

AGRADECIMIENTOS

A los Dres. Dña. M^a Teresa Rodríguez Blas y D. Andrés de Blas Varela, por la dirección de la presente Tesis, así como por su atención y su ayuda en los momentos difíciles y por su capacidad para resolver las cuestiones científicas que han ido surgiendo.

A los demás profesores del Area de Q. Inorgánica: Antonio Suárez, porque sus consejos me han servido para solucionar los problemas que han ido apareciendo en el trabajo de laboratorio y sus conocimientos me han ayudado a comprender mejor la química; Tona Señarís, que ha sido una grata compañera de despacho y me ayudó a entender las propiedades magnéticas de estos compuestos; Jesús José Fernández, Jotas, porque siempre ha atendido mis preguntas con una sonrisa y por su habilidad para crear un buen ambiente de trabajo; Alberto Fernández, que siempre ha estado a mi disposición para enseñarme a manejar los programas informáticos para dibujar estructuras; Margarita López que ha colaborado con mucho entusiasmo en todas las cuestiones planteadas; y Socorro Castro, por su compañía.

A los Dres. Harry Adams, de la Universidad de Sheffield, Santiago García-Grandá y Raúl Corzo-Suárez, de la Universidad de Oviedo y José Mahía, de los Servicios Xerais de Apoio a Investigación (XIAIN) de la Universidade da Coruña, por la medición y resolución de las estructuras cristalinas.

En especial, al equipo del XIAIN: a su director Dr. Miguel Maestro y a los técnicos, Dña. María Lema, D. Jorge Otero y Dr. José Mahía, por el trabajo realizado y la ayuda prestada. Siempre han estado a mi disposición para realizar los experimentos que necesitaba y me han resuelto las dudas con celeridad.

También a mis compañeros de laboratorio Carlos Platas, el camisas, por su gran ayuda con los RMN y su amistad, Marina Carnota, por su comprensión, Fernanda, por su constancia, Mari Paz, una física en un mundo de químicos, Eugenia, la gran portera; David, el rubio, por su colaboración en la modelización de estructuras, Dani, el más cuentista y Cova, la amina, los tres mejores compañeros, Sam, el hombre tranquilo, Mariela, por su paciencia, Patricia, la cojita, Manolo, el salvapantallas, Carlos, el internet, Susana, que ha convertido la química en una ciencia exacta, Marina González, por su cariño, Berta, que desde que llegó el laboratorio parece más bonito, Dini la divi, Pili, por sus atenciones, a Juan y Juan y a Guillermo para que lleguen muy lejos.

A todo el Departamento de Química Inorgánica de la Facultad de Química de la Universidad de Santiago, por su apoyo, y en particular a los Dres. Rufina Bastida, Alejandro Macías y Adolfo Rodríguez.

A Aurora y Hermógenes, que me han ayudado en los experimentos de UV, a los compañeros del comedor, Gerardo, Verónica, Elisa, Carlos, Sandra, José Sestelo, Vila, Aurea, Iván, Nuria; y a Tito, María y M^a Carmen, que además me ayudaron en mis dudas orgánicas y en el manejo del pmodel.

A TODOS MUCHAS GRACIAS

A Tania, por su paciencia y cariño, en estos tres años

I. INTRODUCCION	11
I.1. QUIMICA DE LA COORDINACION MACROCICLICA	15
I.1.1. Factores que Influyen en la Complejación	27
I.1.2. Efecto Macrocíclico y Efecto Criptato	35
I.1.2.a. Consideraciones Termodinámicas	35
I.1.2.b. Consideraciones Cinéticas y Mecanismos	38
I.1.3. Síntesis de Macrociclos y de sus Complejos	42
I.1.3.a. Síntesis de Macrociclos	42
I.1.3.b. Síntesis de Complejos con Ligandos Macrocíclicos	51
I.1.4. Macrobiciclos axiales	52
I.2. CARACTERISTICAS GENERALES DE LOS LANTANIDOS	57
I.2.1. Configuraciones Electrónicas	58
I.2.2. Energías de Ionización y Estados de Oxidación	59
I.2.3. Tamaño de los Átomos y de los Iones	63
I.2.4. Química de los Lantánidos. Reactividad	64
I.2.5. Comportamiento Magnético de los Iones Ln ³⁺	69
I.2.6. Propiedades Ópticas	72
I.3. QUIMICA DE LA COORDINACION DE LANTANIDOS	79
I.3.1. Complejos con Ligandos Acíclicos	81
I.3.2. Complejos con Macrociclos	83
I.3.2.a. Complejos Mononucleares	83
I.3.2.b. Complejos Binucleares	93
I.3.2.c. Complejos Trinucleares	98
I.4. APLICACIONES DE LOS COMPLEJOS DE LANTANIDOS CON MACROCICLOS	99
I.4.1. Aplicaciones Médicas	99
I.4.1.a. Utilización de los Complejos de ⁹⁰ Y en Radiodiagnóstico	100
I.4.1.b. Utilización de Complejos de Gd ³⁺ como Agentes de Contraste en Resonancia Magnética de Imagen	101

I.4.2. Aplicaciones Tecnológicas	103
I.4.3. Aplicaciones Medioambientales	105
II. OBJETIVOS Y PLAN DE TRABAJO	107
III. PARTE EXPERIMENTAL	111
III.1. DISOLVENTES Y REACTIVOS	113
III.1.1. Disolventes	113
III.1.2. Reactivos	114
III.2. METODOS EXPERIMENTALES	115
III.2.1. Análisis Químico	115
III.2.2. Medidas de Conductividad	115
III.2.3. Puntos de Fusión	115
III.2.4. Espectroscopía Infrarroja	115
III.2.5. Espectroscopía de RMN	115
III.2.6. Espectrometría de Masas	116
III.2.7. Espectroscopía UV-Visible	116
III.2.8. Determinación de las Estructuras Cristalinas por Difracción de Rayos X de Monocristal	116
III.3. SINTESIS DE LOS PRECURSORES	117
III.4. SINTESIS DE LOS MACROBICICLOS	119
III.4.1. Síntesis Directa del Macrobiciclo L ¹	119
III.4.2. Síntesis Directa del Macrobiciclo L ²	120
III.4.3. Síntesis Directa del Macrobiciclo L ³	121
III.5. SINTESIS DE LOS COMPLEJOS DE ITRIO Y LANTANIDOS	122
III.5.1. Síntesis de los Complejos con el Macrobiciclo L ¹	122
III.5.1.a. Complejos de Fórmula: M ₂ L ¹ (NO ₃) ₆ ·xH ₂ O.	122
III.5.1.b. Complejos de Fórmula: ML ¹ (NO ₃) ₃ ·xH ₂ O	124

