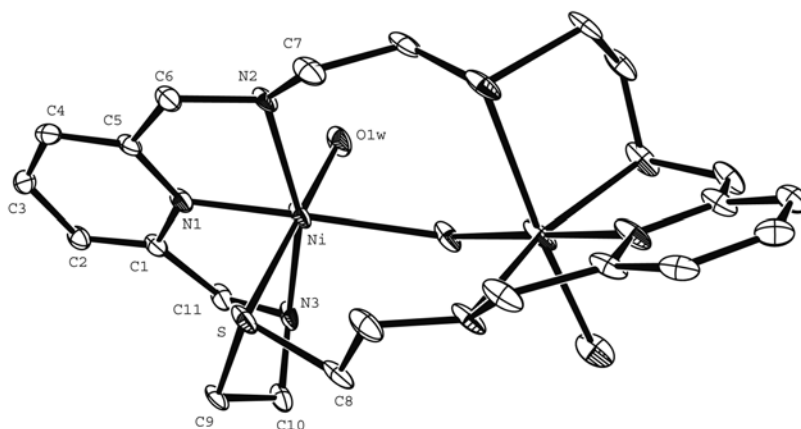
## Discusión de resultados

### Ligandos $[H_4L^5]Cl_4$ y $L^5$

átomo de S. El rms del plano formado por los cuatro átomos en posición ecuatorial es de 0,0029, estando los átomos de Ni(II) a 0,046 Å del plano.

El ligando está plegado y girado. El ángulo diedro entre dos planos que contienen a los anillos piridínicos es de 63,64°, y el ángulo entre los átomos de N piridínicos y el ion  $Cl^-$  que actúa como puente es de 137,2°.

La molécula de agua establece interacción por enlace de hidrógeno con uno de los átomos de F del ion  $BF_4^-$  localizado: [O2W-H21W...F2, H21W...F2, 2,14 Å O2W-H21W...F2, 169°]. No se observan interacciones de tipo  $\pi,\pi$ -stacking en la estructura.



**Figura 5.5.21.** Estructura cristalina del complejo  $[Ni_2L^5(\mu-Cl)(H_2O)_2](BF_4)_3 \cdot 2H_2O$ .

Distancias de enlace (Å) y ángulos (°):

Ni-N(1) 1,995(3), Ni-O(1W) 2,076(3), Ni-N(3) 2,125(3), Ni-N(2) 2,140(3), Ni-Cl(1) 2,3938(6), Ni-S 2,4865(10), N(1)-Ni-O(1W) 90,86(14), N(1)-Ni-N(3) 80,28(11), O(1W)-Ni-N(3) 90,27(12), N(1)-Ni-N(2) 78,81(11), O(1W)-Ni-N(2) 88,27(13), N(3)-Ni-N(2) 159,02(12), N(1)-Ni-Cl(1) 175,85(9), O(1W)-Ni-Cl(1) 86,64(11), N(3)-Ni-Cl(1) 96,41(9), N(2)-Ni-Cl(1) 104,40(9), N(1)-Ni-S 87,17(9), O(1W)-Ni-S 175,56(9), N(3)-Ni-S 85,47(9), N(2)-Ni-S 95,25(9), Cl(1)-Ni-S 95,09(3), Ni-Cl(1)-Ni#1 133,48(5).



**Tabla 5.5.20.** Datos cristalográficos del complejo  $[Ni_2L^5(\mu-Cl)(H_2O)_2](BF_4)_3 \cdot 2H_2O$ .

Fórmula empírica	$C_{22}H_{42}B_2N_6O_4Ni_2F_8S_2Cl$
Peso fórmula	845,23
Temperatura	100(2)
Longitud de onda	0,71073 Å
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	C2/c
Dimensiones de la celdilla unidad	$a = 13,856 \text{ Å}$
	$b = 19,805 \text{ Å} \quad \beta = 111,43^\circ$
	$c = 14,725 \text{ Å}$
Volumen	$3761,3 \text{ Å}^3$
Z	4
Densidad calculada	$1,493 \text{ g/cm}^3$
Coefficiente de absorción	$1,258 \text{ mm}^{-1}$
F(000)	1740
Dimensiones del cristal	$0,25 \times 0,07 \times 0,04 \text{ mm}^3$
Intervalo de $\theta$ para la toma de datos	$1,88 \text{ a } 26,38^\circ$
Intervalo de los índices de Miller	$-17 \leq h \leq 16, 0 \leq k \leq 24, 0 \leq l \leq 18$
Reflexiones medidas/ independientes	16289/ 3849 [R(int) = 0,0380]
Método de refinamiento	Mínimos cuadrados de $F^2$
Datos/Restricciones/Parámetros	3849 / 0 / 239
Calidad del ajuste de $F^2$	0,987
Índice de acuerdo (R) final [ $I > 2 \sigma(I)$ ]	$R1 = 0,0460, wR2 = 0,0946$
Índice R (todos los datos)	$R1 = 0,0780, wR2 = 0,1030$
Densidad electrónica residual máx./mín.	0,644 and -0,817 $e\text{Å}^{-3}$

### 5.5.27. Propiedades magnéticas

#### 5.5.27.1. Complejo $[Ni_2L^5](BF_4)_4 \cdot 7H_2O$

Los datos magnéticos del complejo  $[Ni_2L^5](BF_4)_4 \cdot 7H_2O$  fueron analizados en el intervalo de temperatura 2-300 K y se representan en la **figura 5.5.22**. La representación del producto  $\chi_M T$  respecto de la temperatura se ajusta muy bien a un supuesto dímero de Ni(II), con los siguientes parámetros calculados:

$$J = 3,1 \text{ cm}^{-1}; g = 2,11; D = 9,25 \text{ cm}^{-1}.$$

Se ha utilizado el Hamiltoniano dado en la **ec. 26** para ajustar los valores de  $\chi_M T$  ( $S_1 = S_2 = S_{Ni}$ ,  $S_{iz}$  es la componente z del operador  $S_i$ )

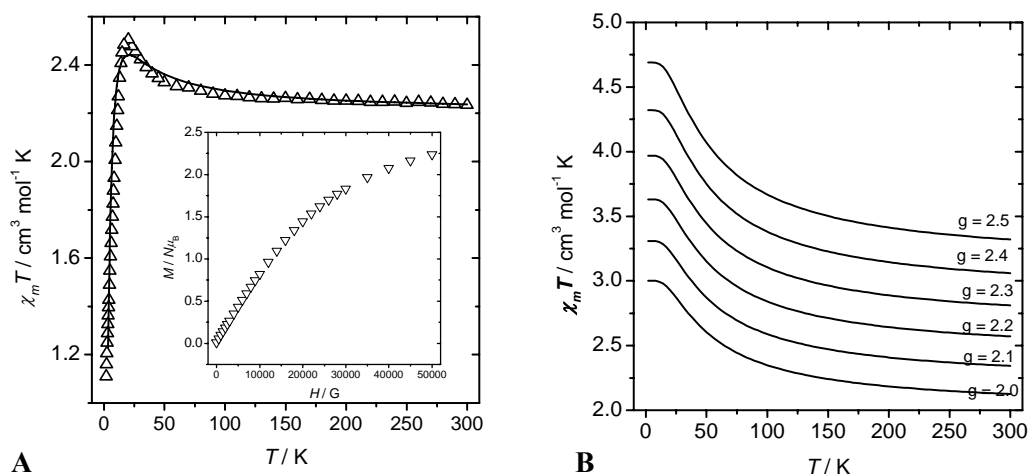
$$\hat{H} = -2JS_1S_2 + D_{Ni} \sum_{i=1,2} S_{ij}^2 + g\mu_B H S_{iz} \quad (\text{ec. 26})$$

$J$  es la constante de acoplamiento magnético entre los dos iones Ni(II),  $D_{Ni}$  es el parámetro de anisotropía axial de cada ion Ni(II),  $g$  es el factor  $g$  de cada ion Ni(II).

Los datos de la susceptibilidad magnética se han ajustado utilizando el programa MAGPACK<sup>202</sup> que permite la total diagonalización de matrices haciendo intervenir el parámetro  $D$ .

La curva presenta forma ascendente (desde 300 K hasta 20 K) indicando acoplamiento ferromagnético entre los iones Ni(II). A partir de 20 K hasta 2 K hay un decrecimiento muy pronunciado debido a la presencia de Zero-Field Splitting ( $D$ ) (*desdoblamiento a campo cero*) típico de los iones Ni(II), junto a la posibilidad de interacciones intermoleculares antiferromagnéticas. Los dos fenómenos ejercen el mismo efecto sobre la curva  $\chi_M T$  frente a la temperatura. La curva de la magnetización reducida ( $M/N\mu_B$ ) frente a  $H$  (**figura 5.5.22**) debería llegar hasta un valor de  $4 N\mu_B$  si no hubiera el efecto del parámetro  $D$ . La forma de la curva es más indicativa de la presencia de  $D$  (que debe ser apreciable) más que la presencia de interacciones intermoleculares.

<sup>202</sup> Magpack (*Magnetic Properties Analysis Package for Spin Clusters*). (a) J. J. Borrás-Almenar, J. M. Clemente-Juan, E. Coronado, B. S. Tsukerblat, *J. of Comput. Chem.*, 22, (2001), 985.; (b) J. J. Borrás-Almenar, J. M. Clemente-Juan, E. Coronado, B. S. Tsukerblat, *Inorg. Chem.*, 38, (1999), 6081.

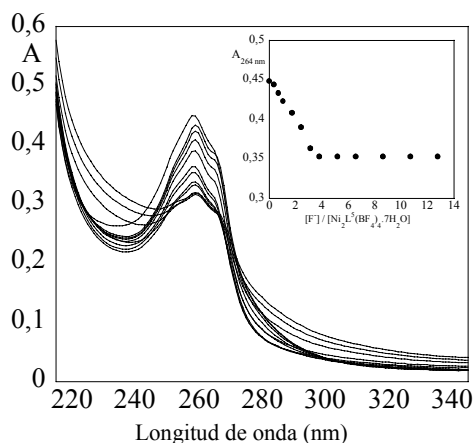


**Figura 5.5.22.** Representaciones del producto  $\chi_M T$  respecto de la temperatura y de la curva de la magnetización reducida ( $M/N\mu_B$ ) frente a  $H$  (A) del complejo y simulación del Ni(II) ferromagnético (B) para el complejo  $[\text{Ni}_2\text{L}^5](\text{BF}_4)_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ .

### 5.5.28. Espectroscopia electrónica de los compuestos derivados del complejo $[\text{Ni}_2\text{L}^5](\text{BF}_4)_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

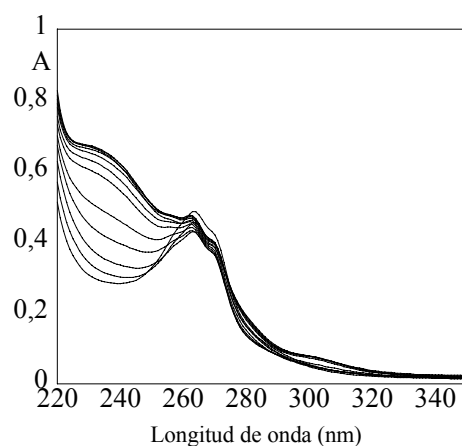
Con el fin de explorar el comportamiento del complejo dinuclear de Ni(II) como sensor aniónico, se llevó a cabo la valoración del mismo con la adición sucesiva de sales de tetrabutilamonio de los siguientes iones:  $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$  y  $\text{I}^-$ , empleando acetonitrilo como disolvente, a 298 K.

En el espectro de absorción del complejo  $[\text{Ni}_2\text{L}^5](\text{BF}_4)_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  registrado en acetonitrilo se observa una banda centrada a aproximadamente 264 nm ( $37878 \text{ cm}^{-1}$ ), asociada con la transición electrónica  $\pi-\pi^*$  de los anillos piridínicos presentes en el esqueleto macrocíclico. En la valoración del complejo  $[\text{Ni}_2\text{L}^5](\text{BF}_4)_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  con  $\text{F}^-$  (**figura 5.5.23**) se observa una disminución de la intensidad en la banda de absorción centrada a 264 nm hasta la adición de cuatro equivalentes de la sal TBAF, siendo esto indicativo de la existencia de la interacción metal-anión y de que cada centro metálico de Ni(II) presenta un entorno hexacoordinado por interacción con dos aniones  $\text{F}^-$ .



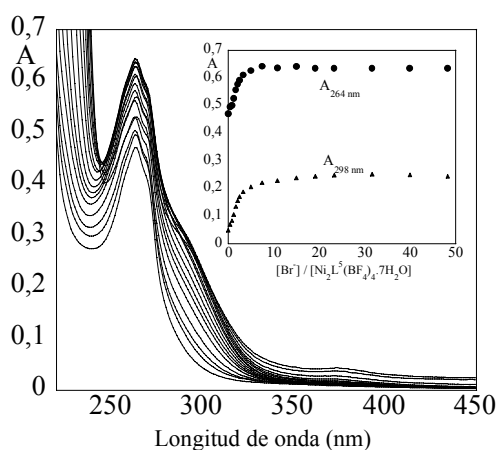
**Figura 5.5.23.** Valoración espectrofotométrica del complejo  $[Ni_2L^5](BF_4)_4 \cdot 7H_2O$  en acetonitrilo empleando como agente valorante TBAF ( $[Ni_2L^5](BF_4)_4 \cdot 7H_2O] = 1,00 \cdot 10^{-5}$  M,  $[TBAF] = 1,00 \cdot 10^{-2}$  M). El recuadro interior muestra los valores de absorbancia para  $\lambda = 264$  nm.

En la valoración del complejo  $[Ni_2L^5](BF_4)_4 \cdot 7H_2O$  con  $Cl^-$  (**figura 5.5.24**) no se observa una variación en la intensidad de la banda de absorción centrada a 264 nm, siendo esto indicativo de la ausencia de interacción metal-anión.



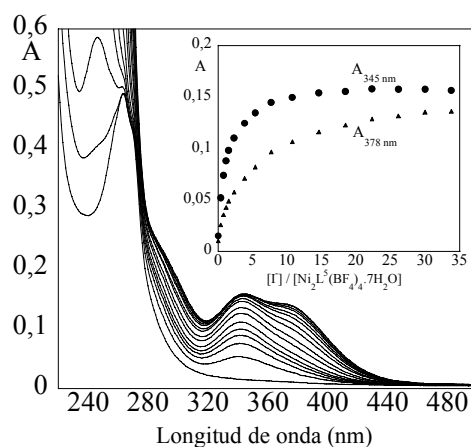
**Figura 5.5.24.** Valoración espectrofotométrica del complejo  $[Ni_2L^5](BF_4)_4 \cdot 7H_2O$  en acetonitrilo empleando como agente valorante TBACl ( $[Ni_2L^5](BF_4)_4 \cdot 7H_2O] = 1,00 \cdot 10^{-5}$  M,  $[TBACl] = 1,00 \cdot 10^{-2}$  M).

En la valoración del complejo  $[Ni_2L^5](BF_4)_4 \cdot 7H_2O$  con  $Br^-$  (**figura 5.5.25**) se observa un aumento de la intensidad en la banda de absorción centrada a 264 nm hasta la adición de cuatro equivalentes del anión, además de observarse la formación de dos nuevas bandas de transferencia de carga en torno a 298 y 376 nm que son indicativas de la existencia de una interacción fuerte metal-anión. El hecho de que el sistema se estabilice por adición de cuatro equivalentes del TBABr podría ser indicativo de que cada átomo de Ni(II) interacciona con dos iones  $Br^-$  presentando así un entorno hexacoordinado.



**Figura 5.5.25.** Valoración espectrofotométrica del complejo  $[Ni_2L^5](BF_4)_4 \cdot 7H_2O$  en acetonitrilo empleando como agente valorante TBABr ( $[Ni_2L^5](BF_4)_4 \cdot 7H_2O] = 1,00 \cdot 10^{-5}$  M,  $[TBABr] = 1,00 \cdot 10^{-2}$  M). El recuadro interior muestra los valores de absorbancia para  $\lambda = 264$  y  $298$  nm.

En la valoración del complejo  $[Ni_2L^5](BF_4)_4 \cdot 7H_2O$  con  $I^-$  (**figura 5.5.26**) se observa un aumento de la intensidad en la banda de absorción centrada a 264 nm además de observarse la formación de dos nuevas bandas en torno a 345 y 378 nm que son indicativas de la existencia de una interacción fuerte metal-anión.



**Figura 5.5.26.** Valoración espectrofotométrica del complejo  $[Ni_2L^5](BF_4)_4 \cdot 7H_2O$  en acetonitrilo empleando como agente valorante TBAI ( $[Ni_2L^5](BF_4)_4 \cdot 7H_2O] = 1,00 \cdot 10^{-5} M$ ,  $[TBAI] = 1,00 \cdot 10^{-2} M$ ). El recuadro interior muestra los valores de absorbancia para  $\lambda = 345$  y  $378$  nm.

El hecho de que en las valoraciones del complejo  $[Ni_2L^5](BF_4)_4 \cdot 7H_2O$  con los aniones  $F^-$ ,  $Br^-$  y  $I^-$  se observe que se alcanza una estabilidad en el espectro tras la adición de cuatro equivalentes del anión correspondiente, sugiere una interacción fuerte entre ambos tipos de compuestos, no siendo posible concluir lo mismo del estudio con el ion  $Cl^-$ . Por lo tanto, la existencia o ausencia de interacción no se podría justificar basándonos en el tamaño del anión, si no que se trata de una interacción selectiva debida a la existencia de interacciones apicales, no angulares.

### 5.5.29. Conclusiones

**I.** La reacción de ciclocondensación entre el precursor dicarbonílico 2,6-diformilpiridina y la amina 1,5-diamino-3-tiopentano, seguida de una reducción *in situ* con  $NaBH_4$  y el posterior tratamiento del producto resultante con HCl permitió aislar el ligando protonado  $[H_4L^5]Cl_4$ . Se han obtenido cristales del ligando para su estudio mediante difracción de rayos X de fórmula  $[H_4L^5](NO_3)_4$ .

**II.** Por recristalización lenta de una disolución acuosa del ligando  $[H_4L^5]Cl_4$  en presencia de  $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$  se obtuvieron cristales adecuados para su estudio por difracción de rayos X de fórmula  $[Cu_2L^5Cl_2](NO_3)_2$ . Se trata de un complejo dinuclear en el que dos átomos de Cu(II) se encuentran situados en el interior de la cavidad macrocíclica presentando una geometría piramidal de base cuadrada ligeramente distorsionada.

**III.** Se aisló el ligando desprotonado  $L^5$  a partir del clorohidrato  $[H_4L^5]Cl_4$ , por el tratamiento adecuado en disolución acuosa.

**IV.** En la reacción entre  $L^5$  y las sales de iones de metales de transición y post-transición, en etanol, se obtuvieron los complejos  $[Cu_2L^5](ClO_4)_4$ ,  $[M_2L^5](ClO_4)_4 \cdot xC_2H_6O$  ( $M = Co(II), Ni(II)$ ),  $[M_2L^5](NO_3)_4 \cdot xH_2O$  ( $M = Co(II), Ni(II), Cu(II)$ ),  $[Zn_2L^5](NO_3)_4 \cdot xC_2H_6O$  y  $[M_2L^5](BF_4)_4 \cdot xH_2O$  ( $M = Co(II), Ni(II), Cu(II)$ ).

**V.** En los espectros IR de los complejos se observan las bandas de vibración características del anillo de piridina que aparecen desplazadas con respecto al macrociclo libre debido a la coordinación del anillo de piridina a los átomos metálicos. En la mayoría de los perclorato-complejos se observa un desdoblamiento de las bandas que pone de manifiesto la presencia de algún anión perclorato coordinado. En los espectros IR de los nitrato-complejos la banda intensa a  $1384\text{ cm}^{-1}$  es asignable a la presencia de grupos  $NO_3^-$  iónicos. El desdoblamiento de la banda  $\nu_{as}(B-F)$  en el caso de los tetrafluoroborato-complejos de  $L^5$  posiblemente se deba a la existencia de interacciones por enlace de hidrógeno.

**VI.** El análisis de los espectros de masas ESI evidencian la presencia, en la mayoría de los casos, de picos correspondientes a especies dinucleares, apareciendo normalmente contraiones nitrato, perclorato o tetrafluoroborato.

**VII.** Se han obtenido cristales adecuados para el estudio mediante difracción de rayos X del complejo  $[Cu_2L^5(NO_3)_2](NO_3)_2$ . Se trata de un complejo dinuclear en el que dos átomos de Cu(II) se encuentran situados en el interior de la cavidad macrocíclica presentando una geometría piramidal de base cuadrada.

**VIII.** Se han obtenido cristales adecuados para el estudio mediante difracción de rayos X del complejo  $[Cu_2L^5(\mu-OH)](ClO_4)_3 \cdot H_2O$ . Se trata de un complejo dinuclear en el que dos átomos de Cu(II) se encuentran situados en el interior de la cavidad macrocíclica presentando un entorno planocuadrado ligeramente distorsionado.

**IX.** Se han obtenido cristales adecuados para el estudio mediante difracción de rayos X del complejo  $[Zn_2L^5(\mu-H_2O)(H_2O)_2] \cdot 4NO_3 \cdot 0,5H_2O$ . Se trata de un complejo dinuclear en el que dos átomos de Zn(II) se encuentran situados en el interior de la cavidad macrocíclica presentando cada uno de ellos un entorno piramidal cuadrado ligeramente distorsionado.

**X.** La representación de la inversa de la susceptibilidad magnética molar,  $\chi_M$ , respecto de la temperatura para el complejo  $[Cu_2L^5](NO_3)_4 \cdot 2H_2O$  sigue un comportamiento tipo Curie-Weiss para temperaturas superiores a los 20 K y un comportamiento antiferromagnético. Las interacciones magnéticas intradiméricas son sólo ligeramente mayores que las interdiméricas de manera que el comportamiento general se aproxima más al de una cadena que al de un dímero.

**XI.** Se han obtenido cristales adecuados para el estudio mediante difracción de rayos X del complejo  $[Cu_2L^5(\mu-OH)](BF_4)_3 \cdot H_2O \cdot 2CH_3NO_2$ . Se trata de un complejo dinuclear en el que dos átomos de Cu(II) se encuentran situados en el interior de la cavidad macrocíclica presentando cada uno de ellos un entorno planocuadrado ligeramente distorsionado.

**XII.** La representación de  $\chi_M T$  frente a  $T$  para el complejo  $[Co_2L^5](BF_4)_4 \cdot 8H_2O$  indica un comportamiento antiferromagnético, mientras que dicha representación en el caso del complejo  $[Cu_2L^5](BF_4)_4 \cdot 4H_2O$  refleja un comportamiento ferromagnético.

**XIII.** Los espectros electrónicos de los complejos de  $L^5$  obtenidos en agua a temperatura ambiente sugieren un índice de coordinación seis para los complejos de Co(II), Ni(II) y Cu(II), sin embargo, en este último caso, debido al efecto Jahn-Teller



presente en los complejos de Cu(II), esta banda también podría ser indicativa de una simetría tetragonal distorsionada para cada centro de cobre.

**XIV.** Tras disolver el complejo [Ni<sub>2</sub>L<sup>5</sup>](BF<sub>4</sub>)<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O en acetonitrilo, etanol o agua y el tratamiento posterior de las disoluciones resultantes con una alícuota de éter, permitió obtener los compuestos [Ni<sub>2</sub>L<sup>5</sup>(CH<sub>3</sub>CN)<sub>4</sub>](BF<sub>4</sub>)<sub>4</sub>·3H<sub>2</sub>O, [Ni<sub>2</sub>L<sup>5</sup>(μ-OH)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>](BF<sub>4</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O y [Ni<sub>2</sub>L<sup>5</sup>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>](BF<sub>4</sub>)<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O.

**XV.** La adición lenta de una disolución del correspondiente haluro de tetrabutilmonio a una disolución del complejo [Ni<sub>2</sub>L<sup>5</sup>](BF<sub>4</sub>)<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O en acetonitrilo, permitió aislar los correspondientes complejos sólidos caracterizados como los derivados halogenados [Ni<sub>2</sub>L<sup>5</sup>](X)<sub>4</sub>·xH<sub>2</sub>O (X= F, Cl, Br, I).

**XVI.** En los espectros IR de los compuestos derivados de [Ni<sub>2</sub>L<sup>5</sup>](BF<sub>4</sub>)<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O se observan las bandas de vibración características del anillo de piridina que aparecen generalmente desplazadas a números de onda mayores con respecto al macrociclo libre debido a la coordinación del nitrógeno piridínico a los átomos metálicos. En los espectros IR de los compuestos derivados de [Ni<sub>2</sub>L<sup>5</sup>](BF<sub>4</sub>)<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O con grupos tetrafluoroborato, el desdoblamiento de la banda ν<sub>as</sub>(B-F) posiblemente se deba a la existencia de interacciones por enlace de hidrógeno.

**XVII.** El análisis de los espectros de masas FAB<sup>+</sup>, de los compuestos derivados del complejo [Ni<sub>2</sub>L<sup>5</sup>](BF<sub>4</sub>)<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O, evidencia la presencia, en la mayoría de los casos, de picos correspondientes a especies dinucleares.

**XVIII.** Se han obtenido cristales adecuados para el estudio mediante difracción de rayos X del complejo [Ni<sub>2</sub>L<sup>5</sup>(CH<sub>3</sub>CN)<sub>4</sub>](BF<sub>4</sub>)<sub>4</sub>·4H<sub>2</sub>O·2CH<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>. Se trata de un complejo dinuclear en el que dos átomos de Ni(II) se encuentran situados en el interior de la cavidad macrocíclica presentando cada uno de ellos un entorno octaédrico distorsionado.

**XIX.** Se han obtenido cristales adecuados para el estudio mediante difracción de rayos X del catión complejo [Ni<sub>2</sub>L<sup>5</sup>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>]<sup>4+</sup>. Se trata de un complejo dinuclear en el que dos átomos de Ni(II) se encuentran situados en el interior de la cavidad macrocíclica presentando cada uno de ellos un entorno octaédrico distorsionado.

## *Discusión de resultados*

---

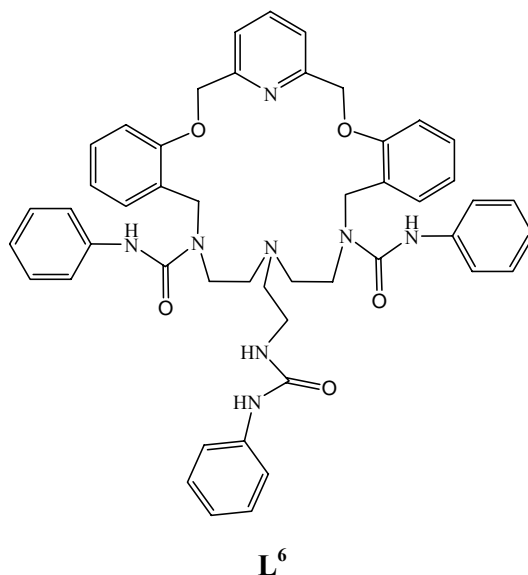
### *Ligandos $[H_4L^5]Cl_4$ y $L^5$*

**XX.** Se han obtenido cristales adecuados para el estudio mediante difracción de rayos X del complejo  $[Ni_2L^5(\mu-Cl)(H_2O)_2](BF_4)_3 \cdot 2H_2O$ . En la red está presente el catión complejo  $[Ni_2L^5(\mu-Cl)(H_2O)_2]^{3+}$  (presenta dos átomos de Ni(II) situados en el interior de la cavidad macrocíclica con un entorno octaédrico distorsionado), tres iones  $BF_4^-$  y dos moléculas de agua de cristalización.

**XXI.** La representación curva  $\chi_M T$  frente a la temperatura para el complejo  $[Ni_2L^5](BF_4)_4 \cdot 7H_2O$  desde 300 K hasta 20 K indica un acoplamiento ferromagnético entre los iones Ni(II). A partir de 20 K hasta 2 K refleja la existencia de interacciones intermoleculares antiferromagnéticas.

**XXII.** La selectividad del complejo  $[Ni_2L^5](BF_4)_4 \cdot 7H_2O$  frente a los aniones  $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$  y  $I^-$  no se podría justificar basándonos en el tamaño del anión, si no que se trata de una interacción selectiva debida a la existencia de interacciones apicales, no angulares.

## 5.6. Ligando L<sup>6</sup>



### 5.6.1. Síntesis del ligando L<sup>6</sup>

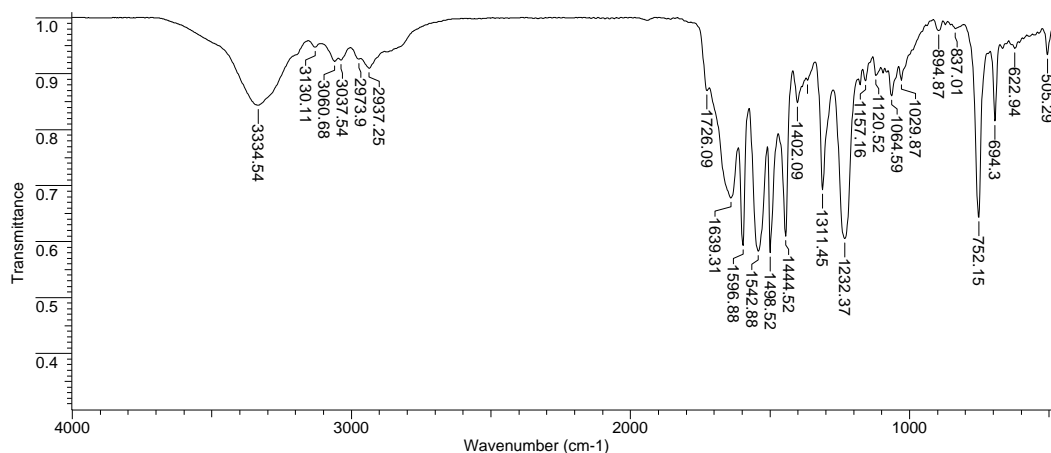
De la reacción de condensación entre el ligando L<sup>7</sup> previamente sintetizado y fenilisocianato en etanol absoluto, en relación estequiométrica 1:4, se obtuvo un producto aceitoso de color amarillo intenso que se caracterizó como el ligando macrocíclico L<sup>6</sup> con un rendimiento del 69,3 %.

El ligando fue caracterizado por análisis elemental, espectroscopia IR, espectrometría de masas FAB de ion positivo, RMN de <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C, DEPT, COSY y HMQC y espectroscopia UV-Vis y de emisión de fluorescencia. Los datos analíticos son concordantes con la formulación L<sup>6</sup>.0,5H<sub>2</sub>O.

En el espectro IR del ligando L<sup>6</sup> (**espectro 5.6.1**) las bandas debidas a la incorporación de los grupos *pendant-arms* fenilurea aparecen a 1726, 1639 cm<sup>-1</sup> [ $\nu(\text{C}=\text{O})$ ] y 3334 cm<sup>-1</sup> [ $\nu(\text{NH})$ ].<sup>152</sup>

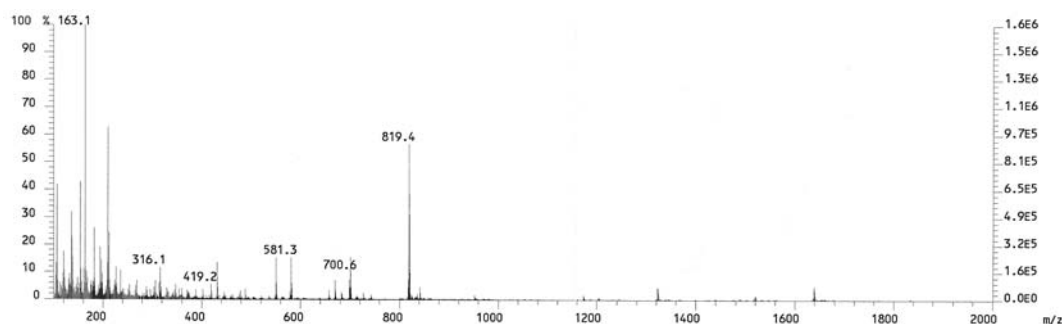
En el espectro se observan las bandas propias de la vibración de los dobles enlaces  $\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{ar}}$  y  $\nu(\text{C}=\text{N})_{\text{py}}$  alrededor de 1597 cm<sup>-1</sup> y 1444 cm<sup>-1</sup>.<sup>153</sup>

Ligandos L<sup>6</sup>



**Espectro 5.6.1.** Espectro IR del ligando L<sup>6</sup>.

El espectro de masas FAB<sup>+</sup> (**espectro 5.6.2**) confirma la presencia de los tres grupos fenilisocianato incorporados en el esqueleto del ligando ya que muestra un pico con valor de *m/z* de 819 correspondiente al macrociclo protonado [L<sup>6</sup>+H]<sup>+</sup>.

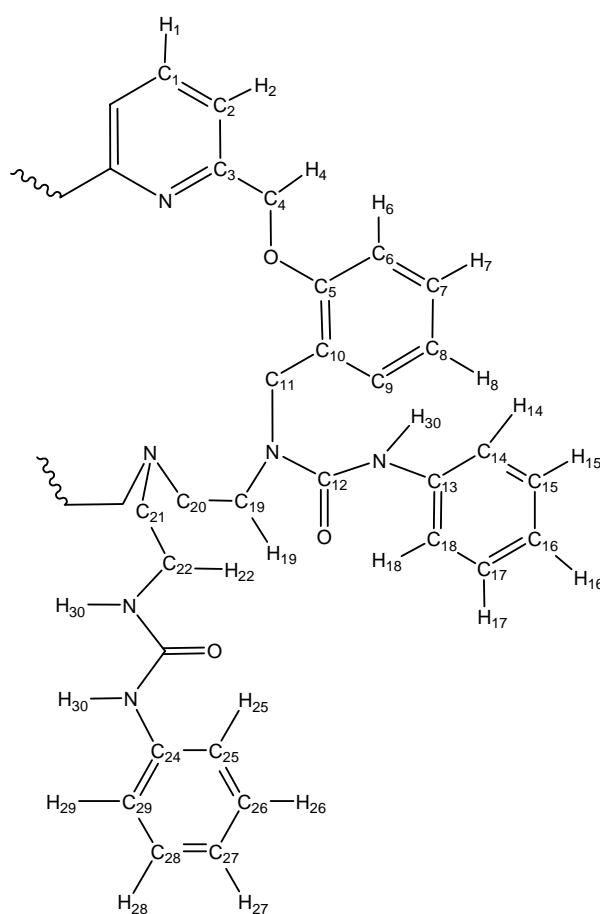


**Espectro 5.6.2.** Espectro de masas FAB<sup>+</sup> de L<sup>6</sup>.

Los espectros de RMN de <sup>1</sup>H (**espectro 5.6.3**) y <sup>13</sup>C realizados en DMSO, confirman la integridad del ligando L<sup>6</sup> en disolución. Para la asignación de las señales de los espectros se registraron los espectros homonuclear <sup>1</sup>H (COSY) y heteronuclear <sup>1</sup>H/<sup>13</sup>C (HSQC).

Las señales correspondientes a los átomos de hidrógenos piridínicos aparecen como un triplete y un doblete a 7,80 y 7,53 ppm, respectivamente, mientras que las señales correspondientes al resto de los protones aromáticos presentes en el ligando

L<sup>6</sup> aparecen como señales multiplete entre 7,33-6,82 ppm. A continuación, aparecen las señales asignables a los protones H<sub>4</sub> y H<sub>11</sub> de los puentes metileno como dos singletes a 5,16 y 4,49 ppm, respectivamente. Por último, a campo más alto, aparecen las señales correspondientes a los protones de los puentes etilénicos H<sub>19,22</sub> y H<sub>20,21</sub> como dos señales multiplete (**tabla 5.6.1**). Las señales correspondientes a los protones H<sub>30</sub> de los grupos -NH aparecen como tres señales singlete a 8,63, 8,29 y 6,06 ppm.

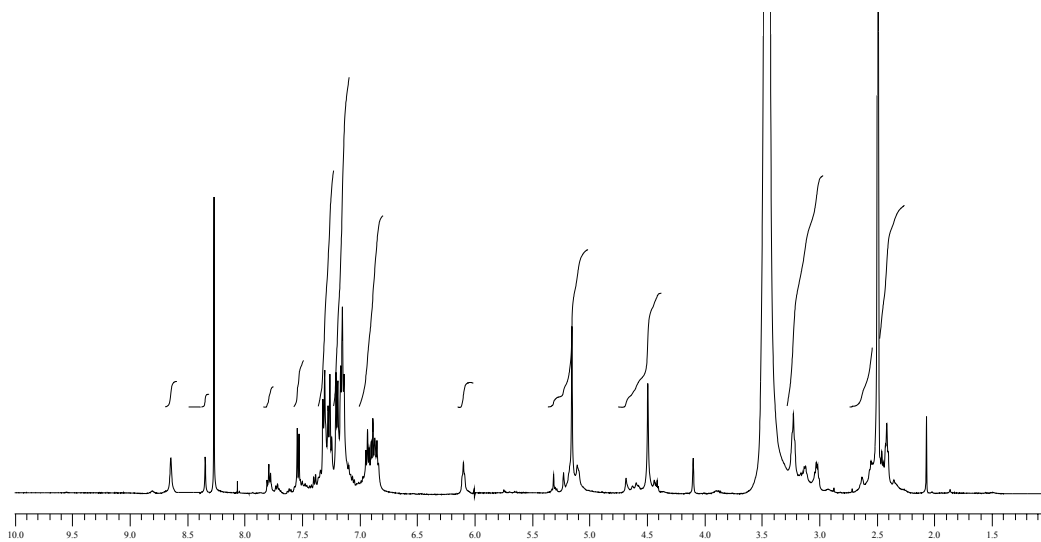


## Discusión de resultados

### Ligandos L<sup>6</sup>

**Tabla 5.6.1.** Datos de RMN de <sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C del ligando L<sup>6</sup> en DMSO.

<sup>1</sup> H		<sup>13</sup> C	
Asignación	δ (ppm)	Asignación	δ (ppm)
H <sub>1</sub>	7,80 (t, 1H)	C <sub>1</sub>	140,39
H <sub>2</sub>	7,53 (d, 2H)	C <sub>2</sub>	123,3
H <sub>4</sub>	5,16 (s, 4H)	C <sub>4</sub>	71,2
H <sub>6-9</sub>	6,98-6,82 (m, 8H)	C <sub>6-9</sub>	122,3; 121,7; 119,9
H <sub>11</sub>	4,49 (s, 4H)	C <sub>11</sub>	45,3
H <sub>14</sub> , H <sub>18</sub>	7,33-7,29 (m, 6H)	C <sub>14</sub> , C <sub>18</sub>	118,2; 117,7
H <sub>15</sub> , <sub>26</sub> , H <sub>17</sub> , <sub>28</sub>	7,20 (m, 6H)	C <sub>15</sub> , <sub>26</sub> , C <sub>17</sub> , <sub>28</sub>	112,9
H <sub>16</sub>	7,25 (t, 2H)	C <sub>16</sub>	128,7; 128,6
H <sub>19</sub> , <sub>22</sub>	3,27-2,99 (m, 6H)	C <sub>19</sub>	53,71; 45,31
H <sub>20</sub> , <sub>21</sub>	2,57-2,38 (m, 6H)	C <sub>20</sub> , <sub>21</sub>	39,88; 52,46;
H <sub>25</sub> , H <sub>29</sub>	7,32-7,28 (m, 6H)	C <sub>25</sub> , C <sub>29</sub>	119,9
H <sub>27</sub>	7,07 (t, 1H)	C <sub>27</sub>	128,3



**Espectro 5.6.3.** Espectro de RMN de <sup>1</sup>H del ligando L<sup>6</sup> en DMSO.

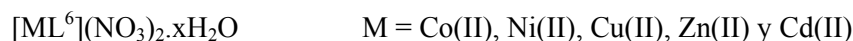
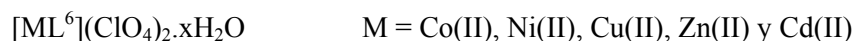
### 5.6.2. Síntesis de los complejos de L<sup>6</sup>

A partir del ligando L<sup>6</sup>, se llevó a cabo un estudio de su capacidad de coordinación hacia determinados iones metálicos, utilizando para ello sales de iones de metales de transición Co(II), Ni(II) y Cu(II) y los post-transicionales Zn(II) y Cd(II).

La síntesis de los complejos se llevó a cabo en etanol y en relación molar 1:1 metal:ligando.

En la síntesis de todos los complejos metálicos no se observó la formación de un precipitado inicial al adicionar la sal metálica. Se concentró la disolución resultante y el posterior tratamiento con éter etílico permitió obtener unos compuestos pulverulentos que se separaron por centrifugación y se secaron en la línea de vacío.

El estudio de los resultados obtenidos por todas las técnicas de caracterización utilizadas, permite proponer las siguientes fórmulas generales:



Los complejos fueron caracterizados por análisis elemental (C, N, H), espectroscopia IR, espectrometría de masas (ESI y FAB<sup>+</sup>), conductividad molar, espectroscopia UV-VIS (Co(II), Ni(II), Cu(II)) y RMN de <sup>1</sup>H (Zn(II), Cd(II)).

Los datos analíticos, recogidos en la **tabla 5.6.2**, son consistentes con las fórmulas indicadas anteriormente.

## Discusión de resultados

### Ligandos L<sup>6</sup>

**Tabla 5.6.2.** Datos del análisis elemental (C, N, H) y de conductividad molar de los complejos metálicos de L<sup>6</sup>.

Complejo	Datos analíticos (teóricos)			Conductividad	
	%C	%N	%H	$\Lambda_M^a$	electrolito
[CoL <sup>6</sup> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	53,8 (53,5)	10,6 (10,4)	5,3 (5,3)	2:1	75
[CoL <sup>6</sup> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·3H <sub>2</sub> O	54,8 (54,6)	12,8 (13,3)	5,0 (5,3)	2:1	80
[NiL <sup>6</sup> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	53,2 (53,5)	10,7 (10,4)	5,5 (5,3)	2:1	72
[NiL <sup>6</sup> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	57,1 (57,5)	13,0 (13,9)	5,3 (5,0)	2:1	93
[CuL <sup>6</sup> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·5H <sub>2</sub> O	49,2 (49,2)	9,2 (9,5)	4,9 (5,8)	2:1	79
[CuL <sup>6</sup> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·10H <sub>2</sub> O	48,6 (48,6)	11,6 (11,8)	5,8 (5,9)	2:1	88
[ZnL <sup>6</sup> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	51,7 (51,5)	9,7 (10,0)	4,3 (4,8)	2:1	84
[ZnL <sup>6</sup> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·5H <sub>2</sub> O	57,4 (57,2)	13,2 (13,9)	5,1 (4,9)	2:1	83
[CdL <sup>6</sup> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	49,3 (49,2)	9,4 (9,6)	4,7 (4,7)	2:1	75
[CdL <sup>6</sup> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O	53,8 (53,7)	12,6 (13,0)	4,8 (4,8)	2:1	72

<sup>a</sup> $\Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$  en EtOH

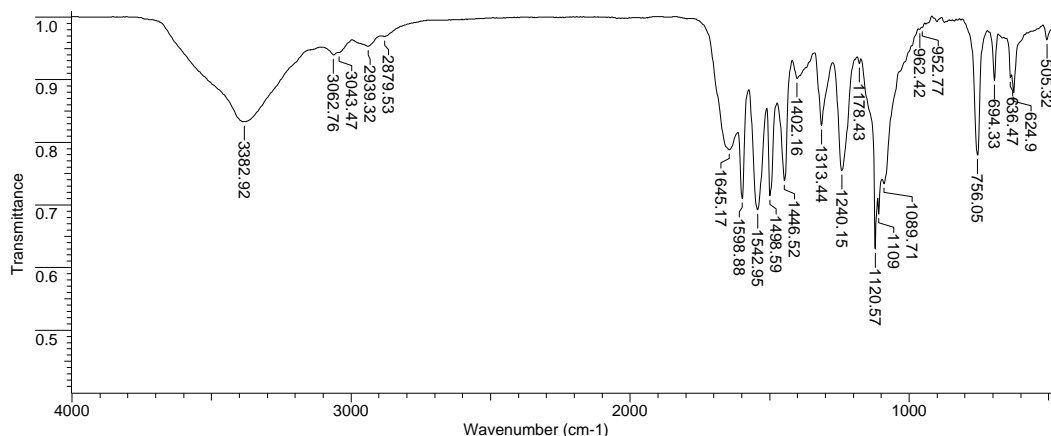
### 5.6.3. Espectroscopia IR

Los espectros de IR de todos los complejos fueron realizados en KBr. Las bandas correspondientes a las vibraciones  $\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{ar}}$  y  $\nu(\text{C}=\text{N})_{\text{py}}$  apenas modifican su posición con respecto al ligando libre, lo que podría ser indicativo de que no tiene lugar una interacción entre estos grupos y los átomos metálicos.<sup>154</sup>

En general, en los espectros de los complejos, las bandas asociadas a los modos de vibración  $\nu(\text{C}=\text{O})$  y  $\nu(\text{N}-\text{H})$ , aparecen desplazadas hacia números de onda mayores con respecto a la posición de éstas en el espectro del ligando libre, siendo de mayor intensidad el desplazamiento de la banda  $\nu(\text{N}-\text{H})$ . Esto puede ser indicativo de la existencia de una interacción entre los iones metálicos y los átomos dadores de los grupos *pendant-arms* fenilurea.



En todos los perclorato-complejos, se observa un desdoblamiento de la banda en torno a 1100 cm<sup>-1</sup>, lo que sugiere la presencia de grupos perclorato coordinados o su implicación en interacciones por enlace de hidrógeno.<sup>155</sup>



**Espectro 5.6.4.** Espectro IR del complejo [NiL<sup>6</sup>](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.

**Tabla 5.6.3.** Datos de espectroscopia IR de los perclorato-complejos de L<sup>6</sup>.

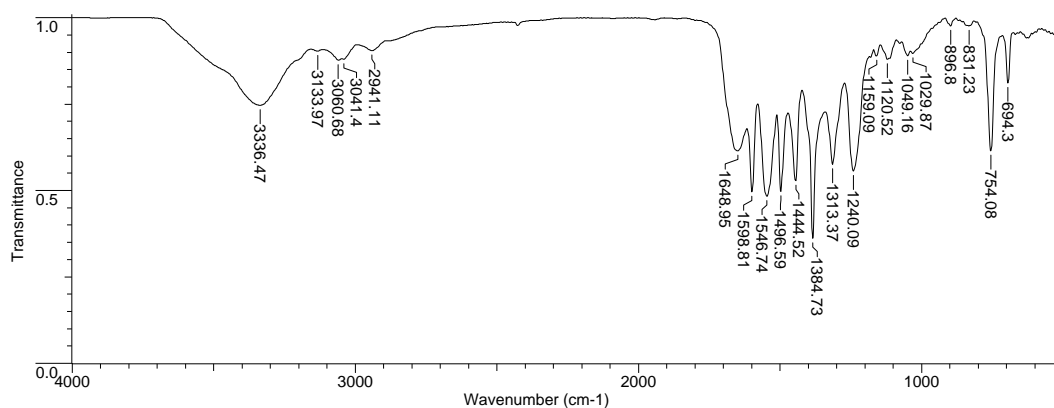
	IR (cm <sup>-1</sup> )			
	$\nu(\text{N-H})$	$\nu(\text{C=O})$	$\nu(\text{C=C})_{\text{ar}}$	$\nu(\text{ClO}_4)$
[CoL <sup>6</sup> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	3380	1643	1598, 1445	625, 636, 1089, 1109, 1121
[NiL <sup>6</sup> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	3382	1645	1599, 1446	625, 636, 1089, 1109, 1120
[CuL <sup>6</sup> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·5H <sub>2</sub> O	3384	1639	1598, 1446	625, 636, 1091, 1109, 1121
[ZnL <sup>6</sup> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	3382	1639	1598, 1446	624, 663, 1108, 1119
[CdL <sup>6</sup> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	3394	1637	1599, 1448	628, 660, 1089, 1116

Los espectros IR de todos los complejos sintetizados no muestran evidencias de la presencia de grupos nitrato coordinados al ion central, ya que en todos ellos se observa una banda muy intensa a 1384 cm<sup>-1</sup>, la cual aparece sin desdoblarse, que pone de manifiesto la presencia en estado sólido de grupos nitrato iónicos.

Asimismo, la aparición de la banda a 1384 cm<sup>-1</sup> también puede ser debido al desplazamiento de iones nitrato de la esfera de coordinación del metal por el ion bromuro procedente del KBr utilizado en el proceso de sinterización.<sup>156</sup>

**Tabla 5.6.4.** Datos de espectroscopia IR de los nitrato-complejos de  $L^6$ .

	IR (cm <sup>-1</sup> )			
	$\nu(\text{N-H})$	$\nu(\text{C=O})$	$\nu(\text{C=C})_{\text{ar}}$	$\nu(\text{NO}_3^-)$
[CoL <sup>6</sup> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·3H <sub>2</sub> O	3361	1650	1598, 1446	1384
[NiL <sup>6</sup> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	3346	1655	1597, 1445	1384
[CuL <sup>6</sup> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·10H <sub>2</sub> O	-	1642	1598, 1444	1384
[ZnL <sup>6</sup> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·5H <sub>2</sub> O	3336	1649	1598, 1445	1384
[CdL <sup>6</sup> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O	3395	1646	1598, 1448	1384



**Espectro 5.6.5.** Espectro IR del complejo [ZnL<sup>6</sup>](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·5H<sub>2</sub>O.