III.5.2. Síntesis de los Complejos con el Macrobiciclo L ²	126
III.5.2.a. Complejos de Fórmula: M ₂ L ² (NO ₃) ₆ ·xH ₂ O.	126
III.5.2.b. Complejos de Fórmula: M ₂ L ² (ClO ₄) ₆ ·xH ₂ O·ydisolv.	128
III.5.3. Síntesis de los Complejos con el Macrobiciclo L ³	130
III.5.3.a. Complejos de Fórmula: M ₂ L ³ (NO ₃) ₆ ·xH ₂ O.	130
III.5.4. Síntesis de los Complejos con el Macrobiciclo Aniónico L ¹ -3H	132
III.5.4.a. Complejos de Fórmula: M ₂ (L ¹ -3H)(ClO ₄) ₃ ·xH ₂ O·ydisolv. y M ₂ (L ¹ -2H)(ClO ₄) ₄ ·xH ₂ O·ydisolv.	132
III.5.4.b. Complejos de Fórmula: M ₂ (L ¹ -3H)(NO ₃) ₃ ·xH ₂ O·ydisolv.	134
III.6. SINTESIS DEL COMPLEJO: Na ₂ L ² (ClO ₄) ₂ ·xH ₂ O	136
III.7. DATOS CRISTALOGRAFICOS Y DE REFINADO DE LAS ESTRUCTURAS CRISTALINAS	138
III.8. CALCULOS DE DINAMICA MOLECULAR PARA EL MACROBICICLO L ¹	144
IV. RESULTADOS Y DISCUSION	145
IV.1. COMPLEJOS DE ITRIO Y LANTANIDOS CON L ¹	147
IV.1.2. Complejos de Fórmula: M ₂ L ¹ (NO ₃) ₆ ·xH ₂ O.	151
IV.1.1.a. Caracterización Estructural por Difracción de Rayos X	152
IV.1.1.b. Espectroscopía Infrarroja y Espectrometría de Masas	163
IV.1.1.c. Espectroscopía de RMN	167
IV.1.2. Complejos de Fórmula: ML ¹ (NO ₃) ₃ ·xH ₂ O	170
IV.1.2.a. Caracterización Estructural por Difracción de Rayos X	171
IV.1.2.b. Espectroscopía Infrarroja y Espectrometría de Masas	181
IV.1.2.c. Espectroscopía de RMN	183
IV.1.2.d. Caracterización por Espectroscopía UV-Visible	187
IV.2. COMPLEJOS DE ITRIO Y LANTANIDOS CON L ²	189
IV.2.1. Complejos de Fórmula: M ₂ L ² (NO ₃) ₆ ·xH ₂ O.	189
IV.2.2. Complejos de Fórmula: M ₂ L ² (ClO ₄) ₆ ·xH ₂ O·ydisolv.	196
IV.3. COMPLEJOS DE ITRIO Y LANTANIDOS CON EL MACROBICICLO L ³	203

IV.4. COMPLEJOS DE ITRIO Y LANTANIDOS CON EL MACROBICICLO ANIONICO (L ¹ -3H)	206
IV.4.1. Complejos de Fórmula: M ₂ (L ¹ -3H)(ClO ₄) ₃ ·xH ₂ O·ydisolv. y M ₂ (L ¹ -2H)(ClO ₄) ₄ ·xH ₂ O·ydisolv.	207
IV.4.2. Complejos de Fórmula: M ₂ (L ¹ -3H)(NO ₃) ₃ ·xH ₂ O·ydisolv.	211
IV.4.2.a. Caracterización Estructural por Difracción de Rayos X	212
IV.4.2.b. Espectroscopía Infrarroja y Espectrometría de Masas	221
IV.4.2.c. Espectroscopía de RMN	223
V. CONCLUSIONES	227
VI. BIBLIOGRAFIA	235
VII. APENDICE I: ESPECTROS	
ESPECTROS DE INFRARROJO	
ESPECTROS DE MASAS	
ESPECTROS DE RMN	
ESPECTROS DE UV-Visible	
VIII. APENDICE II: DATOS CRISTALOGRAFICOS	
CRISTAL DEL COMPLEJO [CeL ¹ (NO ₃)](NO ₃) ₂ ·H ₂ O·CH ₃ OH·0,5CH ₃ CN	
CRISTAL DEL COMPLEJO [NdL ¹ (NO ₃)](NO ₃) ₂ ·2H ₂ O	
CRISTAL DEL COMPLEJO [EuL ¹ (NO ₃)](NO ₃) ₂ ·H ₂ O·CH ₃ CN	
CRISTAL DEL COMPLEJO [DyL ¹ (NO ₃)]·[Dy(NO ₃) ₅]·2CH ₃ CN	
CRISTAL DEL COMPLEJO [YL ¹ (NO ₃)]·[Y(NO ₃) ₃ ·2H ₂ O·CH ₃ CH ₂ OH](NO ₃) ₂ ·CH ₃ CH ₂ OH·CH ₃ CN	
CRISTAL DEL COMPLEJO [Yb ₂ (L ¹ -3H)(NO ₃) ₂](NO ₃)·3H ₂ O	
CRISTAL DEL COMPLEJO [Lu ₂ (L ¹ -3H)(NO ₃) ₂](NO ₃)·2,5H ₂ O·CH ₃ CH ₂ OH	

ABREVIATURAS

a:	Ancha
acac:	Acetilacetato
ah:	Acetilhidracina
ADTP:	Acido dietilentriaminopentaacético
AEDT:	Acido etilendiaminotetraacético
BPI:	Intensidad de pico base
COSY:	Espectroscopía de correlación
EBAB:	N, N'-etilen-bis-(2-aminobenzimidazol)
d.:	Deuterado
d:	Débil o doblete (según el contexto)
dapsc:	2,6-diacetilpiridin-bis-(semicarbazona)
dimp:	4,4'-dimetil-2,2'-dipiridilo
disolv.:	Disolvente
DMF:	N, N'-dimetilformamida
DMSO:	Dimetilsulfóxido
DN:	Número dador de Gutmann
DO3A:	Acido 1,4,7-tetraazaciclododecano-N, N', N''-triacético
DOTA:	Acido 1,4,7,10-tetraazaciclododecano-N, N', N'', N'''-tetraacético
DPAE:	1,2-di(piridin-2-aldimino)etano
dpm:	Dipivaloilmetano
Esf:	Esferando
f:	Fuerte
Fig.:	Figura
FAB:	Bombardeo atómico rápido
h:	Hora
H-Ar:	Protón arílico
IE:	Impacto electrónico

imi:	Imino
IR:	Infrarrojo
py:	Piridina
MB:	Magnetón de Bohr
M:	Metal
m:	Media
NOBA:	Alcohol <i>o</i> -nitrobencílico
p. a.:	Para análisis
p. f.:	Punto de fusión
p. s.:	Para síntesis
q. p.:	Químicamente puro
Rdto.:	Rendimiento
RMN:	Resonancia Magnética Nuclear
RMN-I:	Resonancia Magnética Nuclear de Imagen
solv.:	Solvatado
s:	Singlete
Sist. cristalog.:	Sistema cristalográfico
T:	Temperatura
Terpy:	Terpiridilo
TREN:	Tris(2-aminoetil)amina
u.m.a.:	Unidades de masa atómica
UV-Visible:	Ultravioleta-Visible
V:	Volumen

INTRODUCCION

Históricamente, los lantánidos se han considerado como un grupo de elementos con una química sencilla y de escaso interés. Sin embargo, merced a las propiedades luminiscentes y paramagnéticas que muestran algunos de ellos, en los últimos años se han encontrado numerosas e importantes aplicaciones de los mismos en muy diversos campos de la química, bioquímica o medicina.

El diseño de ligandos capaces de formar complejos estables con estos iones permite, no sólo profundizar en su química de coordinación, sino también posibilitar la exploración y aplicación de propiedades cada vez más novedosas de los mismos.

En la presente Tesis Doctoral se ha pretendido profundizar en la química de la coordinación de los iones lantánidos con sistemas macrocíclicos. Como introducción al tema, en primer lugar comentaremos los aspectos más sobresalientes de los ligandos macrocíclicos desde el punto de vista de sus estrategias de diseño y síntesis y de sus propiedades coordinativas. Posteriormente se analizan algunas características generales de la química de los iones lantánidos y finalmente se ha realizado una breve revisión de la química de coordinación de estos iones, abarcando tanto ligandos abiertos como macrocíclicos y mencionando las aplicaciones más sobresalientes de este tipo de sistemas.