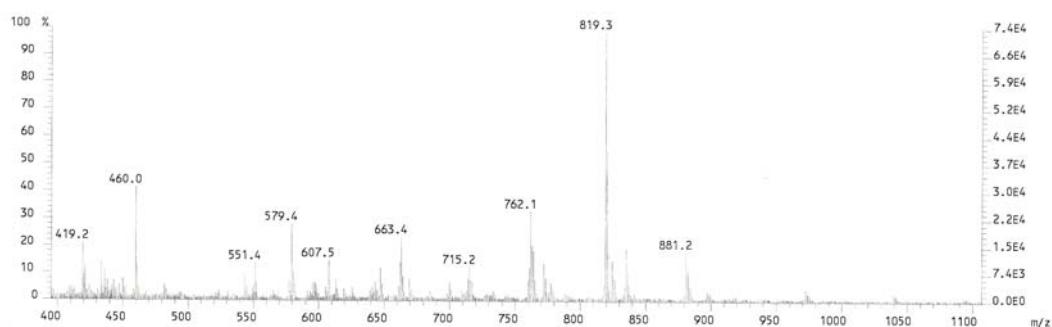
#### 5.6.4. Espectrometría de masas

Los espectros de masas de todos los complejos se realizaron mediante la técnica FAB de ion positivo utilizando como matriz alcohol *m*-nitrobencílico (**tabla 5.6.5**), a excepción del complejo [ZnL<sup>6</sup>](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·5H<sub>2</sub>O con el que fue necesario el empleo de la técnica ESI para poder observar picos asignables a especies correspondientes a la fragmentación del mismo. En el caso del perclorato-complejo de Zn(II) y el nitrato-complejo de Cd(II) se observa el pico asignable al ligando protonado [L<sup>6</sup>+H]<sup>+</sup>, aunque ninguna de las técnicas permitió observar picos asignables a fragmentos pertenecientes a los complejos metálicos.

**Tabla 5.6.5.** Datos de espectrometría de masas (FAB<sup>+</sup> y ESI) de los complejos metálicos de L<sup>6</sup>.

Masas (FAB <sup>+</sup> y ESI)		
	Picos	Asignación
[CoL <sup>6</sup> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	976	[CoL <sup>6</sup> (ClO <sub>4</sub> )] <sup>+</sup>
[CoL <sup>6</sup> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·3H <sub>2</sub> O	819	[L <sup>6</sup> +H] <sup>+</sup>
	878	[CoL <sup>6</sup> ] <sup>+</sup>
[NiL <sup>6</sup> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	941	[NiL <sup>6</sup> (C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O)(H <sub>2</sub> O)] <sup>+</sup>
[NiL <sup>6</sup> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	819	[L <sup>6</sup> +H] <sup>+</sup>
	911	[NiL <sup>6</sup> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>
[CuL <sup>6</sup> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·5H <sub>2</sub> O	935	[L <sup>6</sup> (ClO <sub>4</sub> )(H <sub>2</sub> O)] <sup>+</sup>
	980	[CuL <sup>6</sup> (ClO <sub>4</sub> )] <sup>+</sup>
[CuL <sup>6</sup> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·10H <sub>2</sub> O	819	[L <sup>6</sup> +H] <sup>+</sup>
	881	[CuL <sup>6</sup> ] <sup>+</sup>
[ZnL <sup>6</sup> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	819	[L <sup>6</sup> +H] <sup>+</sup>
[ZnL <sup>6</sup> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·5H <sub>2</sub> O	885	[ZnL <sup>6</sup> ] <sup>+</sup>
	924	[ZnL <sup>6</sup> (H <sub>2</sub> O)Na] <sup>+</sup>
[CdL <sup>6</sup> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	819	[L <sup>6</sup> +H] <sup>+</sup>
	1031	[CdL <sup>6</sup> (ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>
[CdL <sup>6</sup> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O	819	[L <sup>6</sup> +H] <sup>+</sup>

En general, en los complejos se observan picos correspondientes a la especie [ML<sup>6</sup>]<sup>+</sup> y fragmentos asignables a la pérdida de contraiones a partir de los compuestos propuestos.



**Espectro 5.6.6.** Espectro de masas (FAB<sup>+</sup>) del complejo [CuL<sup>6</sup>](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·10H<sub>2</sub>O.

### **5.6.5. Medidas de conductividad**

Se determinó la conductividad molar de los complejos obtenidos utilizando como disolvente etanol (**tabla 5.6.2**). Tanto para los complejos con anión ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> como para los que tienen como contraión grupos NO<sub>3</sub><sup>-</sup> los resultados obtenidos indican la presencia de grupos iónicos en disolución, ya que los valores de conductividad se encuentran dentro del rango de electrolitos 2:1 en este mismo disolvente.

### **5.6.6. Espectroscopia de RMN**

Se registraron los espectros de RMN de <sup>1</sup>H en DMSO de los complejos [ZnL<sup>6</sup>](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O y [CdL<sup>6</sup>](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O siendo muy similares entre sí. La comparación de éstos con el espectro del ligando libre pone de manifiesto procesos de desmetalación de los complejos en este disolvente.

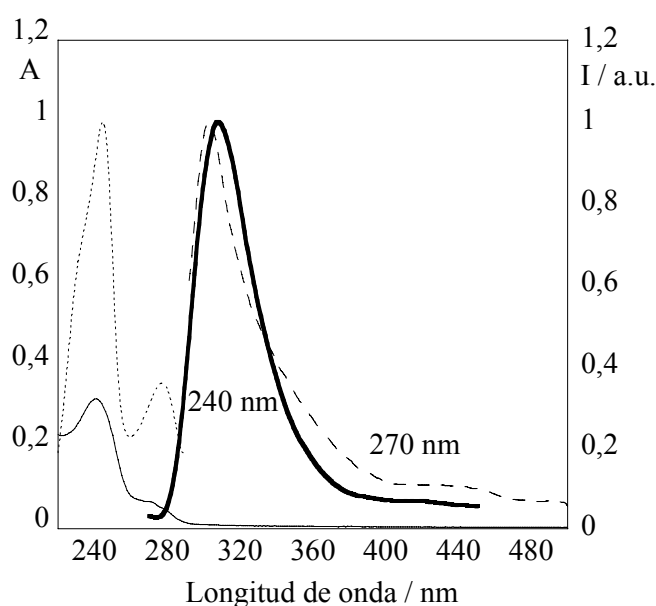
### **5.6.7. Estudios espectrofotométricos**

Se llevó a cabo un estudio de las propiedades luminiscentes del ligando macrocíclico L<sup>6</sup> en disolución. La presencia de cuatro grupos NH en este nuevo ligando, de no estar ni implicados en la coordinación con los centros metálicos, ni protonados, abrirá nuevas vías de desactivación para la emisión del mismo por medio del mecanismo de transferencia electrónica fotoinducida (TEP) de los grupos amina. Por el contrario, la piridina presente en el ligando da lugar a un mecanismo de transferencia electrónica fotoinducida inverso. Las propiedades luminiscentes del ligando L<sup>6</sup> se evaluaron mediante la valoración espectrofotométrica con el ácido HBF<sub>4</sub>, con diferentes sales de cationes metálicos y con aniones haluros, cianuro, perclorato, nitrato y distintos tipos de fosfatos inorgánicos.

En la **figura 5.6.1** se representan los espectros de absorción, emisión y excitación del ligando L<sup>6</sup> en etanol a 298 K. En el espectro de absorción se observan dos bandas asignables a la transición π-π\* del anillo de piridina a 240 nm y los anillos bencénicos a 270 nm. Esta última banda puede también llevar asociada otra de menor intensidad asignada a la transición n-π\* de los grupos NH del ligando. Como se discute más adelante (**figura 5.6.2**), debido a que a la hora de realizar la protonación del ligando L<sup>6</sup>, la banda

centrada a 270 nm apenas experimenta una variación, el porcentaje de carácter  $\pi$ - $\pi^*$  de esta banda es grande. Estas bandas coinciden con el espectro de excitación, lo que confirma la pureza del ligando L<sup>6</sup>.

El espectro de emisión de fluorescencia del ligando L<sup>6</sup> presenta una banda no estructurada centrada a 308 nm, asignada a la emisión de grupos aromáticos de los brazos fenilurea cuando se excita a 240 nm.

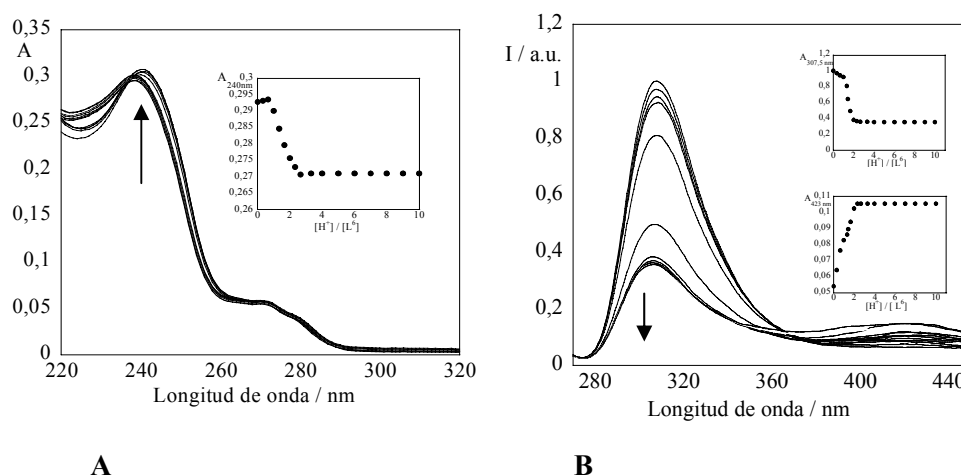


**Figura 5.6.1.** Espectros de absorción (—), emisión ( $\lambda_{\text{exc}} = 240$  (—) y  $\lambda_{\text{exc}} = 270$  (- -)) y excitación (...) de L<sup>6</sup> ( $\lambda_{\text{exc}} = 240$  y  $270$  nm;  $\lambda_{\text{em}} = 308$  nm,  $[L^6] = 1 \cdot 10^{-5}$  M) en etanol a temperatura ambiente.

### 5.6.7.1. Efecto de la protonación en L<sup>6</sup>

En la **figura 5.6.2** se representan los espectros de absorción (A) y de emisión (B) de L<sup>6</sup> en etanol en función del incremento de equivalentes de HBF<sub>4</sub> añadidos a temperatura ambiente. El espectro de absorción sólo se ve ligeramente afectado por la protonación. En el recuadro de la **figura 5.6.2.A** se observa como a 244 nm la absorbancia disminuye con el número de equivalentes de HBF<sub>4</sub> añadidos a la disolución, estabilizándose después de la adición de dos protones. El efecto de la protonación en la intensidad de la fluorescencia se ve reflejado en la **figura 5.6.2.B**. En el recuadro se

puede observar que la banda de emisión centrada a 307 nm, disminuye en intensidad con la protonación hasta la adición del segundo protón, y aparece una nueva banda no estructurada a 423 nm desplazada hacia el rojo que es típica de un excímero o un exciplejo, debida a una posible interacción entre dos de los brazos fenilacilurea, encontrándose uno en el estado excitado y el otro en el estado fundamental (excímero); o bien a una interacción de los grupos -NH de los *pendant-arms* con el cromóforo (exciplejo). El discernir entre ambos mecanismos se puede llevar a cabo mediante el análisis de sus tiempos de vida, o variando la concentración de las disoluciones. Al disminuir la concentración observamos que la banda se mantiene sugiriendo más la presencia de un exciplejo en el estado excitado debido a interacciones  $\pi,\pi$ -stacking de los grupos *pendant-arms*. Al llevar a cabo los estudios de la protonación del ligando  $L^6$  en un disolvente menos polar, como el acetonitrilo, se observa un aumento del número de equivalentes precisos para alcanzar un equilibrio, llegando a ser necesarios cinco equivalentes de  $\text{HBF}_4$  y la banda centrada a 423 nm asociada al exciplejo es mucho menos intensa que en el estudio realizado en etanol. Esto podría ser explicado desde el punto de vista de la repulsión de cargas, ya que al ser protonado el ligando en cinco posiciones, la interacción entre los cromóforos se ve más impedida.



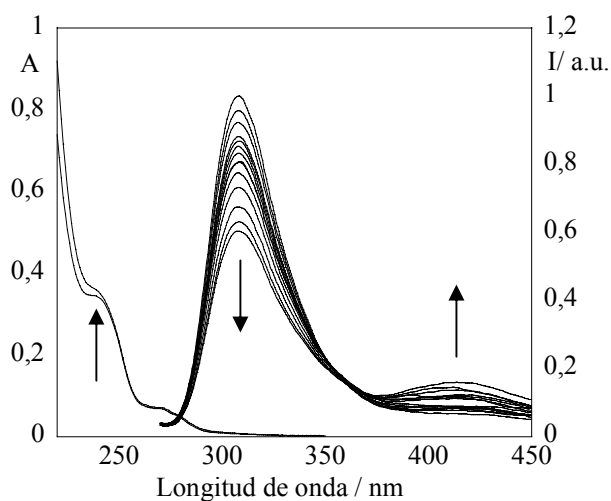
**Figura 5.6.2.** Espectros de absorción (A) y de emisión (B) del ligando  $L^6$  en etanol en función del aumento de equivalentes de  $\text{HBF}_4$ . El recuadro muestra la absorción a 240 nm, y la intensidad de fluorescencia normalizada a 307 y 423 nm. ( $[\text{L}^6] = 1,10^{-5} \text{ M}$ ,  $\lambda_{\text{exc}} = 240 \text{ nm}$ ).

De los estudios de protonación del ligando se puede concluir que se trata de un ligando emisor que contiene tres grupos fenilurea que presentan gran movilidad. Existe una competitividad entre el mecanismo de transferencia electrónica fotoinducida de los grupos -NH de las aminas y el de la piridina, siendo este último el que tiene una mayor influencia al observarse la desactivación de la emisión del ligando L<sup>6</sup>. Las propiedades de este ligando dependerán del equilibrio entre estos dos mecanismos.

### 5.6.7.2. Efecto de la adición de iones metálicos en la absorción y en la fluorescencia de L<sup>6</sup>

#### 5.6.7.2.1. Valoraciones con Co(II), Ni(II) y Cu(II)

La **figura 5.6.3** muestra los espectros de absorción y emisión de una disolución del ligando L<sup>6</sup> en etanol con adición de equivalentes de Co(BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.



**Figura 5.6.3.** Espectros de absorción (izquierda) y emisión (derecha) de disoluciones de L<sup>6</sup> en etanol con la adición de cantidades crecientes de Co(BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub>. ([L<sup>6</sup>] = 1,10<sup>-5</sup> M, λ<sub>exc</sub> = 240 nm ).

En la parte de la izquierda de la **figura 5.6.3** se muestra el espectro de absorción de L<sup>6</sup> con la adición de cantidades crecientes de Co(BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> en etanol. Se puede observar que con la adición de dos equivalente de Co(II), la banda a 240 nm experimentó un ligero aumento de intensidad, y la banda a 270 nm no varía. En la parte de la derecha de la

figura 5.6.3 se puede observar que, tras la adición de Co(II), se produce una disminución de la banda de emisión centrada a 308 nm, mientras que la banda a 420 nm aumenta de intensidad, hecho que apoya la asignación a un exciplexo, ya que podría estar teniendo lugar la complejación de los grupos fenilurea y, por lo tanto, estos brazos se están aproximando entre sí.

El hecho de que en el espectro se observe un punto isobéptico pone de manifiesto la existencia de dos especies en disolución: ligando libre y complejo formado. En las figuras 5.6.4 y 5.6.5 se pueden observar los espectros de absorción y emisión de una disolución del ligando  $L^6$  en etanol con la adición de equivalentes de  $Ni(BF_4)_2$  y  $Cu(BF_4)_2$ , respectivamente.

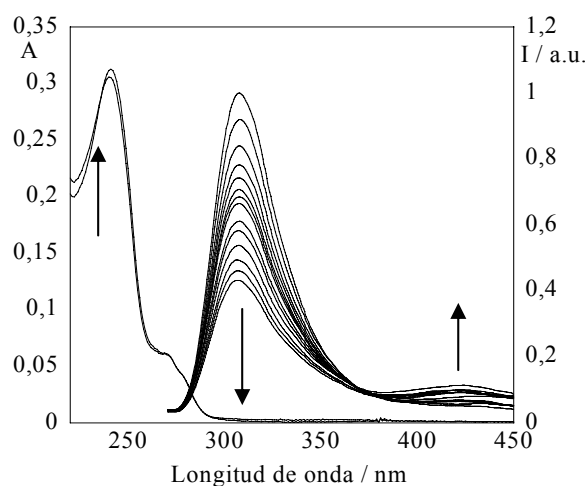
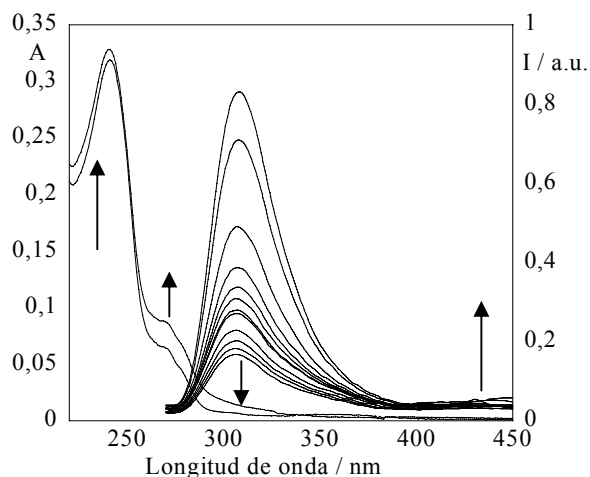


Figura 5.6.4. Espectros de absorción (izquierda) y emisión (derecha) de disoluciones de  $L^6$  en etanol con la adición de cantidades crecientes de  $Ni(BF_4)_2$ . ( $[L^6] = 1,10^{-5}$  M,  $\lambda_{exc} = 240$  nm).





**Figura 5.6.5.** Espectros de absorción (izquierda) y emisión (derecha) de disoluciones de L<sup>6</sup> en etanol con la adición de cantidades crecientes de Cu(BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub>. ([L<sup>6</sup>] = 1.10<sup>-5</sup> M, λ<sub>exc</sub> = 240 nm).

Se puede observar que los espectros de emisión obtenidos tras llevar a cabo las valoraciones del ligando L<sup>6</sup> con las sales de Co(II) y Ni(II) presentan un aspecto muy similar. Si los comparamos con el espectro obtenido tras la valoración con Cu(II), se puede concluir que el Cu(II) produce una mayor desactivación de la emisión de L<sup>6</sup> por coordinación a la piridina en disolución y dicho ion metálico interacciona más débilmente con los grupos fenilurea que los iones Co(II) y Ni(II), debido a que en la valoración con Cu(II) la banda asignable al exciplexo es menos intensa.

#### 5.6.7.2.2. Valoraciones con Zn(II) y Cd(II)

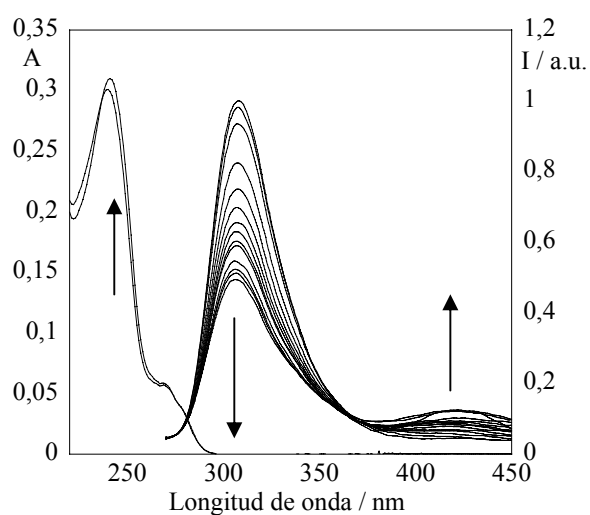
Las **figura 5.6.6** y **5.6.7** muestran los espectros de absorción y emisión con la adición de cantidades crecientes de Zn(II) en etanol y en acetonitrilo, respectivamente. El recuadro interior (**figura 5.6.7**) muestra la intensidad de fluorescencia normalizada a 310 nm, emisiones del monómero y del exciplexo. Con la adición de un equivalente del ion metálico, la emisión del monómero disminuye notablemente, confirmando la participación de los nitrógenos piridínico y los del anillo macrocíclico en la coordinación

## Discusión de resultados

### Ligandos L<sup>6</sup>

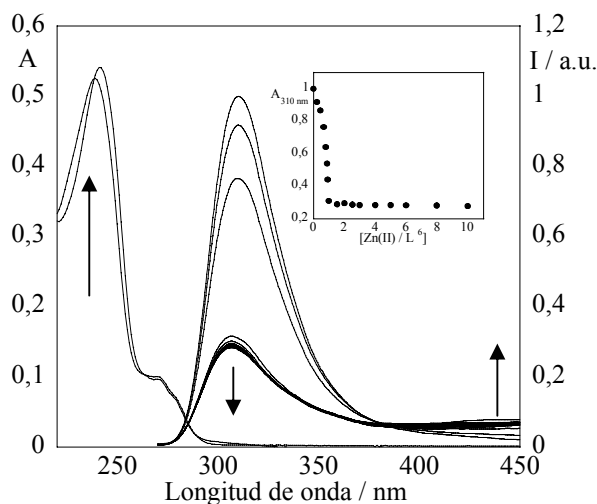
del metal,<sup>203</sup> siendo esto indicativo de la formación de un complejo mononuclear. Se pudo observar un comportamiento similar en presencia de Cd(II).

El hecho de que en la valoración espectrofotométrica del ligando L<sup>6</sup> con Cd(II) no sea posible la determinación de la estequiometría, evidencia la existencia de muchas especies en disolución y, posiblemente, la constante de formación de este complejo será menor que la del complejo formado con Zn(II), cuya valoración permite determinar una estequiometría 1:1.



**Figura 5.6.6.** Espectros de absorción (izquierda) y emisión (derecha) de disoluciones de L<sup>6</sup> en etanol con la adición de cantidades crecientes de Zn(BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub>. ([L<sup>6</sup>] = 1,10<sup>-5</sup> M, λ<sub>exc</sub> = 240 nm)

<sup>203</sup> C. Bazzicalupi, A. Bencini, A. Bianchi, C. Giorgi, V. Fusi, B. Valtancoli, M. A. Bernardo, F. Pina, *Inorg. Chem.*, 38(17), (1999), 3806.

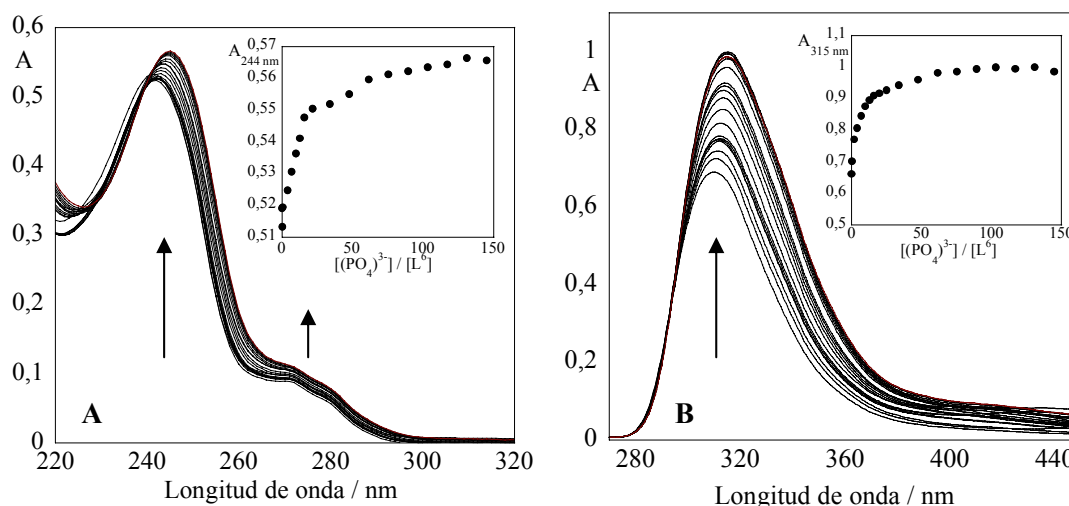


**Figura 5.6.7.** Espectros de absorción (izquierda) y emisión (derecha) de disoluciones de L<sup>6</sup> en acetonitrilo con la adición de cantidades crecientes de Zn(BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub>. El recuadro muestra la intensidad de fluorescencia normalizada a 310 nm. ([L<sup>6</sup>] = 1,10<sup>-5</sup> M, λ<sub>exc</sub> = 240 nm).

### 5.6.7.3. Valoraciones con aniones

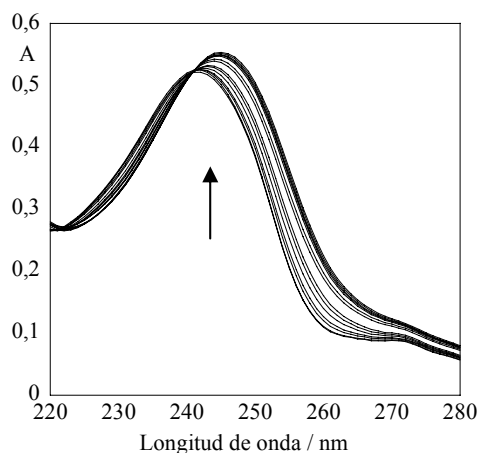
Con el fin de llevar a cabo un estudio del ligando L<sup>6</sup> como receptor aniónico, se realizaron las valoraciones del mismo en acetonitrilo con los siguiente tipos de aniones: F<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, CN<sup>-</sup>, (NO<sub>3</sub>)<sup>-</sup>, (ClO<sub>4</sub>)<sup>-</sup>, (P<sub>3</sub>O<sub>10</sub>)<sup>5-</sup> y (PO<sub>4</sub>)<sup>3-</sup>. En la valoración del ligando L<sup>6</sup> con PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> en acetonitrilo (**figura 5.6.8**), se observa una variación de la banda de absorción con la adición de dicho anión y un aumento de la emisión con un desvío de la banda hacia el rojo, siendo este tipo de comportamiento típico del reconocimiento de fosfatos.<sup>204</sup> No fue posible determinar un valor absoluto de la constante de formación con el programa SPECFIT, no obstante, a partir de 15-20 equivalentes, el espectro se estabiliza, siendo esto indicativo de la existencia de una interacción débil.

<sup>204</sup> L. Rodríguez, J. C. Lima, A. J. Parola, F. Pina, R. Meitz, R. Aucejo, E. García-España, J. M. Llinares, C. Soriano, J. Alarcon, *Inorg. Chem.*, (2008), 47(14), 6173.



**Figura 5.6.8.** Espectros de absorción (A) y emisión (B) de disoluciones de  $L^6$  en acetonitrilo con la adición de cantidades crecientes de  $(PO_4)^{3-}$ . El recuadro muestra la intensidad de fluorescencia normalizada a 315 nm ( $[L^6] = 1.10^{-5}$  M,  $\lambda_{exc} = 240$  nm).

En la **figura 5.6.9** se muestra la variación de la absorción con la adición del anión  $F^-$  al ligando  $L^6$  en acetonitrilo, produciéndose un desplazamiento de la banda hacia el rojo. También se puede observar un punto isobéptico a 240 nm que pone de manifiesto la existencia de dos especies en disolución: ligando libre y ligando con el anión  $F^-$ . En este caso tampoco fue posible determinar un valor absoluto de la constante de formación con el programa SPECFIT por indicar un valor pequeño de dicha constante.



**Figura 5.6.9.** Espectro de absorción de disoluciones de  $L^6$  en acetonitrilo con la adición de cantidades crecientes de  $F^-$ . ( $[L^6] = 1,10^{-5}$  M,  $\lambda_{exc} = 240$  nm).

La valoración del ligando L<sup>6</sup> con iones perclorato, nitrato, cianuro o bromuro no afectaron en gran medida a los espectros tanto de absorción como de emisión, revelando una interacción débil o no interacción de L<sup>6</sup> con los mismos. Se podría concluir que el ligando L<sup>6</sup> puede ser adecuado como sensor de iones fosfato o fluoruro y no de los restantes aniones estudiados.

Se llevó a cabo un estudio de la capacidad sensora del L<sup>6</sup> hacia los iones fosfato en presencia de centros metálicos, poniendo de manifiesto que al existir una desactivación de la emisión al coordinar el metal, no se observaba de forma clara la interacción con el anión, no siendo posible su análisis como potencial receptor ditópico, para el reconocimiento simultáneo de catión-anión, en las condiciones de medida experimentales (T<sup>a</sup> 298 K,  $\lambda_{\text{exc}} = 240$  nm, acetonitrilo).

### 5.6.8. Conclusiones

I. Por reacción del ligando L<sup>6</sup> con fenilisocianato en etanol absoluto, en relación estequiométrica 1:4, se obtuvo el ligando con tres grupos *pendant-arms* fenilurea L<sup>6</sup>.

II. En la reacción entre L<sup>6</sup> y sales de iones de metales de transición y post-transición en etanol, se obtuvieron los complejos metálicos de fórmulas: [ML<sup>6</sup>](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.xH<sub>2</sub>O y [ML<sup>6</sup>](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.xH<sub>2</sub>O.

III. En los espectros IR de los complejos, las bandas de vibración características del anillo de piridina aparecen generalmente a los mismo números de onda que en el ligando libre, mientras que las bandas asociadas a los modos de vibración  $\nu(\text{C}=\text{O})$  y  $\nu(\text{N}-\text{H})$  aparecen generalmente desplazadas con respecto a la posición en el espectro del ligando libre, lo que podría ser indicativo de que, en estado sólido, existe una interacción entre los iones metálicos y los átomos dadores de los grupos *pendant-arms* fenilurea. En la mayoría de los perclorato-complejos se observa un desdoblamiento de las bandas que pone de manifiesto la presencia de algún anión perclorato coordinado. En los espectros IR de los nitrato-complejos la banda intensa a 1384 cm<sup>-1</sup> es asignable a la presencia de grupos NO<sub>3</sub><sup>-</sup> iónicos.

IV. En los espectros de masas se observan picos que confirman la integridad del ligando en los complejos formados.

V. Los espectros de RMN de <sup>1</sup>H de los complejos [ZnL<sup>6</sup>](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O y [CdL<sup>6</sup>](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O, registrados en DMSO, ponen de manifiesto la existencia de la desmetalación de los complejos en dicho disolvente.

VI. L<sup>6</sup> es un ligando potencialmente emisivo que contiene tres grupos fenilureas que presentan gran movilidad. Las propiedades emisivas de este ligando dependerán del equilibrio entre el mecanismo de transferencia electrónica fotoinducida de los grupos -NH de las aminas y el de la piridina, siendo este último el que tiene una mayor influencia al observarse la desactivación de la emisión de dicho ligando por protonación o por complejación.

VII. El catión metálico Cu(II) produce una mayor desactivación de la emisión del ligando L<sup>6</sup> por coordinación a la piridina y dicho ion metálico interacciona más

débilmente con los grupos fenilurea que los iones Co(II) y Ni(II), debido a que en la valoración con Cu(II) la banda asignable al exciplexo es menos intensa.

**VIII.** El hecho de que únicamente en la valoración espectrofotométrica del ligando L<sup>6</sup> con Zn(II) sea posible el establecimiento de la estequiometría 1:1, podría ser indicativo de que se trata de un complejo más estable que en los otros casos.

**IX.** El ligando L<sup>6</sup> puede ser adecuado como sensor de iones fosfato o fluoruro, pero no es adecuado para el reconocimiento de los iones perclorato, nitrato, cianuro o bromuro debido a que experimenta una interacción débil con estos últimos aniones.

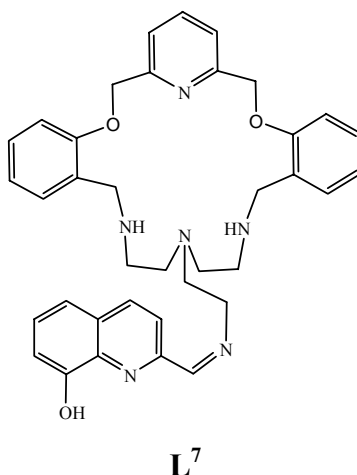
*Discusión de resultados*

---

*Ligandos L<sup>6</sup>*



## 5.7. Ligando L<sup>7</sup>



### 5.7.1. Síntesis del ligando

Mediante una reacción de condensación entre el ligando L<sup>7</sup> previamente sintetizado y 8-hidroxiquinolina-2-carboxialdehído en etanol absoluto, en relación estequiométrica 1:1, se obtuvo un producto pulverulento de color naranja intenso con un rendimiento del 73,3 %.

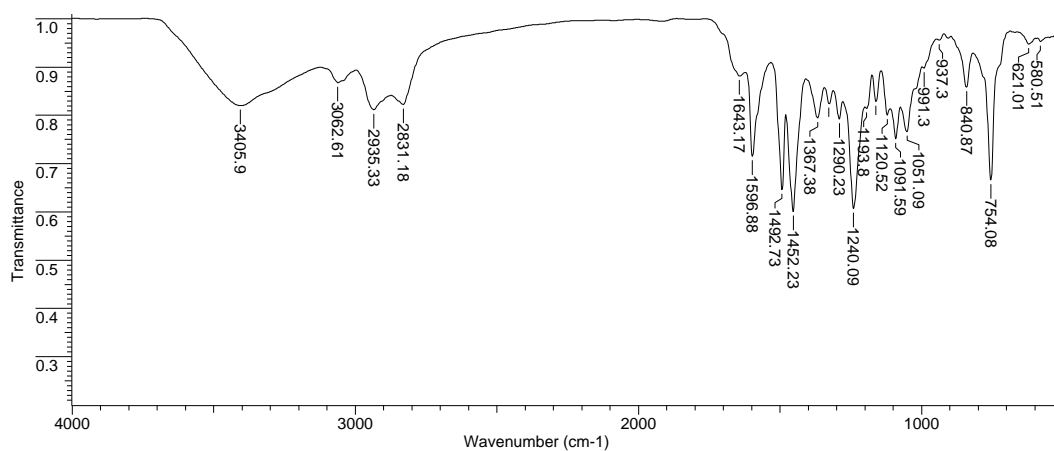
El ligando fue caracterizado por análisis elemental, espectroscopia IR, espectrometría de masas FAB de ion positivo y RMN de <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C, DEPT, COSY y HMQC. Los datos analíticos son concordantes con la formulación L<sup>7</sup>.2H<sub>2</sub>O.

En el espectro IR del ligando L<sup>7</sup> (**espectro 5.7.1**) se observa una banda ancha centrada a 3406 cm<sup>-1</sup> correspondiente a la vibración de tensión ν(OH) de las moléculas de agua, que impide ver con claridad las bandas asignables a ν(NH).

Se observa una banda a 1643 cm<sup>-1</sup> correspondiente al enlace imínico ν(C=N)<sub>imín</sub>, mientras que no se observa la presencia de ninguna banda característica de los grupos amina primaria ni de carbonilo, poniendo de manifiesto que la reacción de condensación ha tenido lugar. En el espectro se observan las bandas propias de la vibración de los dobles enlaces ν(C=C)<sub>ar</sub> y ν(C=N)<sub>py</sub> alrededor de 1597 cm<sup>-1</sup> y 1452 cm<sup>-1</sup>.<sup>153</sup> Se observa una banda a 1240 cm<sup>-1</sup> correspondiente a la vibración ν(C-O) del grupo quinolínico.

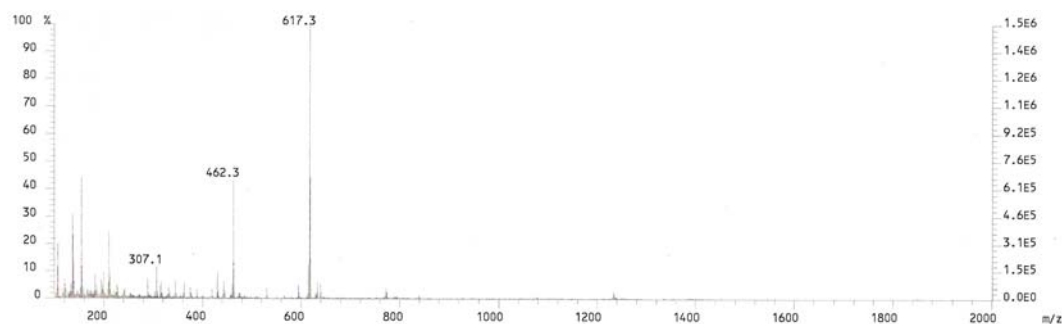
## Discusión de resultados

### Ligandos L<sup>6</sup>



**Espectro 5.7.1.** Espectro IR del ligando L<sup>7</sup>.

En el espectro de masas FAB<sup>+</sup> (**espectro 5.7.2**) se observa un pico con valor de  $m/z$  de 617 correspondiente al macrociclo protonado [L<sup>7</sup>+H]<sup>+</sup>.



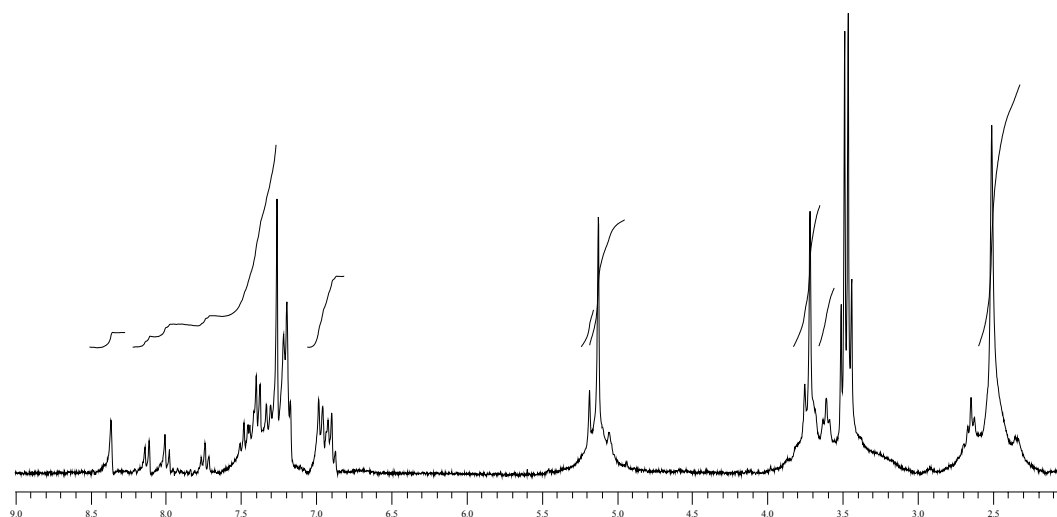
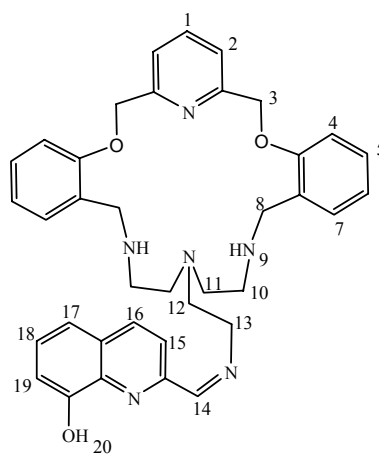
**Espectro 5.7.2.** Espectro de masas ESI del ligando L<sup>7</sup>.

Los espectros de RMN de <sup>1</sup>H (**espectro 5.7.3**) y <sup>13</sup>C se realizaron en CDCl<sub>3</sub>. Para la asignación de las señales de los protones se registraron los espectros homonuclear <sup>1</sup>H (COSY) y heteronuclear <sup>1</sup>H/<sup>13</sup>C (HSQC). La señal correspondiente al protón imínico aparece a 8,4 ppm. En la región comprendida entre 8,2-6,8 ppm aparece un conjunto de señales multiplete correspondientes a los protones aromáticos presentes en el ligando. A 5,2 ppm aparece una señal singlete del protón del grupo OH. En la región alifática del espectro aparecen las señales correspondientes a los protones H<sub>3</sub> y H<sub>8</sub> a 5,1 y 3,8-3,6 ppm, respectivamente. Las señales de los protones de

los puentes etilénicos H<sub>10-13</sub> aparecen como un conjunto de señales multiplete entre 2,8-2,3 ppm. Por comparación entre el espectro del ligando libre en CDCl<sub>3</sub> y el espectro del mismo tras la adición de una gota de D<sub>2</sub>O, se observó la desaparición de la señal multiplete a 3,62 ppm, lo que permitió asignar dicha señal a los protones aminínicos H<sub>9</sub>.

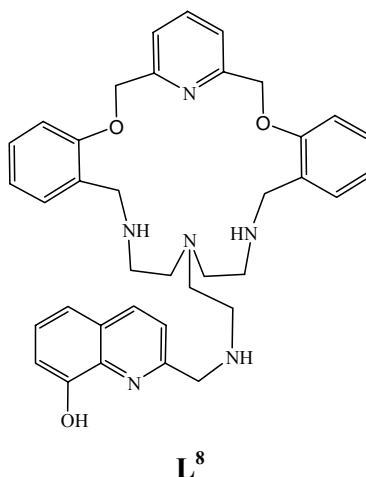
**Tabla 5.7.1** . Datos de RMN de <sup>1</sup>H del ligando L<sup>7</sup> en CDCl<sub>3</sub>.

<sup>1</sup> H	
Asignación	δ (ppm)
H <sub>1,2</sub> ; H <sub>4-7</sub> ; H <sub>15-19</sub>	8,17-6,79 (m, 16H)
H <sub>3</sub>	5,13 (s, 4H)
H <sub>8</sub>	3,80-3,68 (m, 4H)
H <sub>9</sub>	3,62 (m, 2H)
H <sub>10-13</sub>	2,83-2,29 (m, 12H)
H <sub>14</sub>	8,37 (s, 1H)
H <sub>20</sub>	5,18 (s, 1H)



**Espectro 5.7.3.** Espectro de RMN de <sup>1</sup>H del ligando L<sup>7</sup> en CDCl<sub>3</sub>.

## 5.8. Ligando L<sup>8</sup>



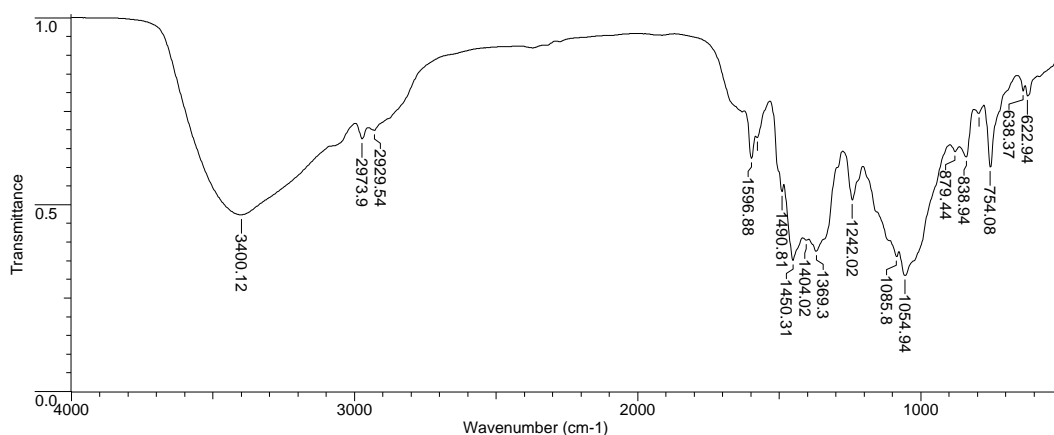
### 5.8.1. Síntesis del ligando

La síntesis del ligando L<sup>8</sup> se llevó a cabo por reducción del ligando L<sup>7</sup> con NaBH<sub>4</sub> en exceso y empleando etanol absoluto como medio de reacción. Se aisló un producto pulverulento de color amarillo intenso con un rendimiento del 45,3 %.

El ligando fue caracterizado por análisis elemental, espectroscopia IR, espectrometría de masas ESI y RMN de <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C, DEPT, COSY y HMQC. Los datos analíticos son concordantes con la formulación L<sup>8</sup>.2H<sub>2</sub>O.

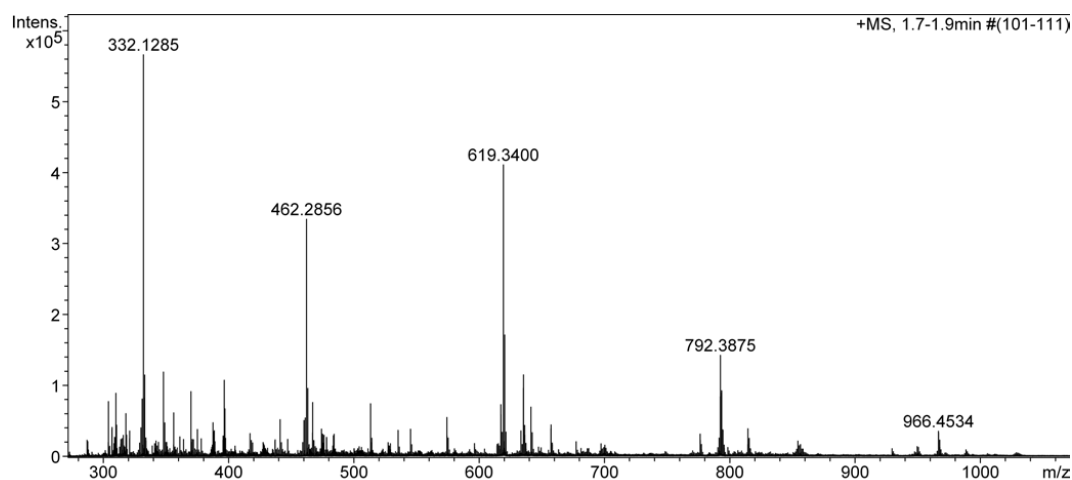
En el espectro IR del ligando L<sup>8</sup> (**espectro 5.8.1**) se observa una banda ancha centrada a 3400 cm<sup>-1</sup> correspondiente a la vibración de tensión  $\nu(\text{OH})$  de las moléculas de agua, que impide ver con claridad las bandas asignables a  $\nu(\text{NH})$ .

En torno a 1640 cm<sup>-1</sup> se observa un hombro que puede atribuirse al modo de flexión  $\delta(\text{NH})$  de los grupos amina secundaria. En el espectro se observan las bandas propias de la vibración de los dobles enlaces  $\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{ar}}$  y  $\nu(\text{C}=\text{N})_{\text{py}}$  alrededor de 1597 cm<sup>-1</sup> y 1450 cm<sup>-1</sup>.<sup>153</sup> Se observa una banda a 1242 cm<sup>-1</sup> correspondiente a la vibración  $\nu(\text{C}-\text{O})$  del grupo quinolínico.



**Espectro 5.8.1.** Espectro IR del ligando L<sup>8</sup>.

En el espectro de masas ESI (**espectro 5.8.2**) se observa un pico con valor de  $m/z$  de 619 correspondiente al macrociclo protonado  $[L^8+H]^+$ .