I.1. QUIMICA DE LA COORDINACION MACROCICLICA

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

Debido a la complejidad creciente de los ligandos macrocíclicos estudiados, la *Química de la Coordinación Macrocíclica* entronca con la llamada *Química Supramolecular*. Esta última es una rama de la química que se ocupa del estudio de entidades organizadas de una elevada complejidad que resultan de la asociación de dos o más especies químicas unidas por fuerzas intermoleculares débiles. Los componentes de una especie supramolecular se denominan: sustrato y receptor molecular. El término **sustrato** se refiere a cualquier catión, molécula neutra o anión de naturaleza orgánica o inorgánica que puede formar complejos con ligandos químicamente afines. Históricamente, en la química de coordinación se asoció este concepto sustrato con un catión metálico que actúa como ácido de Lewis y puede unirse a un ligando que se comporta como base de Lewis mediante un enlace covalente dativo; en la década de los años 70, el concepto se amplía y empezaron a considerarse también como sustratos tanto cationes moleculares,^[1 - 4] como moléculas neutras^[5, 6] o incluso aniones.^[1, 6] Por su parte, se considera como **receptor** molecular a cualquier ligando que pueda establecer algún tipo de interacción con un sustrato. Los receptores moleculares envuelven al sustrato y

establecen numerosas interacciones de enlace no necesariamente covalentes; los enlaces no tienen necesariamente que ser enlaces coordinados sino que pueden ser otro tipo de interacciones débiles, como por ejemplo el enlace de hidrógeno. Estas entidades pueden contener cavidades intramoleculares dentro de las cuales se puede acomodar el sustrato.

Otros dos conceptos básicos en *Química Supramolecular* que suelen manejarse constantemente al hablar de los procesos sintéticos y de coordinación de los macrociclos son: el **reconocimiento molecular** y el **autoensamblaje**. El primero se pone de manifiesto en la complementariedad de tamaño entre la cavidad o hueco del ligando y el sustrato; si bien no es éste el único factor con efectos críticos sobre la selectividad y estabilidad de los sistemas macrocíclicos, ya que tanto la naturaleza de los átomos dadores como su número y disposición en relación con las preferencias coordinativas del sustrato, así como la posibilidad de formar enlaces de hidrógeno también juegan un papel fundamental. El reconocimiento molecular es, por tanto, una cuestión que depende de las características estructurales y coordinativas o de enlace de los fragmentos a nivel supramolecular. La información puede estar almacenada en la geometría del ligando, en sus posiciones de enlace (naturaleza, número, distribución) y en el tipo de interacciones del ligando con el sustrato y puede ser resumido en el principio generalizado de la doble complementariedad, que se conoce con el concepto estérico de “llave y cerradura” enunciado por E. Fischer en 1894,^[7] y que abarca tanto las características energéticas (electrónicas) como las características geométricas de la relación entre el ligando y el sustrato. Por su parte, el autoensamblaje es la generación espontánea de una arquitectura molecular bien definida a partir de unos fragmentos que se unen entre sí para dar una molécula más compleja. Para que ello sea posible, los fragmentos que se unen deben complementarse perfectamente tanto en el número como en la orientación de los átomos que llevan a cabo esta unión de modo que los átomos dadores coincidan frente a los aceptores sin necesidad de forzar la estructura de los fragmentos; de esta manera, la reacción de formación se verá favorecida termodinámicamente y cinéticamente frente a otras posibles competidoras.

Las ideas de reconocimiento molecular y de la química del receptor han ido penetrando, cada vez con más profundidad, en la química en los últimos 25 años, debido tanto a sus implicaciones biológicas, como a su importancia en el control de las interacciones intermoleculares y en la selectividad química.^[1, (8) - 22] Teniendo en cuenta la aplicación de estos principios, J-M. Lehn y *col.*^[23] han preparado sistemas moleculares altamente organizados, con estructura secundaria en forma de doble hélice, llamados helicandos. J. Rebek^[24] presentó estudios sobre moléculas autorreplicantes que, por sus propiedades de complementariedad, pueden servir de plantilla temporal para la reacción entre dos o tres de sus precursores presentes en el medio de reacción obteniendo, así, una nueva molécula igual a la primera. Son los primeros pasos en la imitación sintética de procesos biológicos que controlan el ciclo vital.

Si la *Química Supramolecular* trata de introducirnos en la imitación de los procesos biológicos más complejos como puede ser la replicación de una molécula inducida por otra idéntica para llegar a reproducir un organismo completo a partir de otro, la *Química de la Coordinación Macrocíclica* se detiene en una etapa más sencilla, con menos pretensiones, pero que tiene una gran aplicación práctica desde el punto de vista del conocimiento de los procesos biológicos o desde el punto de vista de la aplicación tecnológica.

La *Química de Coordinación Macrocíclica*, sin embargo, no es algo que el hombre haya inventado, ya que desde hace muchos años, casi un siglo, se sabía que en la naturaleza existían sistemas de gran importancia en procesos vitales en cuyo centro activo jugaba un papel fundamental algún sistema macrocíclico: hemoglobina, mioglobina, citocromos, clorofila... Entre las funciones más sobresalientes que desarrollan estos sistemas se pueden citar: la activación y transporte de oxígeno, el transporte de electrones o funciones catalíticas en procesos redox.

La hemoglobina, mioglobina y los citocromos contienen porfirina, un macrociclo tetrapirrólico tetradentado; según la naturaleza de las cadenas laterales

del mismo se consideran diferentes porfirinas, algunas de las cuales se muestran en la fig. I.1. Los coenzimas B₁₂ (fig. I.2) y la clorofila (fig. I.3) contienen macrociclos estructuralmente bastante parecidos al de porfina: los primeros contienen corrina y las segundas clorina.

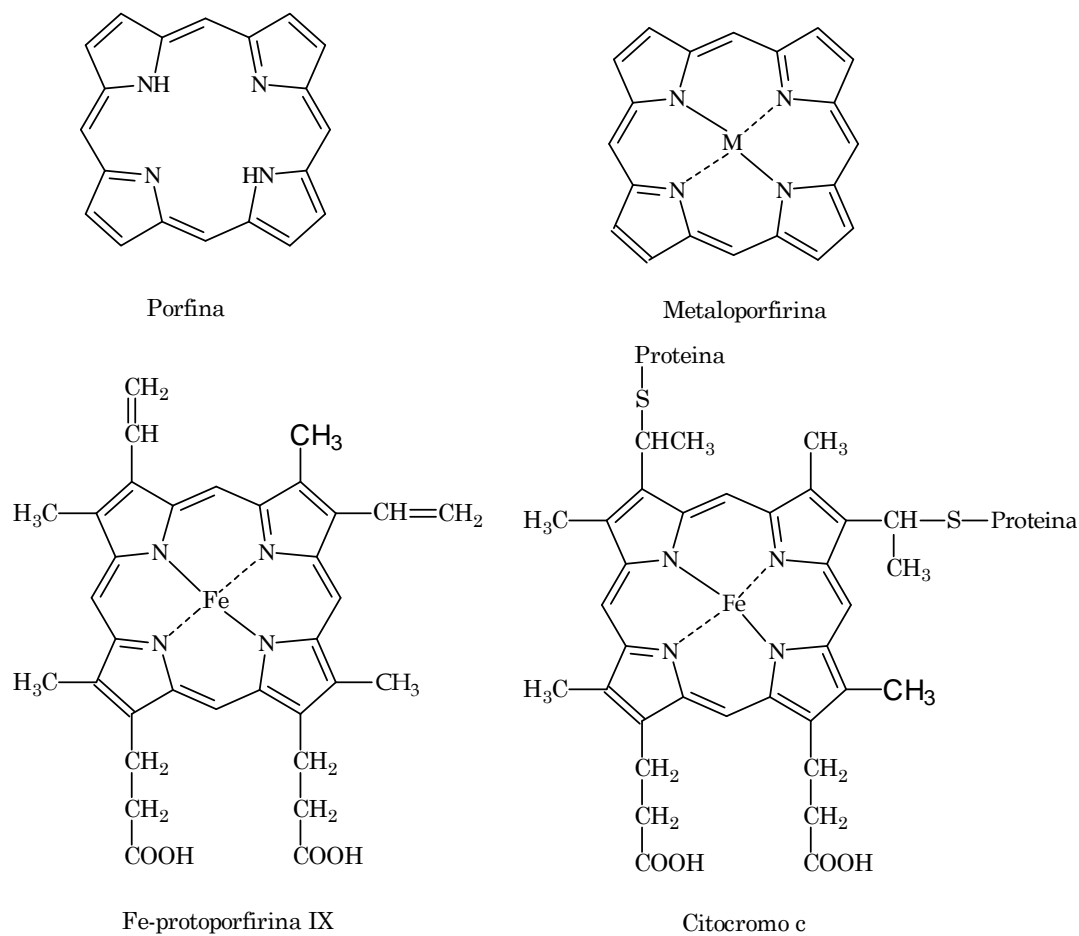


figura I.1. Estructura de la porfina y de la protoporfirina IX y sus variantes:

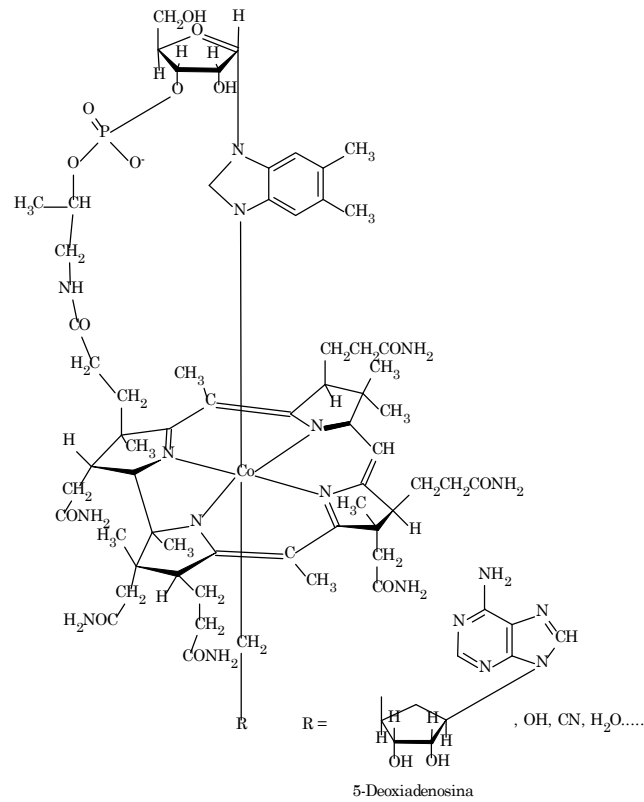


Figura I.2. Coenzimas B₁₂.

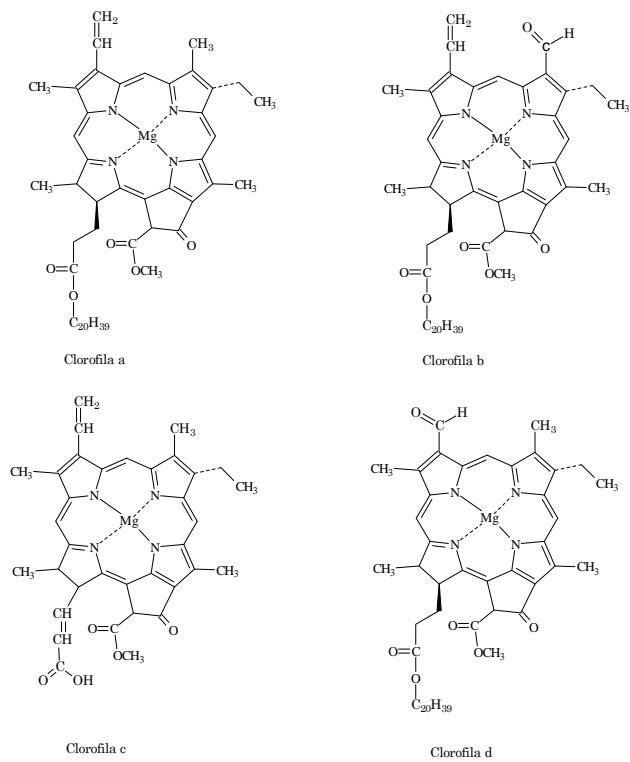


Figura I.3. Estructura de las clorofilas a, b, c y d.

Asimismo, existen otros sistemas que también presentan una estructura macrocíclica y desarrollan funciones biológicas y bioquímicas fundamentales, como son los ionóforos naturales como la nonactina o la valinomicina (capaces de incorporar cationes alcalinos y transportarlos a través de las membranas celulares). El interés por los procesos que tienen lugar en las células nerviosas, basados en las distribuciones de los iones Na^+ y K^+ en el entorno de la membrana,^[25] permitió a los químicos entroncar con la medicina, ya que la valinomicina ciclopeptidasa,^[25c] cuya estructura y síntesis han sido publicados por M. M. Shemyakin y col,^[25d] es capaz de mediar en el transporte del ion K^+ en la mitocondria.^[25e] Estos resultados hicieron pensar que ciclopéptidos o análogos sintéticos diseñados de forma apropiada podrían tener una importancia significativa en la distribución y transporte de estos cationes a través de la membrana. Tales propiedades también son típicas de otros antibióticos neutros,^[25f] y se demostró que se debían a la formación de complejos selectivos con cationes alcalinos ^[25(h-m)] Cuando C. J. Pedersen^[26] dio a conocer las propiedades coordinantes de los poliéteres macrocíclicos (éteres corona) hacia los cationes alcalinos, se pensó que estos compuestos podrían tener importantes aplicaciones en este campo de la medicina. De los últimos estudios ha quedado claro que los compuestos con cavidades esféricas, capaces de envolver por completo al sustrato, dan lugar a complejos más fuertes que con los macrociclos que se podrían describir como “planos”, lo que permite una aplicabilidad biomédica mayor de estos compuestos; estos estudios constituyen el punto de partida en el diseño de ligandos macrobíclicos.

Además de las implicaciones biológicas y de los aspectos químicos comentados, existen otros campos de aplicación en la química de los ligandos macrocíclicos que les han conferido gran importancia en áreas tales como: la hidrometalurgia (extracción selectiva de metales), procesos de catálisis redox, catálisis de transferencia de fase, síntesis de nuevos materiales cromatográficos para la separación de iones metálicos, discriminación de iones metálicos, control y eliminación de la contaminación en aguas y suelos, así como en otros campos tanto industriales como médicos. Algunos de los enfoques más destacados que los

diferentes grupos científicos han dado a sus investigaciones en este campo comprenden:

- i. la descripción de los procesos de transporte a través de membranas celulares y su aprovechamiento para el diseño de fármacos y moléculas útiles en la separación selectiva de sustancias;
- ii. el estudio del comportamiento de los centros metálicos y su actividad catalítica en algunas enzimas naturales, para los que se trata de sintetizar moléculas que sirvan como modelos moleculares e imiten los procesos que llevan a cabo;
- iii. posibles aplicaciones médicas de complejos para diagnóstico, como marcadores biológicos, o bien, en virtud de sus buenas condiciones como encapsulantes, que puedan ser utilizados en la eliminación de metales pesados *in vivo* o en el futuro en la introducción de radioisótopos que destruyan selectivamente tejido canceroso;
- iv. aplicaciones en catálisis y en la química medioambiental como sensores de contaminantes inorgánicos y orgánicos del agua, para su detección y seguimiento, así como, para su extracción selectiva.