**Espectro 5.8.2.** Espectro de masas ESI del ligando L<sup>8</sup>.

Los espectros de RMN de <sup>1</sup>H (**espectro 5.8.3**) y <sup>13</sup>C se realizaron en CDCl<sub>3</sub>. Para la asignación de las señales de los protones se registraron los espectros homonuclear <sup>1</sup>H (COSY) y heteronuclear <sup>1</sup>H/<sup>13</sup>C (HSQC). Claramente, la ausencia de una señal a 8,4 ppm correspondiente al protón imínico confirma la reducción de ese grupo. En la región comprendida entre 8,1-6,7 ppm aparece un conjunto de señales multiplete correspondientes a los protones aromáticos presentes en el ligando. A 5,2 ppm se observa una señal singlete correspondiente al protón del grupo OH del

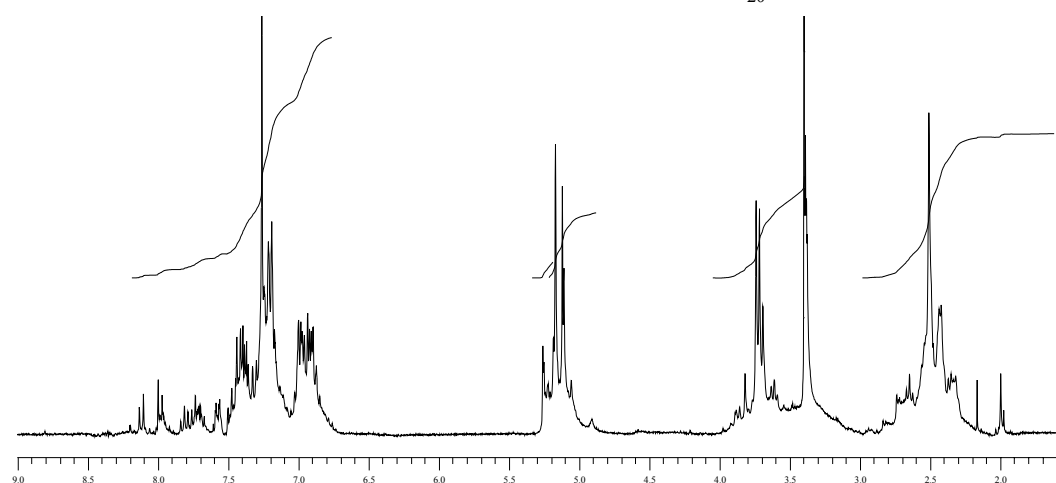
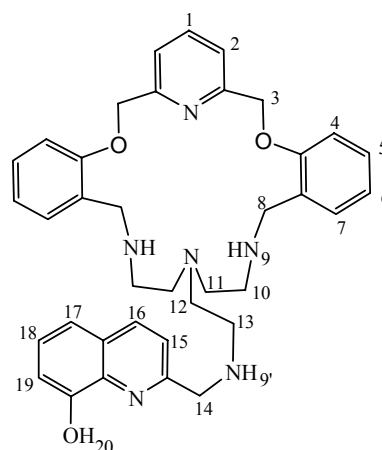
## Discusión de resultados

### Ligandos L<sup>6</sup>

pendant quinolínico. En la región alifática del espectro aparecen las señales correspondientes a los protones H<sub>3</sub> y H<sub>8</sub> como señales multiplete entre 5,2-4,9 y 3,9-3,6 ppm, respectivamente. La complejidad de estas señales indica que estos protones no son equivalentes en disolución. Las señales de los protones de los puentes etilénicos H<sub>10-13</sub> aparecen en la misma región que las de los protones del grupo -CH<sub>2</sub>, originado tras la reducción del enlace imínico, siendo muy difícil la asignación precisa de los mismos, ya que aparecen como un conjunto de señales multiplete entre 2,8-2,2 ppm. En este caso, la asignación de los protones -NH resulta muy compleja, aunque tras la adición de una gota de D<sub>2</sub>O se observa una simplificación del espectro en la región de 3,6 ppm, lo que podría ser indicativo de que la señal asignable a dichos protones aparece en esa región del espectro.

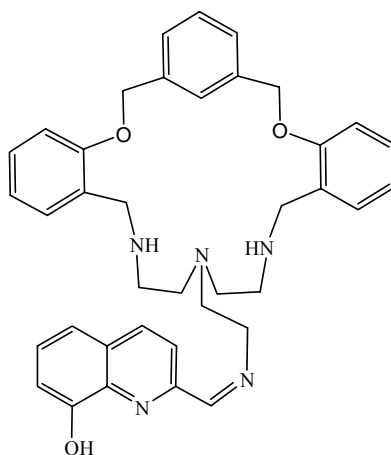
**Tabla 5.8.1.** Datos de RMN de <sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C del ligando L<sup>8</sup> en CDCl<sub>3</sub>.

<sup>1</sup> H	
Asignación	δ (ppm)
H <sub>1,2</sub> ; H <sub>4-7</sub> ; H <sub>15-19</sub>	8,16-6,75 (m, 16H)
H <sub>3</sub>	5,21-4,96 (m, 4H)
H <sub>8</sub>	3,88-3,63 (m, 4H)
H <sub>10-13</sub> , H <sub>14</sub>	2,79-2,20 (m, 14H)
H <sub>20</sub>	5,24 (s, 1H)



**Espectro 5.8.3.** Espectro de RMN de <sup>1</sup>H del ligando L<sup>8</sup> en CDCl<sub>3</sub>.

## 5.9. Ligando L<sup>9</sup>

L<sup>9</sup>

### 5.9.1. Síntesis del ligando

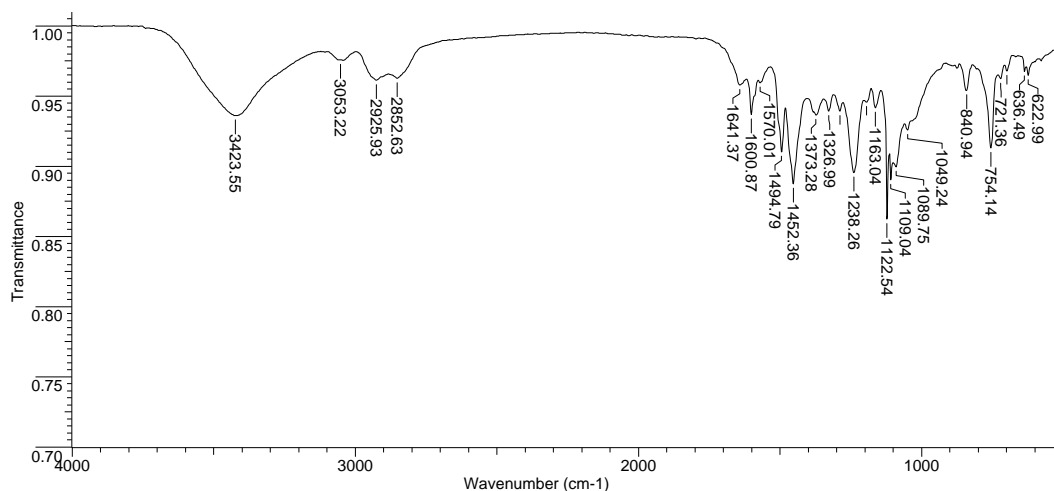
De la reacción de condensación entre el ligando precursor L<sup>9</sup> previamente sintetizado y 8-hidroxiquinolina-2-carboxialdehído en etanol absoluto, en relación estequiométrica 1:1, se obtuvo un producto pulverulento de color naranja intenso con un rendimiento del 62,3 %.

El ligando fue caracterizado por análisis elemental, espectroscopia IR, espectrometría de masas FAB de ion positivo y RMN de <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C, DEPT, COSY y HMQC. Los datos analíticos son concordantes con la formulación L<sup>9</sup>·3H<sub>2</sub>O.

En el espectro IR del ligando L<sup>9</sup> (**espectro 5.9.1**) se observa una banda ancha centrada a 3423 cm<sup>-1</sup> correspondiente a la vibración de tensión ν(OH) de las moléculas de agua, que impide ver con claridad las bandas asignables a ν(NH).

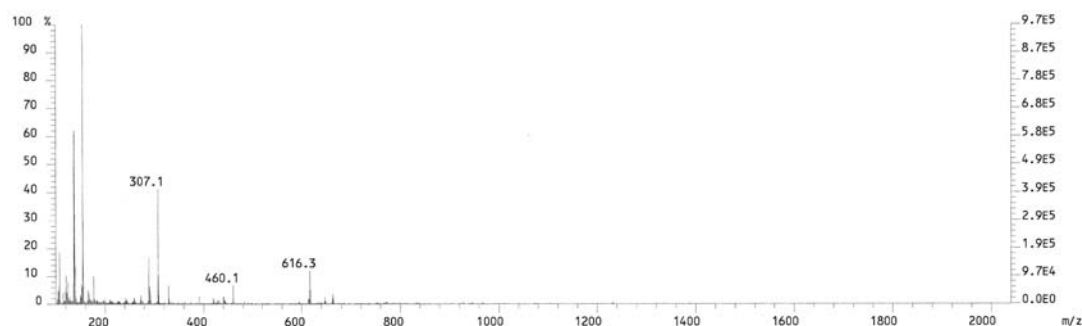
Se observa una banda a 1641 cm<sup>-1</sup> correspondiente al enlace imínico, mientras que no se observa la presencia de ninguna banda característica de amina ni de carbonilo, poniendo esto de manifiesto que la reacción de condensación ha tenido lugar. En el espectro se observan las bandas propias de la vibración de los dobles enlaces ν(C=C)<sub>ar</sub> y ν(C=N)<sub>py</sub> alrededor de 1601 cm<sup>-1</sup> y 1452 cm<sup>-1</sup>.<sup>153</sup> Se observa una banda a 1238 cm<sup>-1</sup> correspondiente a la vibración ν(C-O) del grupo quinolínico.

Ligandos L<sup>6</sup>



**Espectro 5.9.1.** Espectro IR del ligando L<sup>9</sup>.

En espectro de masas FAB<sup>+</sup> (**espectro 5.9.2**) se observa un pico con valor de  $m/z$  de 616 correspondiente al macrociclo protonado  $[L^9+H]^+$ .



**Espectro 5.9.2.** Espectro de masas FAB<sup>+</sup> del ligando L<sup>9</sup>.

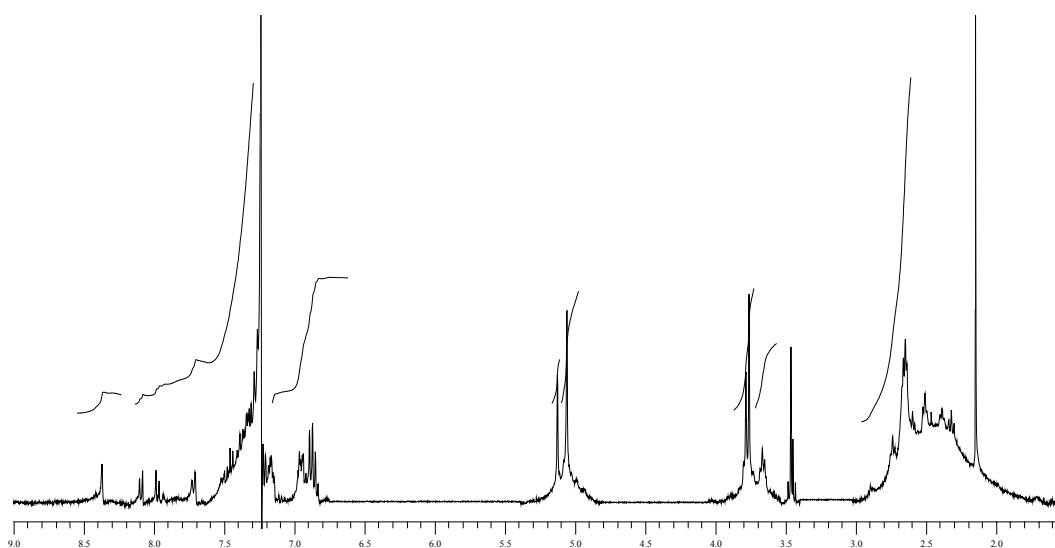
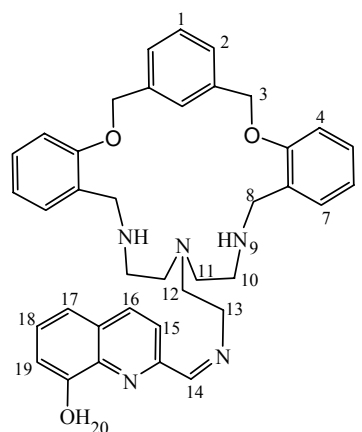
Los espectros de RMN de <sup>1</sup>H (**espectro 5.9.3**) y <sup>13</sup>C se realizaron en CDCl<sub>3</sub>. Para la asignación de las señales de los protones se registraron los espectros homonuclear <sup>1</sup>H (COSY) y heteronuclear <sup>1</sup>H/<sup>13</sup>C (HSQC). La señal correspondiente al protón imínico aparece a 8,4 ppm. En la región comprendida entre 8,1-6,8 ppm aparece un conjunto de señales multiplete correspondientes a los protones aromáticos presentes en el ligando. A 5,1 ppm aparece una señal singlete del protón del grupo OH. En la región alifática del espectro aparecen las señales correspondientes a los protones H<sub>3</sub> y H<sub>8</sub> a 5,0 y 3,8-3,7 ppm, respectivamente. Las señales de los protones de



los puentes etilénicos H<sub>10-13</sub> aparecen en esa región como un conjunto de señales multiplete entre 2,8-2,1 ppm. Por comparación entre el espectro del ligando libre en CDCl<sub>3</sub> y el espectro del mismo tras la adición de una gota de D<sub>2</sub>O, se observó la desaparición de la señal multiplete a 3,65 ppm, lo que permitió asignar dicha señal a los protones aminínicos H<sub>9</sub>.

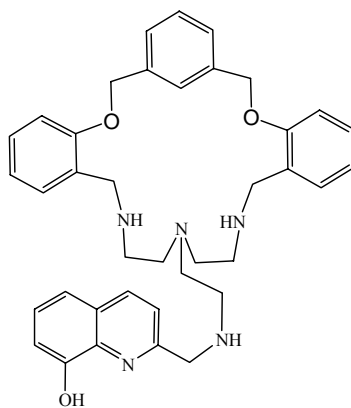
**Tabla 5.9.1.** Datos de RMN de <sup>1</sup>H del ligando L<sup>9</sup> en CDCl<sub>3</sub>.

<sup>1</sup> H	
Asignación	δ (ppm)
H <sub>1,2</sub> ; H <sub>4-7</sub> ; H <sub>15-19</sub>	8,14-6,82 (m, 17H)
H <sub>3</sub>	5,05 (s, 4H)
H <sub>8</sub>	3,83-3,72 (m, 4H)
H <sub>9</sub>	3,65 (m, 2H)
H <sub>10-13</sub>	2,83-2,19 (m, 12H)
H <sub>14</sub>	8,38 (s, 1H)
H <sub>20</sub>	5,13 (s, 1H)



**Espectro 5.9.4.** Espectro de RMN de <sup>1</sup>H del ligando L<sup>9</sup> en CDCl<sub>3</sub>.

### 5.10. Ligando L<sup>10</sup>



L<sup>10</sup>

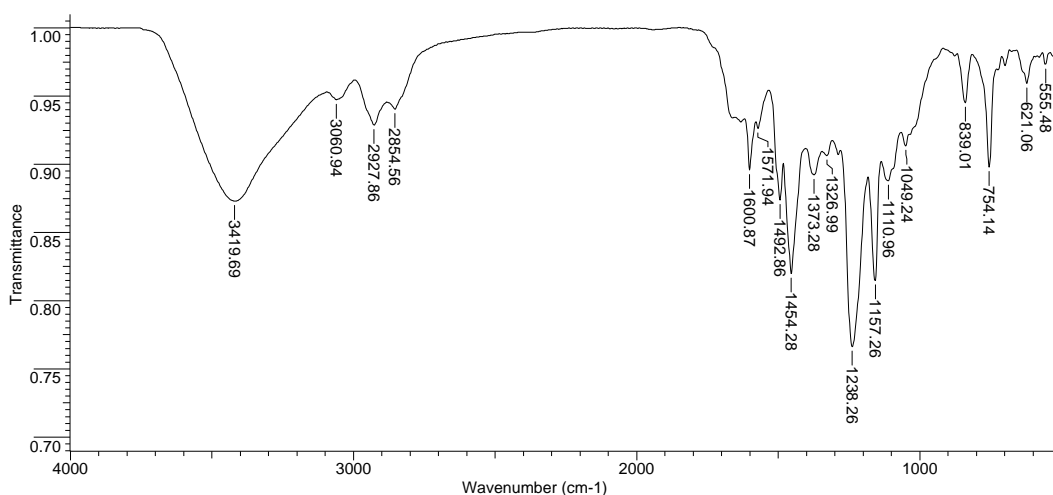
#### 5.10.1. Síntesis del ligando

La síntesis del ligando L<sup>10</sup> se llevó a cabo por reducción del ligando L<sup>9</sup> con NaBH<sub>4</sub> en exceso y empleando etanol como medio de reacción. Se aisló un producto pulverulento de color amarillo intenso con un rendimiento del 59,4 %.

El ligando fue caracterizado por análisis elemental, espectroscopia IR, espectrometría de masas FAB de ion positivo y RMN de <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C, DEPT, COSY y HMQC. Los datos analíticos son concordantes con la formulación L<sup>10</sup>·8H<sub>2</sub>O.

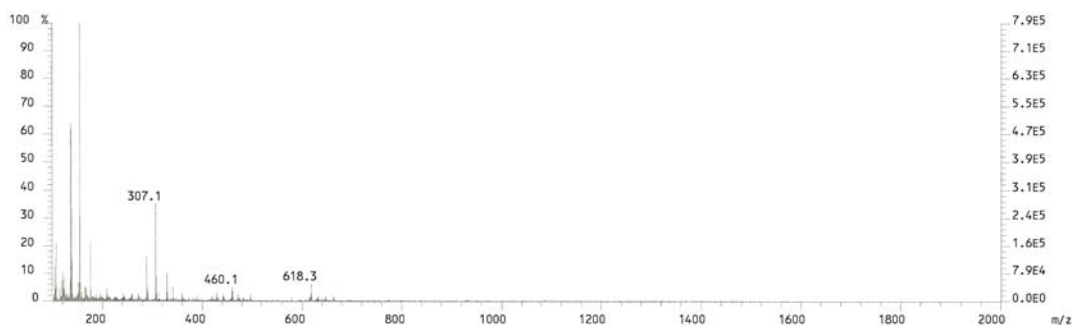
En el espectro IR del ligando L<sup>10</sup> (**espectro 5.10.1**) se observa una banda ancha centrada a 3420 cm<sup>-1</sup> correspondiente a la vibración de tensión ν(OH) de las moléculas de agua, que impide ver con claridad las bandas asignables a ν(NH).

Nuevamente, la presencia de un hombro en torno a 1640 cm<sup>-1</sup> puede atribuirse al modo de flexión δ(NH) de los grupos amina secundaria. En el espectro se observan las bandas propias de la vibración de los dobles enlaces ν(C=C)<sub>ar</sub> y ν(C=N)<sub>py</sub> alrededor de 1601 cm<sup>-1</sup> y 1454 cm<sup>-1</sup>.<sup>153</sup> Se observa una banda a 1238 cm<sup>-1</sup> correspondiente a la vibración ν(C-O) del grupo quinolínico.



**Espectro 5.10.1.** Espectro de IR del ligando L<sup>10</sup>.

El espectro de masas FAB<sup>+</sup> (**espectro 5.10.2**) se observa un pico con valor de  $m/z$  de 618 correspondiente al macrociclo protonado [L<sup>10</sup>+H]<sup>+</sup>.



**Espectro 5.10.2.** Espectro de masas FAB<sup>+</sup> del ligando L<sup>10</sup>.

Los espectros de RMN de <sup>1</sup>H (**espectro 5.10.3**) y <sup>13</sup>C se realizaron en CDCl<sub>3</sub>. Para la asignación de las señales de los protones se registraron los espectros homonuclear <sup>1</sup>H (COSY) y heteronuclear <sup>1</sup>H/<sup>13</sup>C (HSQC). Claramente, la ausencia de una señal a 8,2 ppm correspondiente al protón imínico confirma la reducción de ese grupo. En la región comprendida entre 7,9-6,8 ppm aparece un conjunto de señales multiplete correspondientes a los protones aromáticos presentes en el ligando. A 5,2 ppm se observa una señal singlete correspondiente al protón del grupo OH del *pendant* quinolinico. En la región alifática del espectro aparecen las señales correspondientes a los protones H<sub>3</sub> y H<sub>8</sub> como señales multiplete entre 5,2-4,9 y 3,8-3,7 ppm, respectivamente. Las señales de los protones de los puentes etilénicos H<sub>10-13</sub>

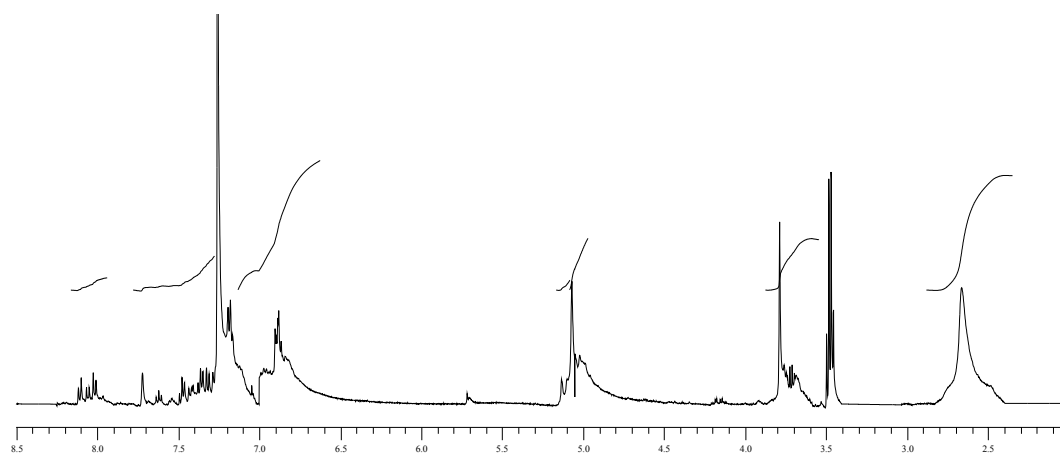
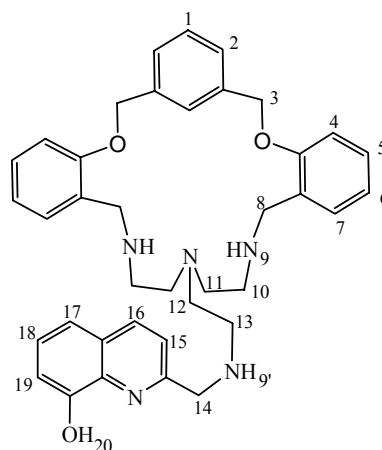
## Discusión de resultados

### Ligandos L<sup>6</sup>

aparecen en la misma región que las de los protones del grupo -CH<sub>2</sub>, originados tras la reducción del enlace imínico, siendo muy difícil la asignación de los mismos, ya que aparecen como un conjunto de señales multiplete entre 2,8-2,3 ppm. En este caso, la asignación de los protones -NH resulta muy compleja, aunque tras la adición de una gota de D<sub>2</sub>O se observa una simplificación del espectro en la región de 3,6 ppm, lo que podría ser indicativo de que la señal asignable a dichos protones aparece en esa región del espectro.

**Tabla 5.10.1.** Datos de RMN de <sup>1</sup>H del ligando L<sup>10</sup> en CDCl<sub>3</sub>.

<sup>1</sup> H	
<u>Asignación</u>	<u>δ (ppm)</u>
H <sub>1,2</sub> ; H <sub>4-7</sub> ; H <sub>15-19</sub>	8,14-6,75 (m, 17H)
H <sub>3</sub>	5,18-4,90 (m, 4H)
H <sub>8</sub>	3,84-3,74 (m, 4H)
H <sub>10-13</sub> , H <sub>14</sub>	2,82-2,37 (m, 14H)
H <sub>20</sub>	5,20 (s, 1H)



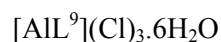
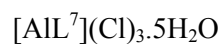
**Espectro 5.10.3.** Espectro de RMN de <sup>1</sup>H del ligando L<sup>10</sup> en CDCl<sub>3</sub>.

## 5.11. Síntesis de los complejos de L<sup>7</sup>, L<sup>8</sup>, L<sup>9</sup> y L<sup>10</sup>

### 5.11.1. Síntesis de los complejos de aluminio de L<sup>7</sup> y L<sup>9</sup>

A partir de los ligandos L<sup>7</sup> y L<sup>9</sup>, se llevó a cabo un estudio de su capacidad de coordinación hacia el catión metálico Al(III) utilizando cloruro de aluminio en etanol en una relación molar 1:1 metal:ligando.

El estudio de los resultados obtenidos por todas las técnicas de caracterización utilizadas, permite proponer las siguientes fórmulas:



Ambos complejos se aislaron con buenos rendimientos (55,3 y 59,2 %, respectivamente) y fueron caracterizados por análisis elemental (C, N, H), espectroscopia IR, espectrometría de masas (ESI en el caso de  $[AlL^7](Cl)_3 \cdot 5H_2O$  y FAB<sup>+</sup> en  $[AlL^9](Cl)_3 \cdot 6H_2O$ ), espectroscopia UV-VIS y de emisión de fluorescencia.

Los datos analíticos, recogidos en la **tabla 5.11.1**, son consistentes con las fórmulas indicadas anteriormente.

**Tabla 5.11.1.** Datos del análisis elemental (C, N, H) y de conductividad molar de los complejos metálicos de L<sup>7</sup> y L<sup>9</sup>.