Un **macrociclo** se puede definir como toda estructura cíclica de, al menos, nueve miembros que posea un mínimo de tres heteroátomos que puedan actuar como dadores.^[27] Este es un término genérico que puede aplicarse tanto a sistemas macromonocíclicos, como a sistemas macropolicíclicos.

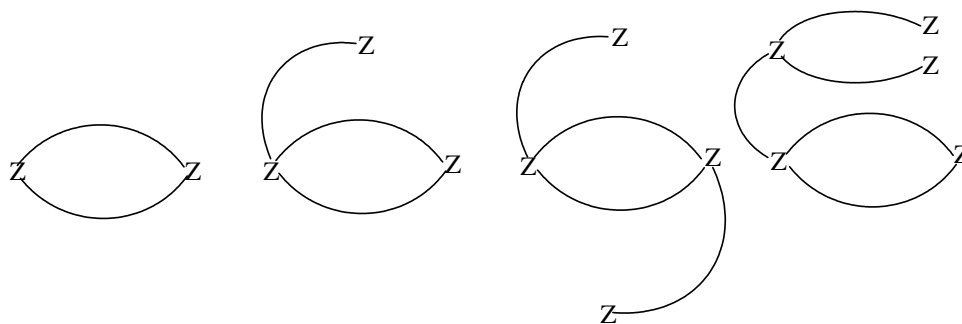
Las estructuras macrocíclicas presentan características que confieren propiedades particulares a los complejos que forman; son grandes y contienen cavidades y huecos de tamaño y forma apropiados para alojar diferentes sustratos; pueden poseer numerosas ramas, puentes y conexiones que permiten la construcción de una estructura bi o tridimensional dada dotada de ciertas características que le permiten el ordenamiento de los grupos estructurales, de las

posiciones de enlace y de los grupos funcionales reactivos. En función de las subunidades empleadas en su formación y del número de conexiones que se establecen entre las mismas, se puede hacer una posible clasificación de los macrociclos. Así, se pueden distinguir:

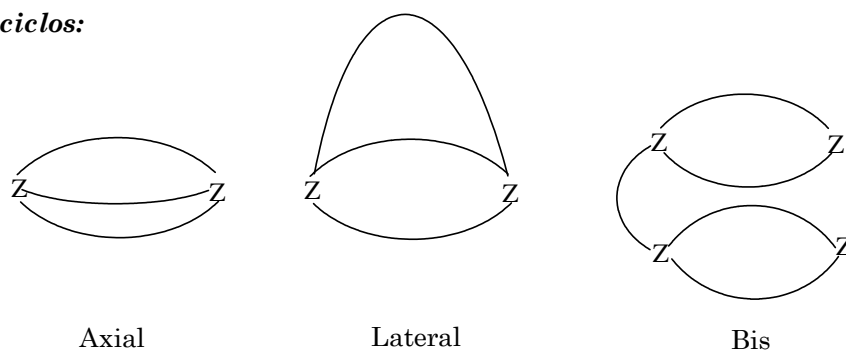
1. - Macromonociclos: resultado de la conexión de dos subunidades quelato.
2. - Bis-macrociclos: resultado de la unión de dos macromonociclos con una única unidad puente.
3. - Macrobiciclos axiales: que resultan de una disposición coaxial de dos subunidades trípode enlazadas entre sí por tres puentes.
4. - Macrobiciclos laterales: resultado de la conexión de una unidad quelatante a un macromonociclo.
5. - Macrotríciclos cilíndricos: resultado de la unión de dos macromonociclos a través de dos unidades puente.
6. - Macrotríciclos esféricos (esferandos): con disposición esférica de cuatro subunidades trípode enlazadas entre sí o por cinco puentes.

e incluso sistemas con mayor número de ciclos. Los bis-macrociclos y los macromonociclos permiten que el ion metálico esté alojado en el interior de la cavidad con una mayor flexibilidad en la disposición geométrica que pueda adoptar. Las cuatro últimas clases de macrociclos mencionados, responden al término genérico de **criptando** y se caracterizan por encapsular fuertemente a los iones metálicos limitando su interacción con el medio e imponiéndole una estereoquímica determinada. Todos ellos se muestran esquemáticamente en la fig. I.4.

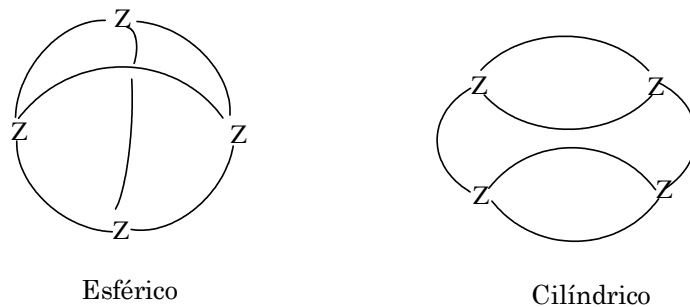
Monociclos:



Biciclos:



Triciclos:



Policiclos:

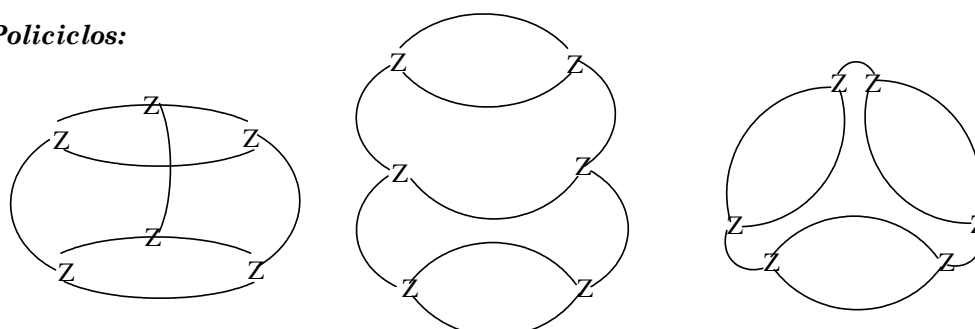


Figura I.4. Ligandos macrocíclicos resultado de la conexión de subunidades quelatantes, trípode y macrocíclicas.

Independientemente de su estructura, los ligandos macrocíclicos pueden clasificarse en dos tipos extremos en función de la naturaleza del de átomo dador que contienen:

1. - En un primer grupo se encuentran aquellos sistemas que contienen principalmente átomos dadores que presentan nubes electrónicas polarizables y dan lugar a interacciones covalentes como son: nitrógeno, azufre, fósforo y/o arsénico. Estos macrociclos tienen mayor afinidad por los metales de transición y otros iones de metales pesados. Los complejos que forman con metales alcalinos y alcalinotérreos son bastante menos estables.
2. - Un segundo tipo de ligandos comprende macrociclos del tipo éteres corona que incorporan átomos dadores de oxígeno. Estos ligandos tienen mayor afinidad por los iones de metales alcalinos y alcalinotérreos, así como por los iones trivalentes de los lantánidos, predominando interacciones de tipo electrostático.

Este comportamiento está de acuerdo con el principio de los ácidos y bases duros y blandos de Pearson^[28] según el cual ligandos con átomos dadores más blandos (átomos del tercer período y posteriores, fundamentalmente) forman complejos más estables con centros metálicos blandos. Átomos dadores duros, como el oxígeno, forman sus complejos más estables con centros metálicos duros como los iones de los metales alcalinos, alcalinotérreos y lantánidos.

También se conoce una gran cantidad de ligandos macrocíclicos que incorporan en su estructura átomos dadores de diferentes tipos entre los ya mencionados con el fin de compatibilizar las propiedades coordinativas del ligando con las exigencias estéricas y electrónicas del ion central. La interacción de los iones metálicos con macrociclos con átomos dadores de diferente naturaleza está siendo objeto de gran cantidad de estudios en los últimos años.