Complejo	Datos analíticos (teóricos)			Conductividad	
	%C	%N	%H	$\Lambda_M^a$	electrolito
$[AlL^7](Cl)_3 \cdot 5H_2O$	52,3 (52,8)	9,4 (10,0)	6,3 (5,9)	72	2:1
$[AlL^9](Cl)_3 \cdot 6H_2O$	53,5 (53,2)	8,2 (8,1)	5,9 (6,1)	95	2:1

<sup>a</sup> $\Omega^{-1}cm^2mol^{-1}$  en EtOH

### 5.11.2. Espectroscopia IR

Los espectros IR de los dos complejos fueron realizados en KBr. La banda asociada al modo de vibración  $\nu(C=N)_{min}$  sólo se observa con claridad en el complejo  $[AlL^9](Cl)_3 \cdot 6H_2O$ , que aparece desplazada a números de onda menores. En los dos complejos de Al(III), las vibraciones  $\nu(C=N)_{py}$ ,  $\nu(C=C)_{ar}$  y  $\nu(C-O)$  apenas experimentan

## Discusión de resultados

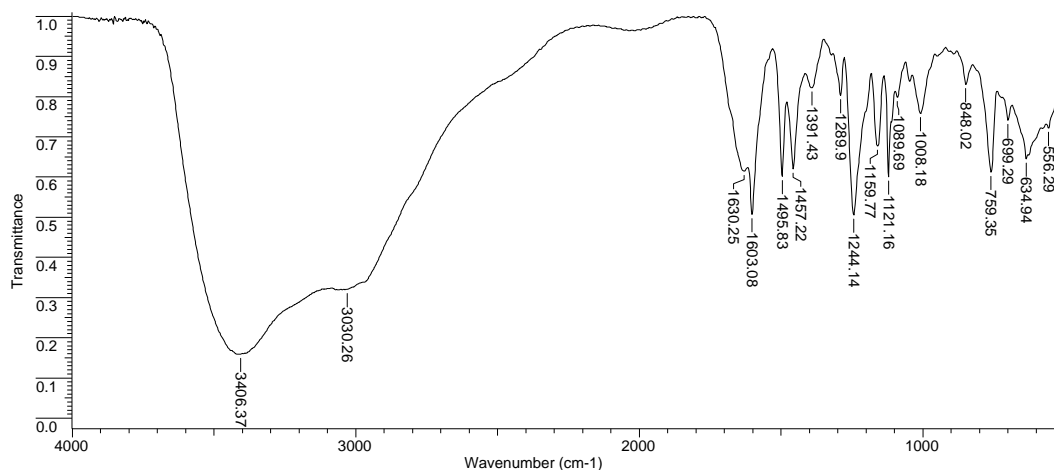
### Ligandos L<sup>6</sup>

un desplazamiento significativo respecto a su posición en el espectro del ligando libre. Ambos efectos sugieren que, en estado sólido, posiblemente la coordinación al centro metálico se establezca a través del átomo de nitrógeno del enlace imínico y a través de los átomos de nitrógeno del esqueleto macrocíclico, pero en ausencia de una estructura cristalina dicha propuesta coordinativa debe hacerse con cierta cautela.

La presencia en la mayoría de los complejos de una banda ancha en la región comprendida entre 3450-3380 cm<sup>-1</sup> debida a la existencia de moléculas de agua, impide asignar las vibraciones de tensión  $\nu(\text{N-H})$  y  $\nu(\text{O-H})$  de los grupos amínicos o fenólico de los ligandos, que aparecen en la misma región.

**Tabla 5.11.2.** Datos de espectroscopia IR de los complejos metálicos de L<sup>7</sup> y L<sup>9</sup>.

	IR (cm <sup>-1</sup> )		
	$\nu(\text{C=N})_{\text{imín}}$	$\nu(\text{C-O})$	$\nu(\text{C=C})_{\text{ar}}$ , $\nu(\text{C=N})_{\text{py}}$
[AIL <sup>7</sup> ](Cl) <sub>3</sub> .5H <sub>2</sub> O	-	1242	1599, 1456
[AIL <sup>9</sup> ](Cl) <sub>3</sub> .6H <sub>2</sub> O	1630	1244	1603, 1457



**Espectro 5.11.1.** Espectro IR del complejo [AIL<sup>9</sup>](Cl)<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O.

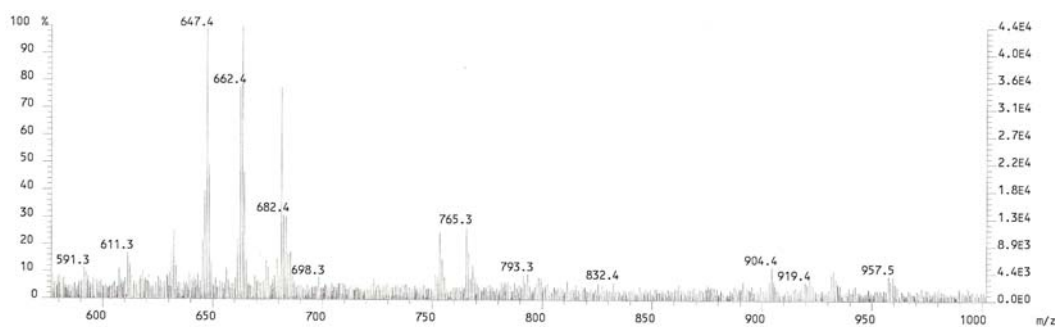
### 5.11.3. Espectrometría de masas

El espectro de masas del complejo [AIL<sup>7</sup>](Cl)<sub>3</sub>.5H<sub>2</sub>O se realizó mediante la técnica ESI y el del complejo [AIL<sup>9</sup>](Cl)<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O se realizó mediante la técnica FAB de ion positivo utilizando como matriz alcohol *m*-nitrobencílico (tabla 5.11.3).

**Tabla 5.11.3.** Datos de espectrometría de masas (ESI y FAB<sup>+</sup>) de los complejos metálicos de L<sup>7</sup> y L<sup>9</sup>.

Masas (ESI o FAB <sup>+</sup> )		
	Picos	Asignación
[AIL <sup>7</sup> ](Cl) <sub>3</sub> .5H <sub>2</sub> O	670	[Al <sub>2</sub> L <sup>7</sup> ] <sup>+</sup>
	775	[Al <sub>2</sub> L <sup>7</sup> (Cl) <sub>3</sub> ] <sup>+</sup>
	847	[Al <sub>2</sub> L <sup>7</sup> (Cl) <sub>5</sub> ] <sup>+</sup>
[AIL <sup>9</sup> ](Cl) <sub>3</sub> .6H <sub>2</sub> O	647	[AIL <sup>9</sup> ] <sup>+</sup>
	662	[AIL <sup>9</sup> (H <sub>2</sub> O)] <sup>+</sup>
	765	[AIL <sup>9</sup> (Cl) <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O)] <sup>+</sup>

En el espectro de masas ESI del complejo [AIL<sup>7</sup>](Cl)<sub>3</sub>.5H<sub>2</sub>O aparecen picos correspondientes a los fragmentos [M<sub>2</sub>L<sup>7</sup>]<sup>+</sup>, [M<sub>2</sub>L<sup>7</sup>Cl<sub>z</sub>]<sup>+</sup> (z = 3 y 5); en el caso del espectro de masas FAB<sup>+</sup> del complejo [AIL<sup>9</sup>](Cl)<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O se observan picos asignables a los fragmentos [ML<sup>9</sup>]<sup>+</sup>, [ML<sup>9</sup>(H<sub>2</sub>O)]<sup>+</sup> y [ML<sup>9</sup>(Cl)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)]<sup>+</sup>. Ambos espectros confirman la integridad del ligando y la formación de los complejos metálicos.



**Espectro 5.11.2.** Espectro de masas FAB<sup>+</sup> del complejo [AIL<sup>9</sup>](Cl)<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O.

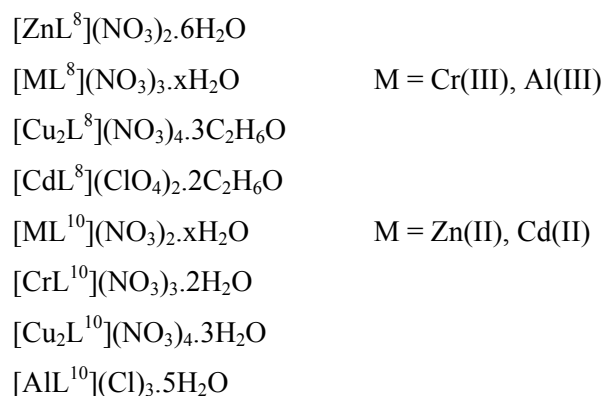
#### 5.11.4. Medidas de conductividad

Se determinaron las conductividades molares de los complejos obtenidos utilizando como disolvente etanol (**tabla 5.11.1**). Los resultados obtenidos indican que en disolución uno de los grupos Cl<sup>-</sup> se encuentra coordinado al centro metálico, ya que los valores de conductividad se encuentran dentro del rango de electrolitos 2:1 en este mismo disolvente.

#### 5.11.5. Síntesis de los complejos de L<sup>8</sup> y L<sup>10</sup>

A partir de los ligandos reducidos L<sup>8</sup> y L<sup>10</sup>, se llevó a cabo un estudio de su capacidad de coordinación hacia los cationes trivalentes Cr(III) y Al(III), y hacia los divalentes Cu(II), Zn(II) y Cd(II), por reacción con las correspondientes sales metálicas en etanol en una relación molar 1:1 metal:ligando. Se obtuvieron complejos mononucleares en todos los casos a excepción de los complejos de Cu(II) con los ligandos L<sup>8</sup> y L<sup>10</sup>, que resultaron ser dinucleares.

El estudio de los resultados obtenidos por todas las técnicas de caracterización utilizadas, permite proponer las siguientes fórmulas:



Los complejos fueron caracterizados por análisis elemental (C, N, H), espectroscopia IR, espectrometría de masas (ESI o FAB), espectroscopia UV-VIS y de emisión de fluorescencia.

Los datos analíticos, recogidos en la **tabla 5.11.4**, son consistentes con las fórmulas indicadas anteriormente.



**Tabla 5.11.4.** Datos del análisis elemental (C, N, H) y de conductividad molar de los complejos metálicos de L<sup>8</sup> y L<sup>10</sup>.

Complejo	Datos analíticos (teóricos)			Conductividad	
	%C	%N	%H	$\Lambda_M^a$	electrolito
[AlL <sup>8</sup> ](Cl) <sub>3</sub> .2H <sub>2</sub> O	56,8 (56,3)	10,3 (10,6)	4,9 (5,8)	72	2:1
[AlL <sup>10</sup> ](Cl) <sub>3</sub> .5H <sub>2</sub> O	54,3 (54,3)	8,1 (8,3)	5,7 (6,3)	75	2:1
[CrL <sup>8</sup> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> .6H <sub>2</sub> O	46,2 (46,1)	13,4 (13,1)	5,8 (5,6)	40	1:1
[CrL <sup>10</sup> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> .2H <sub>2</sub> O	51,2 (51,2)	12,8 (12,6)	5,1 (5,2)	35	1:1
[Cu <sub>2</sub> L <sup>8</sup> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> .3C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O	45,6 (45,6)	11,9 (12,3)	5,3 (5,3)	43	1:1
[Cu <sub>2</sub> L <sup>10</sup> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> .3H <sub>2</sub> O	43,3 (43,6)	12,0 (12,0)	4,2 (4,6)	38	1:1
[ZnL <sup>8</sup> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	48,5 (48,5)	12,4 (12,2)	4,8 (5,8)	45	1:1
[ZnL <sup>10</sup> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .3H <sub>2</sub> O	53,5 (53,0)	11,1 (11,3)	5,3 (5,6)	56	1:1
[CdL <sup>8</sup> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> .2C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O	48,1 (48,1)	8,5 (8,2)	5,3 (5,3)	83	2:1
[CdL <sup>10</sup> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .3H <sub>2</sub> O	50,7 (50,3)	10,1 (10,8)	5,8 (5,4)	72	2:1

<sup>a</sup> $\Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$  en EtOH

### 5.11.6. Espectroscopia IR

Los espectros IR de todos los complejos fueron realizados en KBr. En todos los complejos derivados de los ligandos L<sup>8</sup> y L<sup>10</sup> las bandas debidas a las vibraciones  $\nu(\text{C}=\text{N})$ ,  $\nu(\text{C}=\text{C})$  y  $\nu(\text{C}-\text{O})$  apenas experimentan un desplazamiento significativo respecto a su posición en el espectro del ligando libre. Este efecto sugiere que, en estado sólido, posiblemente la coordinación al centro metálico se establezca a través de los átomos de nitrógeno del esqueleto macrocíclico, pero en ausencia de una estructura cristalina el establecimiento de una coordinación definitiva debe hacerse con cierta cautela.

En todos los complejos, la presencia de una banda ancha a aproximadamente  $3400 \text{ cm}^{-1}$  dificulta la visión de bandas debidas a los modos de tensión  $\nu(\text{O}-\text{H})$  y  $\nu(\text{N}-\text{H})$  de los grupos amínicos o fenólicos que aparecen esta región.

En el perclorato-complejo  $[\text{CdL}^8](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ , se observa un desdoblamiento de la banda intensa en torno a  $1100 \text{ cm}^{-1}$ , lo que sugiere la presencia de

## Discusión de resultados

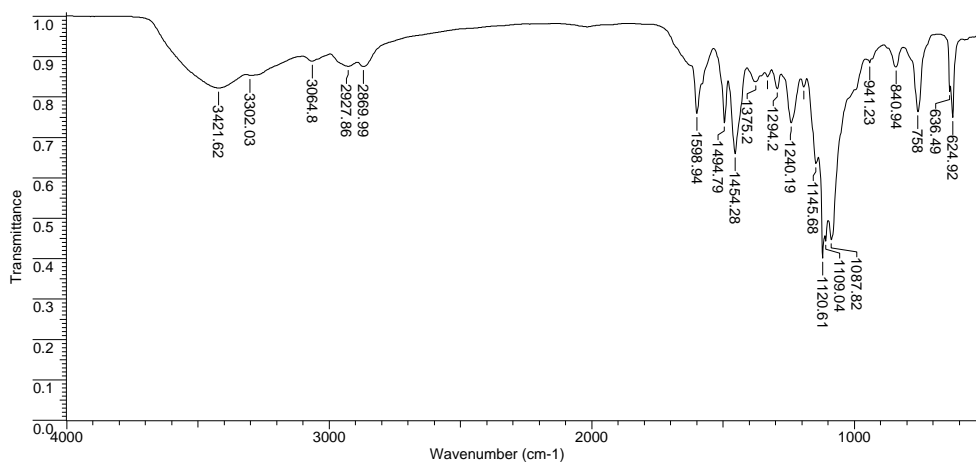
### Ligandos L<sup>6</sup>

grupos perclorato coordinados o su implicación en interacciones por enlace de hidrógeno.<sup>155</sup>

En los nitrato-complejos se observa una banda muy intensa a 1384 cm<sup>-1</sup>, que aparece sin desdoblarse, poniendo de manifiesto la presencia en estado sólido de grupos nitrato iónicos.<sup>156</sup> Sin embargo, no es de descartar la presencia de grupos nitrato coordinados al metal, ya que dicha banda presenta un hombro en la zona de 1300 cm<sup>-1</sup> que puede ser indicativo de la presencia de grupos coordinados. Asimismo, la banda a 1384 cm<sup>-1</sup> también puede atribuirse al desplazamiento de iones nitrato de la esfera de coordinación del metal por el ion bromuro procedente del KBr utilizado en el proceso de sinterización.

**Tabla 5.11.5.** Datos de espectroscopia IR los complejos metálicos de L<sup>8</sup> y L<sup>10</sup>.

	IR (cm <sup>-1</sup> )		
	$\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{ar}}, \nu(\text{C}=\text{N})_{\text{py}}$	$\nu(\text{C}-\text{O})$	$\nu(\text{X}); \text{X}^- = \text{ClO}_4^-, \text{NO}_3^-, \text{Cl}^-$
[AlL <sup>8</sup> ](Cl) <sub>3</sub> .2H <sub>2</sub> O	1604, 1457	1243	-
[AlL <sup>10</sup> ](Cl) <sub>3</sub> .5H <sub>2</sub> O	1603, 1456	1243	-
[CrL <sup>8</sup> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> .6H <sub>2</sub> O	1599, 1454	1243	839, 1300, 1384
[CrL <sup>10</sup> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> .2H <sub>2</sub> O	1599, 1454	1242	839, 1300, 1384
[Cu <sub>2</sub> L <sup>8</sup> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> .3C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O	1599, 1454	1239	839, 1300, 1384
[Cu <sub>2</sub> L <sup>10</sup> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> .3H <sub>2</sub> O	1602, 1453	1241	840, 1300, 1383
[ZnL <sup>8</sup> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	1600, 1454	1239	839, 1300, 1384
[ZnL <sup>10</sup> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .3H <sub>2</sub> O	1602, 1454	1239	838, 1300, 1383
[CdL <sup>8</sup> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> .2C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O	1599, 1454	1240	624, 636, 1087, 1109, 1121
[CdL <sup>10</sup> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .3H <sub>2</sub> O	1600, 1454	1238	838, 1300, 1384

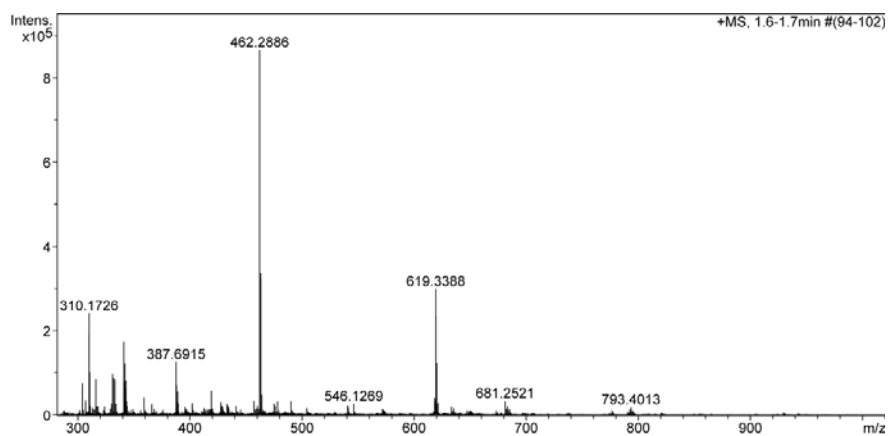


**Espectro 5.11.3.** Espectro IR del complejo  $[\text{CdL}^8](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ .

### 5.11.7. Espectrometría de masas

Los espectros de masas de todos los complejos se realizaron mediante la técnicas ESI y FAB de ion positivo utilizando como matriz alcohol *m*-nitrobencílico (tabla 5.11.6).

En los espectros de masas ESI de los complejos de L<sup>8</sup> se observan picos correspondientes al fragmento  $[\text{ML}^8]^+$  y picos que son el resultado de la pérdida sucesiva de contraiones en el complejo. En los espectros de masas FAB<sup>+</sup> de los complejos de L<sup>10</sup> se observan picos asignables al fragmento  $[\text{ML}^{10}]^+$ , y en el caso del complejo de  $[\text{CdL}^{10}](\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  aparece el pico  $[\text{CdL}^{10}(\text{NO}_3)]^+$ . Estos picos confirman la formación de los complejos con los dos ligandos.



**Espectro 5.11.4.** Espectro de masas ESI del complejo  $[\text{ZnL}^8](\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .

## Discusión de resultados

### Ligandos L<sup>6</sup>

**Tabla 5.11.6.** Datos de espectrometría de masas de los complejos metálicos de L<sup>8</sup> y L<sup>10</sup>.

Masas (ESI y FAB <sup>+</sup> )		
	Picos	Asignación
[AlL <sup>8</sup> ](Cl) <sub>3</sub> .2H <sub>2</sub> O	713	[AlL <sup>8</sup> (Cl) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>
[AlL <sup>10</sup> ](Cl) <sub>3</sub> .5H <sub>2</sub> O	618	[L <sup>10</sup> +H] <sup>+</sup>
	683	[AlL <sup>10</sup> (Cl)] <sup>+</sup>
[CrL <sup>8</sup> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> .6H <sub>2</sub> O	619	[L <sup>8</sup> +H] <sup>+</sup>
	696	[CrL <sup>8</sup> Na] <sup>+</sup>
	754	[CrL <sup>8</sup> Na(NO <sub>3</sub> )] <sup>+</sup>
	790	[CrL <sup>8</sup> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>
[Cu <sub>2</sub> L <sup>8</sup> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> .3C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O	619	[L <sup>8</sup> +H] <sup>+</sup>
	680	[CuL <sup>8</sup> ] <sup>+</sup>
	766	[Cu <sub>2</sub> L <sup>8</sup> (H <sub>2</sub> O)] <sup>+</sup>
	806	[CuL <sup>8</sup> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>
	822	[CuL <sup>8</sup> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O)] <sup>+</sup>
[Cu <sub>2</sub> L <sup>10</sup> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> .3H <sub>2</sub> O	679	[CuL <sup>10</sup> ] <sup>+</sup>
[ZnL <sup>8</sup> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	619	[L <sup>8</sup> +H] <sup>+</sup>
	681	[ZnL <sup>8</sup> ] <sup>+</sup>
[ZnL <sup>10</sup> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .3H <sub>2</sub> O	639	[L <sup>10</sup> Na] <sup>+</sup>
	680	[ZnL <sup>10</sup> ] <sup>+</sup>
	701	[ZnL <sup>10</sup> (H <sub>2</sub> O)] <sup>+</sup>
[CdL <sup>8</sup> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> .2C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O	619	[L <sup>8</sup> +H] <sup>+</sup>
	731	[CdL <sup>8</sup> ] <sup>+</sup>
	929	[CdL <sup>8</sup> (ClO <sub>4</sub> )] <sup>+</sup>
[CdL <sup>10</sup> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .3H <sub>2</sub> O	728	[CdL <sup>10</sup> ] <sup>+</sup>
	790	[CdL <sup>10</sup> (NO <sub>3</sub> )] <sup>+</sup>

### 5.11.8. Medidas de conductividad

Se determinaron las conductividades molares de los complejos obtenidos utilizando como disolvente etanol (**tabla 5.11.4**). En los complejos de Al(III) con los ligandos L<sup>8</sup> y L<sup>10</sup> los resultados obtenidos indican que en disolución uno de los grupos Cl<sup>-</sup> se encuentra coordinado, ya que los valores de las conductividades se encuentran dentro del rango de electrolitos 2:1 en este mismo disolvente. Para los nitrato-complejos de Cr(III), Cu(II) y Zn(II) los resultados obtenidos indican la presencia de grupos nitrato iónicos y coordinados, ya que los valores de conductividad se encuentran dentro del rango de electrolitos 1:1. En el perclorato y en el nitrato-complejo de Cd(II) los resultados obtenidos indican la presencia de grupos iónicos, ya que los valores de conductividad se encuentran dentro del rango de electrolitos 2:1 en este mismo disolvente.

### 5.11.9. Espectroscopia de RMN

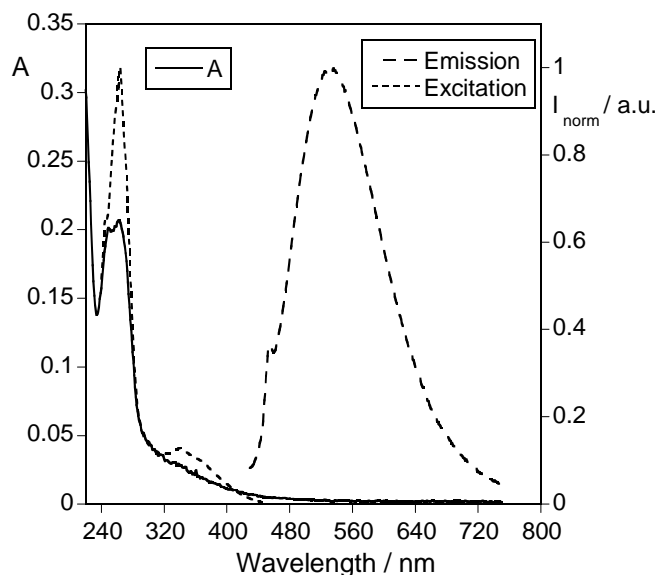
Se registraron los espectros de RMN de <sup>1</sup>H en DMSO de los complejos de Zn(II) y Cd(II) con los ligandos L<sup>8</sup> y L<sup>10</sup>, aunque ninguno de ellos aporta demasiada información debido a la baja resolución de las señales.

### 5.11.10. Estudios espectrofotométricos y espectrométricos

#### 5.11.10.1. Estudios espectrofotométricos. Espectroscopia UV-Vis y de emisión de fluorescencia

Los espectros de absorción de los ligandos L<sup>7</sup>, L<sup>8</sup>, L<sup>9</sup> y L<sup>10</sup> registrados en etanol absoluto presentan una banda centrada a 248-250 nm, asignable a las transiciones  $\pi-\pi^*$  en el ligando. Esta banda presenta una larga cola hasta los 400 nm. El espectro es independiente de las condiciones de acidez, y la adición de hasta cinco equivalentes de HBF<sub>4</sub> no afecta a la banda de absorción. Este resultado está en concordancia con los resultados obtenidos para otros ligandos macrocíclicos poliamínicos que contienen unidades aromáticas. Los espectros de fluorescencia de los ligandos L<sup>7</sup> y L<sup>8</sup> muestran una banda de emisión centrada a 524 nm. Esta banda aumenta de intensidad con la adición de protones estabilizándose con la adición del cuarto equivalente de HBF<sub>4</sub>. Los ligandos L<sup>9</sup> y L<sup>10</sup>, que no contienen cabezas piridínicas, muestran una banda de emisión centrada a 514 nm, y con la adición de cuatro equivalentes de ácido esta banda aumenta hasta alcanzar el equilibrio.