De acuerdo con lo comentado hasta ahora, para llevar a cabo el diseño de ligandos macropolicíclicos con propiedades complejantes específicas se deben tener en mente tres cuestiones básicas:

1. - La naturaleza de los átomos dadores (N, O, S, P, ...), que influye en la selectividad del ligando a la hora de coordinar a un determinado tipo de iones metálicos.
2. - Las propiedades de las subunidades enlazantes empleadas, entre las que caben destacar: su naturaleza y geometría (quelatante, trípode, cíclica, ...); el número y disposición de los átomos dadores; aspectos conformacionales y estereoquímicos; etc.
3. - La arquitectura macropolicíclica, que define la estructura básica y establece la disposición en la que se van a encontrar las diferentes subunidades en la estructura final. Se incluyen: el ordenamiento cíclico y la geometría; el número y disposición de las subunidades enlazantes (distancia, orientación); la dinámica interna (flexibilidad *vs* rigidez) de los sistemas policíclicos; naturaleza, número y flexibilidad de las ramas conectivas; el tamaño del hueco; etc.

La elección de las subunidades determina el número y orientación de los centros coordinantes, mientras que la longitud y geometría de los puentes define la posición relativa que podrán ocupar los sustratos complejados. Precisamente, la posibilidad de poder controlar todos los factores comentados y poder diseñar ligandos a medida ha hecho particularmente atractiva la química de los ligandos macropolicíclicos y, en particular, la de los criptandos.

Asimismo, se pueden idear y preparar macropoliciclos capaces de enlazar a más de un sustrato simultáneamente dando lugar a complejos binucleares. Precisamente estos sistemas, por su simplicidad, suelen ser magníficos modelos para el estudio de interacciones como acoplamiento magnético o transferencia electrónica, así como propiedades fotoquímicas y rédox entre cationes mantenidos

a corta distancia y aislados de las interacciones con el disolvente y de otras posibles especies químicas presentes en el medio.

La importancia concedida a los complejos con ligandos macrocíclicos es mayor día a día y se debe, en gran medida, al desarrollo de nuevos métodos de síntesis que han permitido preparar compuestos de coordinación con ligandos macrocíclicos de muy diversos tipos: poliaza- o polioxamacrociclos saturados, poliaza- o polioxaamacrociclos imínicos bases de Schiff, coronandos, cavitandos, calixarenos, esferandos, ciclófanos, torandos..., algunos de los cuales se muestran, a modo de ejemplo, en la fig. I.5.

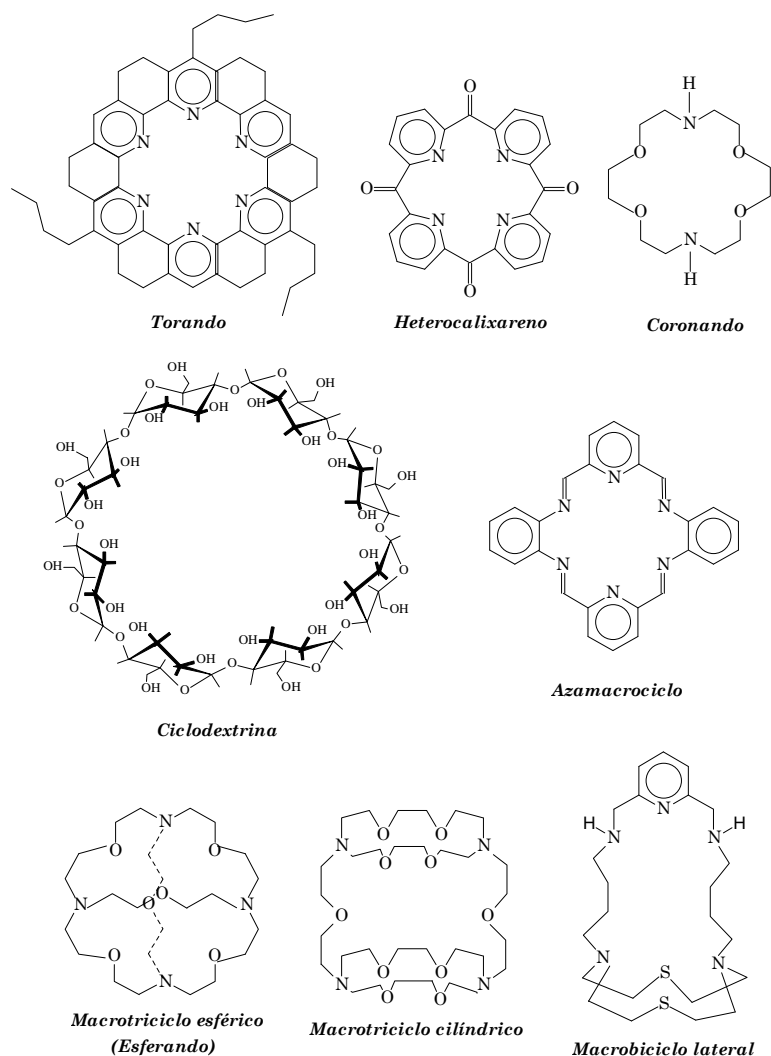


Figura I.5. Ejemplos de ligandos macrocíclicos.

No es nuestro objetivo el hacer una revisión exhaustiva de los trabajos existentes en el campo de la Química de Coordinación Macrocíclica. Con este fin, algunos textos recogen una buena introducción a la química de los ligandos macrocíclicos.^[27, 29 - 32] Nos limitaremos a realizar una breve revisión de sistemas similares a los propuestos en el presente trabajo que incluyen únicamente macrobiciclos axiales. Previo a esta revisión, conviene comentar, de modo general, algunos otros factores que influyen en las propiedades complejantes de los macrociclos, aspectos termodinámicos y cinéticos relativos a la complejación de los mismos, así como los procesos sintéticos más habituales.

I.1.1. Factores que Influyen en la Complejación

A) Tamaño relativo del catión metálico y la cavidad macrocíclica

El tamaño relativo del catión metálico y la arquitectura de la cavidad macrocíclica tiene consecuencias importantes de tipo estructural. Así, cuando el catión metálico tiene un tamaño idéntico o muy parecido al de la cavidad macrocíclica, el catión se sitúa en el centro de la cavidad. Ahora bien, cuando el catión metálico es mayor que la cavidad, existen dos posibilidades conocidas para la estabilización del complejo: en algunos casos se ha encontrado que el catión metálico se sitúa por encima del plano del macrociclo,^[33] completando su índice de coordinación con un anión o molécula de disolvente, dando lugar a un complejo 1:1. En otros casos, se forman estructuras 2:1 donde el catión metálico se encuentra enlazado a dos unidades macrocíclicas dando lugar a una estructura tipo *sandwich* (fig. I.6).^[34]

Cuando el tamaño del catión metálico es menor que el de la cavidad macrocíclica, y siempre que la flexibilidad del macrociclo lo permita, éste puede plegarse sobre el catión^[35] de manera que la conformación del ligando libre es totalmente diferente a la del complejo formado, o bien, el ion metálico se sitúa asimétricamente en un extremo de la cavidad y completa el índice de coordinación

con un anión o una molécula del disolvente; también, en ocasiones, puede dar lugar a la formación de complejos binucleares con dos cationes metálicos en el interior de la cavidad macrocíclica.^[36]