Este resultado puede sugerir que el anillo de piridina en los ligandos L<sup>7</sup> y L<sup>8</sup> no se protona en estas condiciones. Tras la adición de hidróxido de tetrabutylammonio a los ligandos L<sup>7</sup> y L<sup>9</sup>, en etanol, se observa una reducción de la intensidad de la emisión en aproximadamente un 50%. Dos equivalentes de base son suficientes para alcanzar un equilibrio. En la **figura 5.11.1** se muestra una caracterización espectrofotométrica genérica.



**Figura 5.11.1.** Espectros de absorción, emisión y excitación de el ligando L<sup>8</sup> en etanol absoluto. ( $[L^8] = 1,0 \cdot 10^{-5}$  M,  $\lambda_{exc} = 400$  nm,  $\lambda_{em} = 530$  nm).

Se han estudiado detalladamente las propiedades fotofísicas de compuestos que contienen como grupo cromóforo 8-HQ.<sup>205</sup> En los espectros de fluorescencia de la 8-HQ libre se puede observar una banda no estructurada centrada entre 360 y 460 nm, observándose también una fuerte dependencia del disolvente empleado. En el caso de los ligandos estudiados (L<sup>7</sup>, L<sup>8</sup>, L<sup>9</sup> y L<sup>10</sup>), la banda de emisión está desplazada al rojo en al menos 60 nm, en comparación con la banda de emisión en el espectro de la 8-HQ libre, lo que podría facilitar su aplicación potencial en sistemas biológicos. Los compuestos emisivos podrían ser irradiados en presencia de bio-moléculas por encima de los 380-400 nm, no produciéndose de ese modo ningún daño al cromóforo presente en aminoácidos, péptidos, proteínas, ADN, etc.

Los rendimientos cuánticos de fluorescencia relativos de los cuatro ligandos (L<sup>7</sup>, L<sup>8</sup>, L<sup>9</sup> y L<sup>10</sup>) se determinaron empleando una disolución estándar 0,1 M de sulfato de

<sup>205</sup> (a) M. Goldman, E. L. Wehry, *Anal. Chem.*, 42, (1970), 1178; (b) E. Bardez, I. Devol, B. Larrey, B. Valeur, *J. Phys. Chem.*, 101, (1997), 7786; (c) S. R. Meech, D. J. Philips, *Photochem.*, 23, (1983), 193.

quinina en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 M ( $\phi = 0,546$ ) y en todos los casos los valores obtenidos se encuentran por debajo de  $1,10^{-3}$ .<sup>206</sup>

Los quimiosensores que contienen unidades de 8-HQ presentan una fluorescencia débil debido a la competición de la transferencia de protón fotoinducida intermolecular (PPT) de los grupos hidroxilo presentes en la molécula, y la transferencia de electrón fotoinducida (PET) de las aminas.<sup>207</sup> Sin embargo, en disolventes próticos, el proceso PPT implicando a las moléculas de disolvente abre también un camino para el aumento de la desactivación del estado fluorescente. Consecuentemente, ambos procesos PPT y PET pueden disminuir la emisión fluorescente en las quinolinas sustituidas. El efecto de desactivación observado tras la adición de hidróxido de tetrabutilamonio es consistente con esta explicación; en este caso, el mecanismo PET es más fuerte que el PPT.

Los estudios de los ligandos como sensores de Zn(II), Cd(II), Cu(II), Al(III) y Cr(III) se llevaron a cabo en etanol absoluto. Con la finalidad de hacer un estudio comparativo, todos los complejos metálicos sintetizados se caracterizaron también ópticamente y los datos se encuentran recogidos en la **tabla 5.11.7**.

A modo de ejemplo, en la **figura 5.11.2**, se representan las valoraciones de absorción y de emisión de L<sup>8</sup> con Zn(II) y Cd(II).

Con la adición de equivalentes de los triflatos de zinc y de cadmio anhidros a una disolución de los ligandos L<sup>8</sup> o L<sup>10</sup> en etanol absoluto ( $1,00 \cdot 10^{-5}$  M), a 298 K, se produce un decaimiento de la banda de absorción centrada a 249 nm, y la aparición de una nueva banda centrada a aproximadamente 270 nm. Este espectro tiene una larga cola hasta los 400 nm. En esta región, el aumento de la absorción con la adición de ion metálico, sugiere la implicación del anillo de quinolina en la complejación. En todas las valoraciones con los iones metálicos, se observa la aparición de un punto isobéptico a 260 nm, confirmando la presencia de dos especies en disolución, el ligando libre y el complejo metálico.

<sup>206</sup> *Handbook of Photochemistry*, 3th Ed., M. Montalti, A. Credi, L. Prodi, M. T. G505andolfi, CRC Press, Taylor & Francis Group, Boca Raton, New York, (2006).

<sup>207</sup> R. T. Bronson, M. Montalti, L. Prodi, N. Zaccheroni, R. D. Lamb, N. K. Dalley, M. R. Izatt, J. S. Bradshaw, P. B. Savage, *Tetrahedron*, 60, (2004), 11139.

## Discusión de resultados

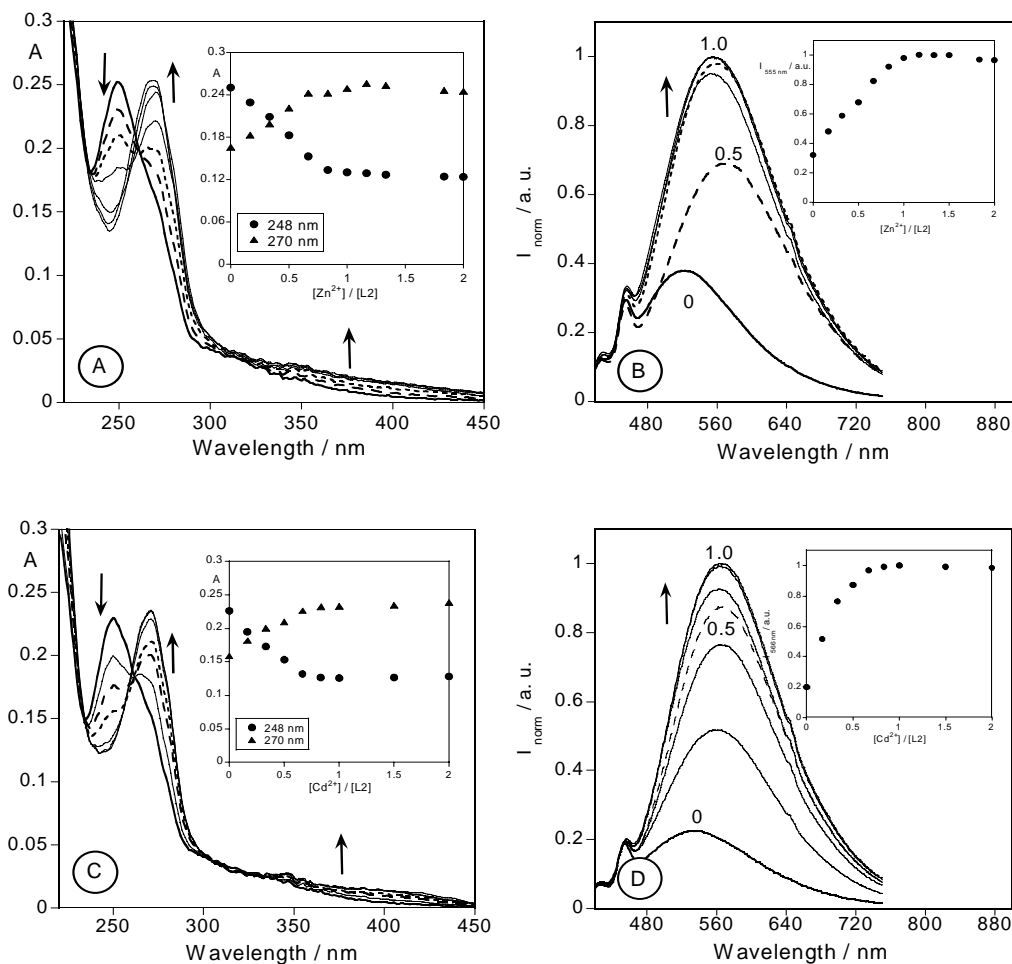
### Ligandos L<sup>6</sup>

**Tabla 5.11.7.** Datos espectroscópicos de los complejos metálicos de los ligandos L<sup>7</sup>, L<sup>8</sup>, L<sup>9</sup> y L<sup>10</sup> en etanol absoluto. ( $\lambda_{\text{exc}} = 400 \text{ nm}$ ; 298 K)

Complejo	$\lambda_{\text{max}}(\text{nm}); \log \epsilon$	$\lambda_{\text{em}}(\text{nm})$
[AlL <sup>7</sup> ](Cl) <sub>3</sub> .5H <sub>2</sub> O	269; 4,46	546
[AlL <sup>8</sup> ](Cl) <sub>3</sub> .2H <sub>2</sub> O	261; 4,20	543
[AlL <sup>9</sup> ](Cl) <sub>3</sub> .6H <sub>2</sub> O	260; 4,19	545
[AlL <sup>10</sup> ](Cl) <sub>3</sub> .5H <sub>2</sub> O	262; 4,77	545
[CrL <sup>8</sup> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> .6H <sub>2</sub> O	255; 4,61	535
[CrL <sup>10</sup> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> .2H <sub>2</sub> O	251; 4,61	536
[Cu <sub>2</sub> L <sup>8</sup> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> .3C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O	266; 4,80	-
[Cu <sub>2</sub> L <sup>10</sup> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> .3H <sub>2</sub> O	275; 4,35	-
[ZnL <sup>8</sup> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	265; 4,41	573
[ZnL <sup>10</sup> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .3H <sub>2</sub> O	273; 4,21	565
[CdL <sup>8</sup> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> .2C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O	260; 4,56	508
[CdL <sup>10</sup> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .3H <sub>2</sub> O	248; 4,17 269; 4,18 300; 3,76	505

La excitación a 400 nm (banda de la quinolina), da lugar a un espectro de emisión centrado a 555 nm. Esta banda está desplazada al rojo por complejación como se observa en las **figuras 5.11.2 B y D** para Zn(II) y Cd(II), respectivamente. Se observa el mismo comportamiento cuando se trata de Al(III). Se observa en todos los casos una intensificación de la emisión de fluorescencia por complejación (CHEF). Este fenómeno consiste en la implicación de las aminas y el anillo de quinolina en la complejación. El par iónico libre de los átomos de nitrógeno se encuentra coordinado al centro metálico impidiendo el proceso PET, mientras que la 8-HQ coordinada al metal impide el proceso PPT; por lo tanto, como resultado de la complejación se observa un aumento de la señal de fluorescencia.



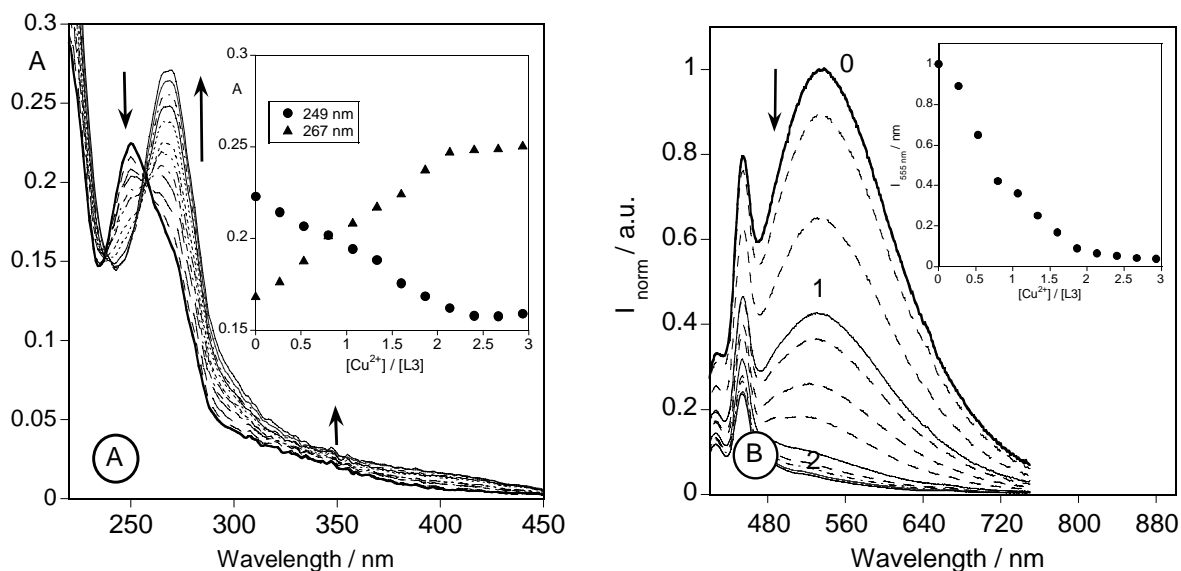


**Figura 5.11.2.** Valoraciones de absorción (A y C) y emisión de fluorescencia (B y D) de disoluciones de  $L^8$  en etanol absoluto en función de la adición de diferentes equivalentes de  $Zn(II)$  (A y B) o  $Cd(II)$  (C y D). El recuadro muestra la absorción a 248 y 270 nm, y la intensidad de fluorescencia normalizada a 555 nm. ( $[L^8] = 1,00 \cdot 10^{-5} M$ ,  $\lambda_{exc} = 400 nm$ ).

En la **figura 5.11.3** se muestran los espectros de absorción y emisión en presencia de cantidades crecientes de  $Cu(II)$ . El recuadro muestra la intensidad de fluorescencia normalizada a 555 nm. Tras la adición de dos equivalentes de ion metálico, la emisión desaparece y alcanza un equilibrio, sugiriendo la formación de un complejo dinuclear.

Los iones cobre(II) producen la desactivación de los estados excitados.<sup>208</sup> Este resultado está en concordancia con el comportamiento observado para los complejos puros aislados analíticamente.

Se observa un efecto CHEF similar en presencia de Cr(III), pero este equilibrio se alcanzó para un ion metálico, sugiriendo la formación de complejos mononucleares. Estos resultados confirman la estequiometría encontrada en los complejos metálicos sólidos sintetizados.



**Figura 5.11.3.** Valoraciones de absorción (A) y emisión de fluorescencia (B) de disoluciones de  $L^8$  en etanol absoluto en función en función de la adición de diferentes equivalentes de Cu(II). El recuadro muestra la absorción a 249 y 257 nm, y la intensidad de fluorescencia normalizada a 555 nm. ( $[L^8] = 1,00 \cdot 10^{-5}$  M,  $\lambda_{exc} = 400$  nm ).

La protonación y complejación de un anillo de piridina produce un efecto de desactivación en las moléculas que incorporan una piridina y una unidad de cromóforo

<sup>208</sup> (a) L. Fabbrizzi, M. Licchelli, P. Pallavicini, A. Perotti, D. Sacchi, *Ang. Chem. Int. Ed. Engl.*, 33, (1994), 1975; (b) K. Rurack, *Spect. Acta. A*, 57, (2001), 2161.

emisivo en su estructura.<sup>209</sup> La presencia de una cabeza de piridina en los macrociclos L<sup>7</sup> y L<sup>8</sup> da lugar a otro mecanismo PET inverso para desactivar la emisión. Con el fin de hacer un estudio comparativo, se sintetizaron los ligandos análogos L<sup>9</sup> y L<sup>10</sup> sin las unidades de piridina. Desafortunadamente, los resultados observados con los ligandos L<sup>9</sup> y L<sup>10</sup> en etanol absoluto, fueron similares a los obtenidos con los ligandos L<sup>7</sup> y L<sup>8</sup> y la razón se debe a los fuertes procesos PPT y PET explicados anteriormente, que indican que el proceso de desactivación por la piridina no es el principal.

Los rendimientos cuánticos de fluorescencia para todos los complejos se calcularon empleando una disolución de sulfato de quinina como patrón. En todos los casos, y en concordancia con los resultados obtenidos para los ligandos libres, los valores son muy pequeños, siempre por debajo de 10<sup>-3</sup>. La desactivación puede ser debido a el elevado número de átomos dadores presentes en los ligandos, pudiendo algunos de ellos no coordinar a los centros metálicos, especialmente algunos nitrógenos que provocan la desactivación a través de fenómenos PET. Como se puede observar en la **tabla 5.11.7**, el máximo de emisión es ligeramente diferente para cada ion metálico estudiado, señalando así el uso potencial de estos ligandos para el reconocimiento de los metales en disolución.

#### 5.11.10.2. Estudios espectrométricos por espectrometría de masas MALDI-TOF

La espectrometría de masas MALDI-TOF fue empleada para explorar la capacidad sensora de los ligandos L<sup>8</sup> y L<sup>10</sup> hacia Al(III) y Zn(II). Para realizar las valoraciones metálicas, se disolvieron ambos ligandos en cloroformo y las sales metálicas en etanol absoluto. Se llevaron a cabo dos estrategias diferentes. En primer lugar, se mezclaron tres disoluciones conteniendo el ligando (1 μL), la matriz de MALDI (ditranol) y la sal metálica (1 μL) y se aplicaron en la placa de muestras de MALDI. El segundo método consistió en una adición *layer by layer* (capa a capa): una disolución de L<sup>8</sup> o L<sup>10</sup>

<sup>209</sup> For examples see: (a) A. P. de Silva, H. Q. N. Gunaratne, P. L. M. Lynch, *J. Chem. Soc. Perkin Trans 2*, (1995), 685; (b) S. A. deSilva, A. Zavaleta, D. E. Baron, O. Allam, E. V. Isidor, N. Kashimura, J. M. Percarpio, *Tetrahedron Lett.*, 38, (1997), 2237. (c) L. Fabbrizzi, F. Gatti, P. Pallavicini, L. Parodi, *New. J. Chem.*, (1998), 1403; (d) R. Aucejo, J. Alarcón, E. García-España, J. M. Llinares, K. L. Marchin, C. Soriano, C. Lodeiro, A. M. Bernardo, F. Pina, J. Pina, J. Seixas de Melo, *Eur. J. Inorg. Chem.*, (2005), 4301.

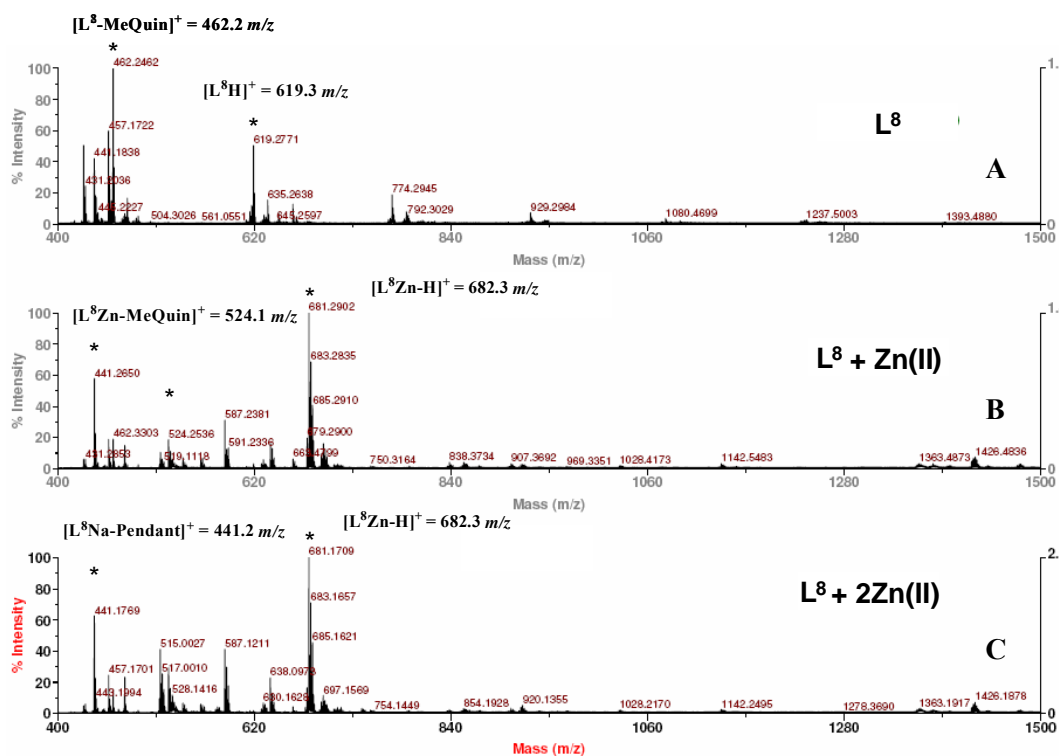
## Discusión de resultados

### Ligandos L<sup>6</sup>

mezclada con la matriz (ditranol) se depositó en la placa de MALDI-TOF y luego se secó, seguidamente, 1 μL de la disolución de la sal metálica se colocó en la placa de muestras, que a continuación se insertó en la fuente iónica. En el segundo caso, la reacción química entre el ligando y la sal metálica tiene lugar en la placa, y las especies complejas se formaron en fase gas.

Los resultados en ambos casos fueron los mismos. La adición de un equivalente metálico conduce a la formación de los complejos mononucleares. La adición de más equivalentes de ion metálico no da lugar a picos asignables a la formación de complejos dinucleares. Los resultados con los complejos de Al(III) y Zn(II) confirman en ambos casos la estequiometría observada en los complejos metálicos sólidos sintetizados y los datos obtenidos en disolución por espectroscopia de absorción y emisión de fluorescencia.

En la **figura 5.10.4** se recogen los espectros MALDI-TOF-MS para el ligando L<sup>8</sup> en presencia de uno y dos equivalentes de Zn(II). Se observan picos a 619 u.m.a., asignable al ligando protonado [L<sup>8</sup>+H]<sup>+</sup>, y a 462 u.m.a., correspondiente a la pérdida del grupo metil-8-HQ. Se observan también pequeños picos a unidades de masa superiores, asignables a especies con dos, tres y cuatro grupos *pendant-arms*, siendo esto indicativo de la interacción del grupo quinolina con el ligando en fase gas. Tras la adición de la sal metálica, el pico correspondiente al ligando protonado desaparece, y se observan nuevos picos a 682, 524 y 441 asignables a las especies [L<sup>8</sup>Zn-H]<sup>+</sup>, [L<sup>8</sup>Zn-MeQuinolína]<sup>+</sup> y [L<sup>8</sup>Na-Pendant]<sup>+</sup>, respectivamente.



**Figura 5.11.4.** A) Espectros de MALDI-TOF-MS del ligando  $L^8$  empleando dicitranol como matriz de MALDI, B) en presencia de un equivalente de  $\text{Zn(II)}$ , y C) en presencia de dos equivalentes de  $\text{Zn(II)}$ .

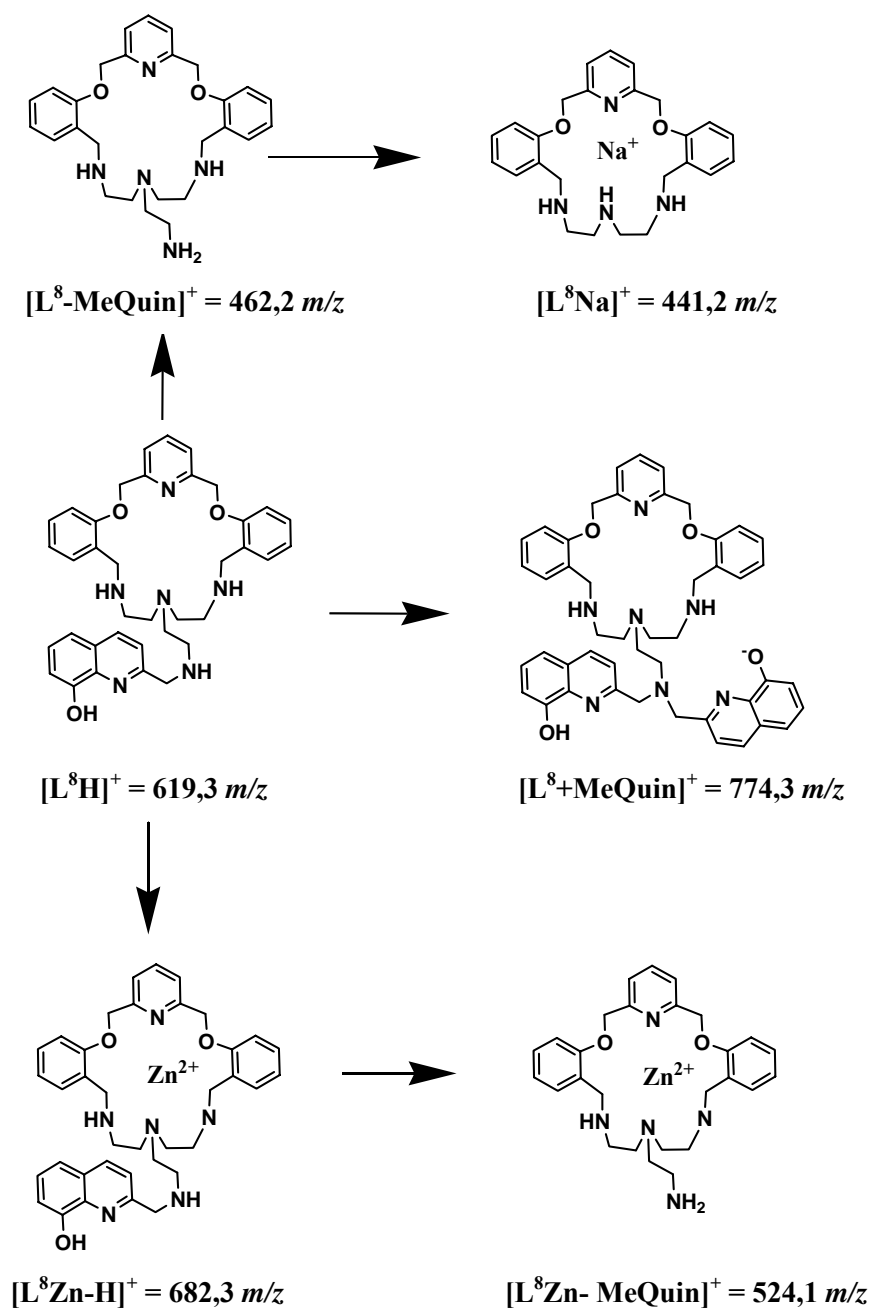


Figura 5.11.5. Picos de fragmentación observados para el ligando  $L^8$  y el complejo  $[\text{Zn}L^8]^{2+}$ .

### 5.11.11. Conclusiones

**I.** Por reacción de los ligandos L<sup>7</sup> y L<sup>9</sup> con 8-hidroxiquinolina-2-carboxialdehído, en etanol, se obtuvieron los ligandos L<sup>7</sup> y L<sup>9</sup>, respectivamente. Tras llevar a cabo la reducción de los ligandos L<sup>7</sup> y L<sup>9</sup> con NaBH<sub>4</sub> en exceso, empleando etanol como medio de reacción, se aislaron los ligandos L<sup>8</sup> y L<sup>10</sup>, respectivamente.

**II.** En la reacción entre L<sup>7</sup> y L<sup>9</sup> y cloruro de aluminio en etanol en una relación molar 1:1 metal:ligando, se obtuvieron los complejos [AlL<sup>7</sup>](Cl)<sub>3</sub>.5H<sub>2</sub>O y [AlL<sup>9</sup>](Cl)<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O, respectivamente. En la reacción entre L<sup>8</sup> y L<sup>10</sup> y las sales de iones de metales de transición y post-transición en etanol, se obtuvieron los complejos [ZnL<sup>8</sup>](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O, [CrL<sup>8</sup>](NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O, [Cu<sub>2</sub>L<sup>8</sup>](NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>.3C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O, [CdL<sup>8</sup>](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.2C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O, [AlL<sup>8</sup>](Cl)<sub>3</sub>.2H<sub>2</sub>O, [ML<sup>10</sup>](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.xH<sub>2</sub>O (M = Zn(II), Cd(II)), [CrL<sup>10</sup>](NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.2H<sub>2</sub>O, [Cu<sub>2</sub>L<sup>10</sup>](NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>.3H<sub>2</sub>O y [AlL<sup>10</sup>](Cl)<sub>3</sub>.5H<sub>2</sub>O.

**III.** En los espectros IR de los complejos de los ligandos L<sup>7</sup>, L<sup>8</sup>, L<sup>9</sup> y L<sup>10</sup> las bandas asociadas a las vibraciones  $\nu(\text{C}=\text{N})_{\text{py}}$ ,  $\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{ar}}$  y  $\nu(\text{C}-\text{O})$  apenas experimentan un desplazamiento significativo lo que sugiere que la coordinación al centro metálico posiblemente se establece a través de los átomos de nitrógeno del esqueleto macrocíclico.

**IV.** En el perclorato-complejo [CdL<sup>8</sup>](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.2C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O, se observa un desdoblamiento de la banda intensa en torno a 1100 cm<sup>-1</sup>, lo que pone de manifiesto la presencia de perclorato coordinado o su implicación en interacciones por enlace de hidrógeno. En los nitrato-complejos se observa una banda a 1384 cm<sup>-1</sup> con un hombro a 1300 cm<sup>-1</sup> sugiriendo la presencia de grupos nitrato iónicos o coordinados.

**V.** En los espectros de masas ESI y FAB<sup>+</sup> se observan picos que confirman la formación de los complejos con los ligandos L<sup>7</sup>, L<sup>8</sup>, L<sup>9</sup> y L<sup>10</sup>.

**VI.** La presencia del grupo *pendant-arm* 8-HQ en los ligandos macrocíclicos L<sup>7</sup>, L<sup>8</sup>, L<sup>9</sup> y L<sup>10</sup> les confiere propiedades emisivas.

**VII.** La caracterización fotofísica de los ligandos muestra dos mecanismos de desactivación activos, PPT y PET. La coordinación con Zn(II), Cd(II) y Al(III) previene parcialmente esta desactivación a través de un efecto CHEF. Los iones metálicos Cu(II) y el Cr(III) dan lugar a complejos no emisivos debido a la desactivación, *via* un efecto

## *Discusión de resultados*

---

### *Ligandos L<sup>6</sup>*

CHEQ, de la baja emisión observada para los macrociclos libres. Estos estudios podrían ser de aplicabilidad en el uso potencial de estos ligandos en disolución como sensores de iones metálicos.

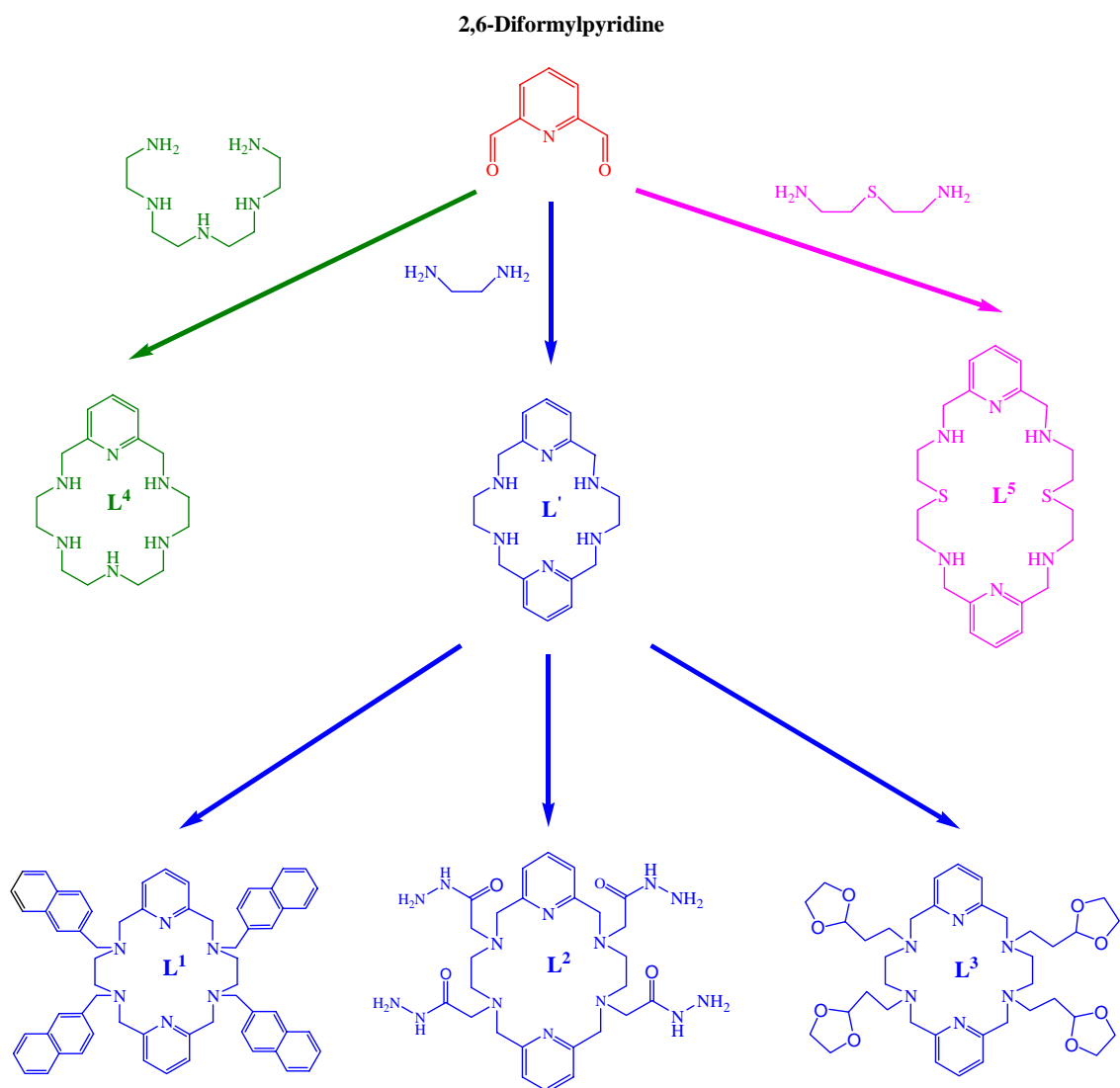
**VIII.** Se llevaron a cabo las valoraciones de los ligandos L<sup>8</sup> y L<sup>10</sup> con Zn(II) y Al(III) por espectrometría MALDI-TOF-MS. En todos los casos, se observó el pico asignable a la formación del complejo metálico. Estos resultados confirman la formación de los complejos metálicos también en fase gas.



#### *IV. SUMMARY AND CONCLUSIONS*

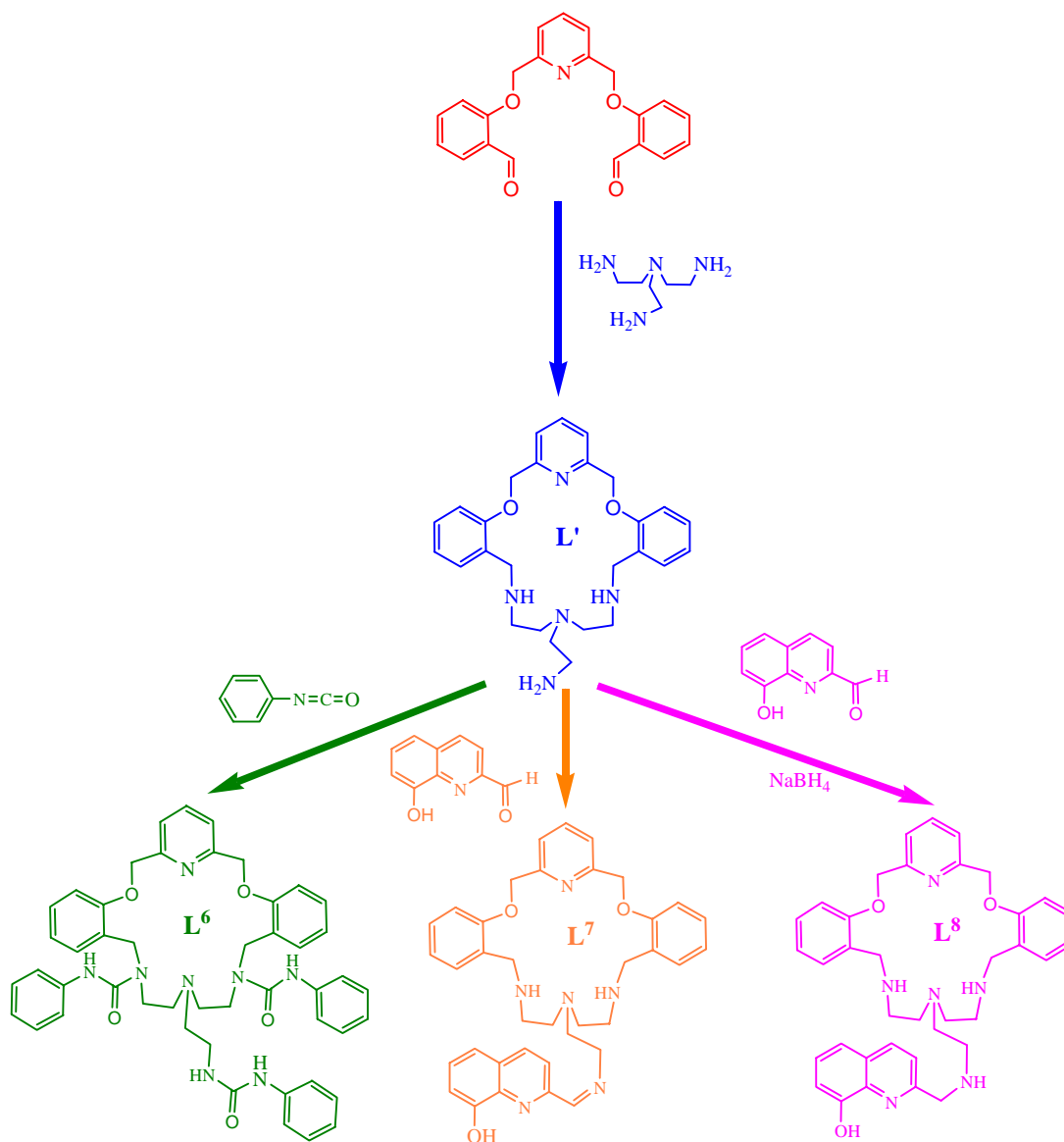


*Schematic representation of the synthesis of ligands  $L^1$ ,  $L^2$ ,  $L^3$ ,  $L^4$ ,  $L^5$*



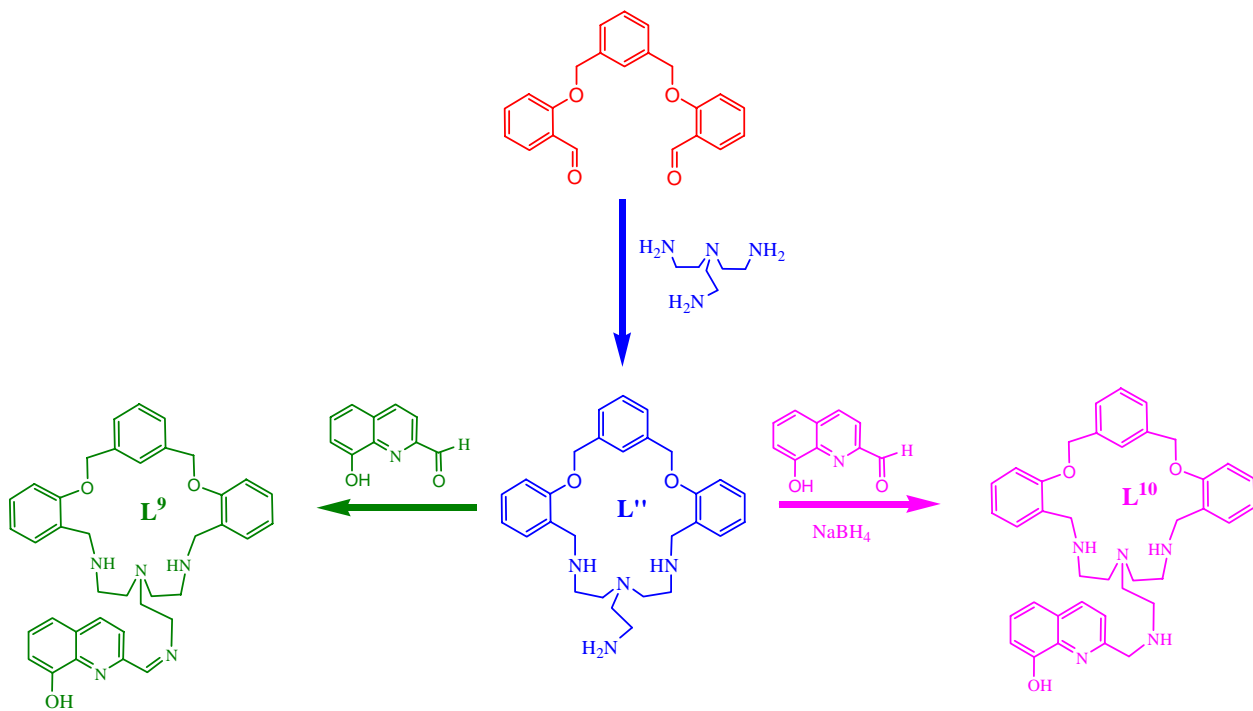
*Schematic representation of the synthesis of ligands L<sup>6</sup>, L<sup>7</sup>, L<sup>8</sup>*

**2,6-Bis(2-formylphenoxy)methylpyridine**



*Schematic representation of the synthesis of ligands L<sup>9</sup>, L<sup>10</sup>*

2,2'-(1,3-Phenylenebis(methyleneoxy))dibenzaldehyde





**I.** Introduction of four naphthylmethylene groups to macrocycle L leads to a new tetra substituted emissive macrocycle L<sup>1</sup>. This new macrocycle presents a range of interesting properties. Complexation with divalent (Zn(II), Cd(II), Cu(II), Ni(II), Co(II)), and Ag(I) metal ions leads to mononuclear or dinuclear solid complexes. A non-emissive dinuclear complex with Ag(I) has also been isolated. The X-ray crystal structure of the silver(I) complex shows a dinuclear complex with both metal ions located into the macrocyclic ring; each Ag(I) atom interacts with two neighbouring amine nitrogen atoms, one pyridine nitrogen and one oxygen atom from a monodentate nitrate ion in a distorted square plane environment.

Protonation of L<sup>1</sup> with HBF<sub>4</sub> in chloroform leads to a notable increase in fluorescence emission. After pyridine protonation this emission decreases. Complexation yielded different emissive compounds with CHEF (Zn(II), Cd(II)) and CHEQ (Cu(II), Ni(II), Co(II) and Ag(I)) effects. After protonation and metal ion complexation, the exciplex (excited CT state) emission disappears.

**II.** Nine dinuclear new metal complexes, [M<sub>2</sub>L<sup>2</sup>](X)<sub>4</sub>·xH<sub>2</sub>O·yCH<sub>3</sub>OH (X= NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>; M= Co, Ni, Cu, Zn or Cd) have been synthesized using the potentially eighteen donor pyridine-containing macrocyclic ligand L<sup>2</sup>. The complexes were characterized by using several techniques. In all of the metal complexes there are clear interactions involving both pyridine units as well as the oxygen atoms of the acetohydrazide pendant groups, as evidenced by <sup>1</sup>H NMR (Zn(II)), UV-Vis and IR spectroscopy. These experiments confirmed the dinuclearity of the complexes. These results are also consistent with the stoichiometry obtained by UV-Vis metal titrations.

**III.** The hexaaza macrocyclic ligand containing acetohydrazide pendants (L<sup>2</sup>) forms ten-coordinated complexes with the lanthanide ions both in the solid state and in aqueous solution. A detailed structural analysis of the [Ln(L<sup>2</sup>)]<sup>3+</sup> complexes based on Ln(III)-induced paramagnetic NMR shifts and DFT calculations indicate that in water the two five-membered chelate rings formed by the coordination of the ethylenediamine moieties adopt λλ (or δδ) conformations, with the four pendant arms being situated alternatively above and below the main plane of the macrocycle. The separation of the contact and dipolar contributions to the observed Ln(III)-induced paramagnetic shifts

according to the Reilly method and the subsequent analysis of the dipolar shifts indicates that:

- (i) Most protons have sizable contributions from both mechanisms,
- (ii) The  $[\text{Ln}(\text{L}^2)]^{3+}$  complexes ( $\text{Ln} = \text{Ce(III)}\text{--}\text{Eu(III)}$ ) are isostructural in aqueous solution,
- (iii) The theoretical structures of the complexes calculated at the B3LYP level provide good models for the structures of the complexes in aqueous solution,
- (iv) The orientation of the rhombic magnetic susceptibility tensor is defined by the three  $C_2$  axes of the molecule within the  $D_2$  point group.

The acetohydrazide pendant arms could be used to prepare conjugates with biological material so that the complexes presented here may be employed as lanthanide containing building blocks for bioanalytical applications.

**IV.** Transition, post-transition and lanthanide complexes have been synthesized using the macrocyclic ligand  $\text{L}^3$  containing four ethyldioxolane pendant groups. The complexes were characterized by using several techniques. In all of the metal complexes there are clear interactions involving the pyridine units, as evidenced by  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{Zn(II)}$ ,  $\text{Cd(II)}$ ) and IR spectroscopy, X-ray diffraction.

**V.** The structure of the lanthanide complexes of the  $\text{PyN}_6$  macrocyclic ligand  $\text{L}^4$  was investigated by using both experimental and theoretical tools. The X-ray crystal structures of the  $\text{La(III)}$ ,  $\text{Ce(III)}$ ,  $\text{Pr(III)}$ ,  $\text{Nd(III)}$ , and  $\text{Lu(III)}$  complexes show hexadentate binding of the ligand to all lanthanide ions. However, these series of compounds adopt at least three different structures in the solid state along the lanthanide series:

- (i) In the  $\text{La(III)}$ ,  $\text{Ce(III)}$ , and  $\text{Pr(III)}$  complexes, the metal ions show a 12-coordinate environment in which three nitrate anions coordinate in a bidentate fashion.
- (ii) In the  $\text{Nd(III)}$  complex, the metal ion shows a 10-coordinate environment due to the coordination of two nitrate ligands in a bidentate fashion.
- (iii) In the  $\text{Lu(III)}$  complex, the metal ion shows a 9-coordinate environment due to the coordination of a bidentate nitrate ligand and a monodentate one.



By contrast, NMR spectroscopic studies performed in acetonitrile solution suggest that in solution only two  $\text{NO}_3^-$  ligands are coordinated to the metal ion even for the largest lanthanides (La(III)–Pr(III)). This result has been confirmed by using DFT calculations, which predict that the  $[\text{Ln}(\text{L}^4)(\text{NO}_3)_2]^+$  species is more stable than the  $[\text{Ln}(\text{L}^4)(\text{NO}_3)_3]$  one along the whole lanthanide series from La(III) to Lu(III). Most likely the neutral complexes  $[\text{Ln}(\text{L}^4)(\text{NO}_3)_3]$  are isolated in the solid state due to their low solubility in a relatively polar solvent such as acetonitrile. The results reported in this work indicate that the macrocyclic cavity of  $\text{L}^4$  is well suited for the coordination of lanthanide ions.

**VI.** Dinuclear nitrate-, perchlorate- and tetrafluoroborate-complexes have been synthesized using the macrocyclic ligand  $\text{L}^5$ . The complexes were characterized by using several techniques (elemental analysis, FAB, conductivity measurements, UV-Vis and IR spectroscopy, X-ray diffraction). Magnetic properties of the complexes  $[\text{Cu}_2\text{L}^5](\text{NO}_3)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $[\text{Co}_2\text{L}^5](\text{BF}_4)_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ,  $[\text{Cu}_2\text{L}^5](\text{BF}_4)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  and  $[\text{Ni}_2\text{L}^5](\text{BF}_4)_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  have been also studied.

**VII.** Introduction of three phenylurea groups to macrocycle  $\text{L}^7$  leads to a new pendant-armed emissive macrocycle  $\text{L}^6$ . This new macrocycle presents a range of interesting properties. Protonation and complexation of  $\text{L}^6$  in ethanol leads to a notable decrease in fluorescence emission and the formation of an exciplex (excited CT state) state because of the interaction between the phenylurea groups with the metal ions.

**VIII.** Four emissive macrocyclic ligands mono-substituted with an 8-hydroxyquinoline pendant-arm are described ( $\text{L}^7$ ,  $\text{L}^8$ ,  $\text{L}^9$ ,  $\text{L}^{10}$ ). The new compounds have been used for metal ion detection as a result of the competition between PET (photo-induced electron transfer) and PPT (photo-induced proton transfer) mechanisms. Solid metal complexes with divalent Cu(II), Zn(II) and Cd(II), and trivalent metal ions Al(III) and Cr(III) have been also synthesized and characterized. The compounds have been isolated as mononuclear or dinuclear (Cu(II)) complexes, confirming the stoichiometry observed in solution.

*Summary and conclusions*

---