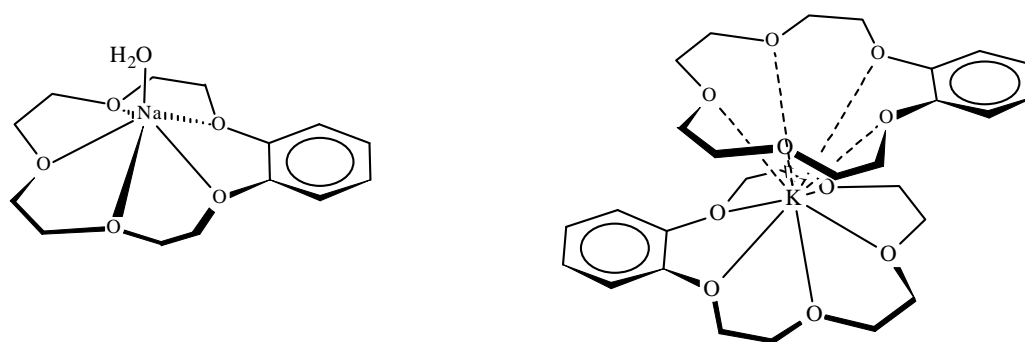


Figura I.6. Estructuras de los complejos benzo[15]corona-5 de Na^+ con H_2O ^[33] y benzo[15]corona-5 de K^+ (tipo *sandwich* 2:1).^[34]

B) Efectos electrónicos e influencia de los átomos dadores

La naturaleza de las interacciones entre el sustrato y el receptor ofrece un mecanismo de control sobre los tipos de sustratos a enlazar. A este respecto, las características electrónicas de los sustratos influyen en la coordinación, sobre todo, lo duro o blando que sea de acuerdo con las ideas de Pearson^[28] además del radio iónico. Para obtener una complejación selectiva, es imprescindible adaptar el receptor a los requerimientos del sustrato.

Aún a pesar de que, de acuerdo con estas ideas, los dadores de O se consideran relativamente duros, los de S y P muy blandos y los de N intermedios, factores como: la hibridación del átomo, el que forme parte de anillos aromáticos o de cadenas alifáticas o el que sea desprotonable o no, pueden modificar las propiedades dadoras. Por ejemplo, tanto las iminas aromáticas como las piridinas o imidazoles (con hibridación sp^2) son dadores más duros que los no aromáticos (hibridación sp^2), pero ambos son más duros que las aminas (hibridación sp^3).

Los compuestos que contienen dadores N pueden protonarse, por lo que algunas de sus propiedades de complejación son dependientes del pH y suelen hacer al ligando hidrosoluble. Por el contrario, un alto número de átomos de carbono en el sistema aporta mayor lipofilidad al mismo e independencia del pH.

C) Características estructurales

El balance entre rigidez y flexibilidad es de particular importancia para las propiedades dinámicas del sustrato y del macrociclo. La rigidez de la cavidad del macrociclo es uno de los factores que en mayor medida influyen en la selectividad del mismo. La rigidez aumenta la energía conformacional, con lo que disminuye la estabilidad termodinámica del complejo, pero aumenta la estabilidad cinética ya que su formación y disociación implican la deformación del receptor en el estado de transición en el que se intercambian moléculas de disolvente durante el proceso solvatación/desolvatación. Además, junto con la forma y el tamaño de la cavidad del receptor, impone barreras estéricas, regula la selectividad del sustrato y a la estabilidad del complejo.^[37 - 39] Los ligandos más flexibles, que contienen átomos con hibridaciones sp^3 , suelen acomodarse a varios tamaños, al tiempo que los que contienen átomos con hibridación sp^2 aportan mayor rigidez y selectividad. Combinando acertadamente el tipo y número de átomos se puede lograr la forma y el tamaño deseados. En general, un aumento de la rigidez supone una mayor selectividad, de modo que se puede lograr un alto reconocimiento con receptores organizados rígidamente. Por contra, en los procesos de intercambio, el efecto Bohr, el efecto cooperativo, etc. requieren una flexibilidad incorporada tal que el macrociclo pueda adaptarse y responder a los cambios, como ocurre en los procesos de intercambio de O_2 en sistemas biológicos tan conocidos como la hemoglobina y la mioglobina.

De acuerdo con la idea del reconocimiento molecular comentado con anterioridad, la posición que va a ocupar el sustrato debe tener, topológicamente, la misma forma del sustrato que va a recibir y una distribución óptima de dadores. Para ello, tanto el grado de rigidez estructural del macrociclo como el tipo y

número de átomos dadores van a influir en la naturaleza de la cavidad. Por ejemplo, la selectividad observada para los éteres corona y los criptandos en la complejación de iones metálicos alcalinos y alcalinotérreos, debida a sus características de ácidos y bases duras, puede llegar a perderse al aumentar la rigidez debido a que, para estos sustratos, el factor que predomina en la formación del complejo es la flexibilidad del receptor molecular, esto es, la adaptación del ligando al tamaño del sustrato.^[40] Veamos algunos ejemplos comunes de reconocimiento:

◆ *Reconocimiento esférico:*

La situación de las posiciones de enlace está claramente asociada con la geometría del ligando y de ella depende también que se consiga la máxima interacción entre el ligando y el sustrato. El proceso de reconocimiento más simple se presenta con los sustratos esféricos; por ejemplo, cationes metálicos (alcalinos, alcalinotérreos, iones lantánidos) y los aniones haluro, en los cuales la interacción es fundamentalmente iónica y por lo tanto no direccional por lo que dependerá fundamentalmente del tamaño de la cavidad y del sustrato. Algunas moléculas macromonocíclicas planas, se adaptan a un “reconocimiento circular” del sustrato, y estos ligandos, generalmente, se coordinan con cationes esféricos. Buenos ejemplos son tanto los ionóforos naturales como los éteres corona.^[41, 42] A la hora de seleccionar receptores esféricos podemos nombrar vario tipos de macrobiciclos, como esferandos, criptandos, etc.

El problema del reconocimiento esférico es el de la selección de un ion esférico de entre una colección de esferas de la misma carga. Así, los criptandos macrobicíclicos [2.1.1], [2.2.1] y [2.2.2], mostrados en la fig. I.7, forman criptatos altamente estables. En este caso, la selectividad es función del tamaño relativo del hueco y del catión, de modo que la estabilidad sea máxima; por ejemplo, Li^+ , Na^+ , y K^+ para [2.1.1], [2.2.1] y [2.2.2], respectivamente.^[43, 44] Otros exhiben alta selectividad de cationes alcalinos frente a alcalinotérreos^[45] pudiendo alcanzarse reconocimientos característicos iguales o incluso más altos que los de los

macrociclos naturales. El macrociclo del tipo esferando mostrado en la fig. I.7, enlaza fuerte y selectivamente a cationes esféricos más grandes como el Cs^+ .^[46]

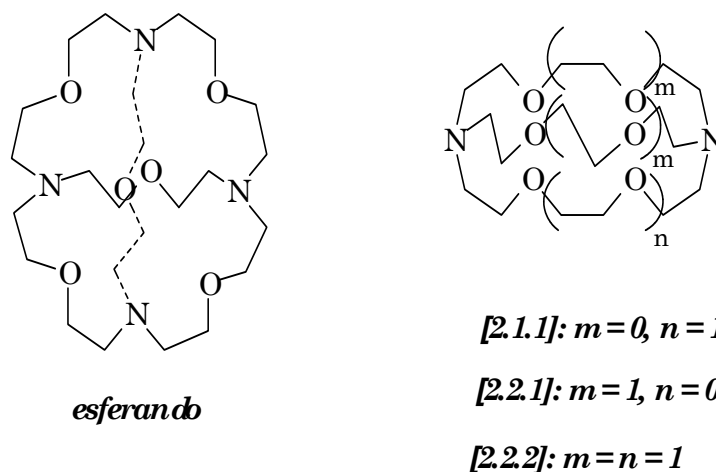


Figura I.7. Estructura de un macrobicyclo tipo esferando y de los macrobicyclos axiales [2.1.1], [2.2.1] y [2.2.2].

◆ *Reconocimiento tetraédrico:*

El enlace selectivo de un sustrato tetraédrico requiere la construcción de un receptor que posea una posición de reconocimiento tetraédrico, como por ejemplo el que presenta el esferando anterior (fig. I.7) que contiene cuatro nitrógenos y seis oxígenos en posiciones enlazantes localizados en las esquinas de un tetraedro y de un octaedro.^[46, 47] De esta manera forma un criptato excepcionalmente estable y selectivo $[\text{NH}_4^+ \subset \text{Esf}]$, con el catión tetraédrico NH_4^+ , debido al alto grado de complementariedad estructural y energética. El ion amonio tiene el tamaño y la forma adecuada para acomodarse dentro de la cavidad del esferando y formar un ordenamiento de enlaces de hidrógeno $+\text{N}-\text{H}\cdots\text{N}$ con los cuatro átomos dadores nitrógeno.^[48] Como resultado de estos enlaces, el pK_a del NH_4^+ criptato es cerca de seis unidades más alto que el del NH_4^+ libre, indicando cuanto pueden afectar a las propiedades del sustrato la complejación. En las posiciones activas de las enzimas y en sistemas receptor-sustrato biológicos se producen situaciones similares que modifican las propiedades de los sustratos. En vista del importante papel que juegan los iones amonio sustituidos en la química y en la biología, tiene

especial interés el desarrollo de moléculas receptoras capaces de reconocer tales sustratos.

Considerando tres criptatos resultado de la diferente protonación del receptor, [$\text{NH}_4^+ \subset \text{Esf}$], [$\text{H}_2\text{O} \subset (\text{Esf}-2\text{H}^+)$] y [$\text{Cl}^- \subset (\text{Esf}-4\text{H}^+)$], se puede apreciar que el macrotríciclo es una molécula receptora que posee una posición de reconocimiento tetraédrico en la cual los sustratos están limitados por un ordenamiento tetraédrico de enlaces de hidrógeno. Esto nos sirve para comprender en que estado se encuentra la ingeniería molecular implicada en la química de receptores abióticos. Dado que un catión tetraédrico NH_4^+ , una molécula neutra de H_2O angular y un anión esférico Cl^- pueden enlazar a un mismo ligando, el macrotríciclo esferando tetraprotonado, diprotonado y desprotonado, respectivamente, podemos observar, en este caso, como podemos controlar la selectividad modificando el pH del medio.

D) Propiedades conformacionales específicas de sistemas macrobíclicos que contienen átomos pivote de nitrógeno.

Estos ligandos presentan una forma particular de isomerismo ya que el par solitario del nitrógeno cabeza puede estar dirigido hacia el interior de la cavidad o hacia fuera dando lugar a tres formas isoméricas^[49, 50] *exo-exo*, *exo-endo* y *endo-endo* (fig. I.8).

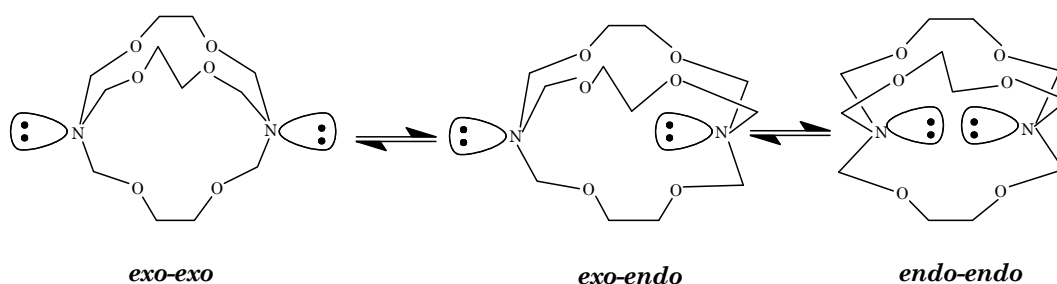


Figura I.8. Confórmeros de los macrobíclicos diamina.

La forma predominante en el complejo va a depender de la relación de tamaños entre el sustrato y el receptor. Cuando el número de átomos, h , k y l , (siendo $[h.k.l]$ el número de átomos de cada cadena) en las tres cadenas es dos o tres sólo puede existir la forma exo-exo, por ejemplo 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano. Sin embargo, para h , k y $l > 3$, las otras dos formas llegan a ser energéticamente accesibles.^[51, 52]

E) Efecto del medio y del contraión

Las constantes de estabilidad de los complejos dependen de forma importante del medio, pero su efecto es difícil de cuantificar pues depende de las características del disolvente: de su polaridad, de su carácter dador, de su capacidad para formar enlaces de hidrógeno, de si es prótico o no; de las características del macrociclo y del ion metálico y de los contraiones presentes.

En disolventes polares, donde las interacciones del ion metálico y sus complejos catiónicos con los contraiones presentes puede disminuir hasta hacerse despreciables, únicamente es preciso considerar las energías de solvatación del macrociclo, del catión y del complejo; de estos tres términos la energía de solvatación del catión suele ser el dominante y determina la variación de la estabilidad del complejo con el disolvente, al menos cuantitativamente, puesto que la energía de solvatación del ligando libre compensa, aproximadamente la energía de solvatación del complejo cuando la conformación del ligando libre es similar a del complejo.

Para comprobar en qué medida estas dos energías se contrarrestan es preciso comparar la variación de las constantes de estabilidad medidas con la variación de la energía de solvatación del catión. Una forma adecuada de medir la capacidad de un disolvente para estabilizar un catión es el número dador de Gutmann (DN), éste es un parámetro empírico que representa la tendencia de las moléculas de disolvente a donar pares de electrones. En disolventes polares, donde la formación de pares iónicos es despreciable, las energías libres de solvatación de los iones metálicos muestran una variación prácticamente lineal con el DN. En disolventes

prácticos la formación de enlaces hidrógeno con los átomos dadores del ligando juega un papel muy importante.

Para los complejos de Na^+ y K^+ con el dibenzo[18]corona-6 en disolventes polares apróticos existe una buena correlación, de modo que se aprecia una disminución de las constantes de estabilidad al aumentar el DN del disolvente, para los metales alcalinos de mayor tamaño la estabilidad depende muy poco de la donicidad del disolvente aprótico. El efecto del disolvente en complejos de tipo criptato permite una interpretación mucho más clara. Por ejemplo, para criptandos [h.k.l] donde $h = k = l$, la constante de estabilidad se incrementa en un factor de 10^4 al pasar del agua al metanol, e incluso más en etanol. La magnitud de la variación en la constante de estabilidad es notablemente mayor, y las constantes de estabilidad en disolventes polares apróticos muestran una correlación mucho más acusada con el DN del disolvente (siempre y cuando el catión tenga un diámetro comparable o menor que la cavidad del ligando). Este hecho demuestra que, en los criptatos, el ion metálico está perfectamente aislado del medio y por ello la constante de estabilidad esta determinada por la interacción catión-disolvente del ion libre. Todo lo dicho sólo es aplicable, estrictamente, para cationes monovalentes, puesto que para cationes di o trivalentes la formación de pares iónicos se produce apreciablemente incluso en disolventes apróticos fuertemente polares y también debe tenerse en cuenta en los criptatos.^[53]

Por su parte, en disolventes no coordinantes la energía de enlace del sustrato debe compensar la pérdida de energía de solvatación. Cuando esta energía no es suficiente, como en el caso de contraiones pequeños y duros, el par iónico cobra importancia en la competencia con el receptor por enlazar y constituye la principal interacción simple para el contraión.

El anión también puede tener una influencia determinante en la estructura del complejo en función de su capacidad coordinativa. De hecho, cuando el anión tiene propiedades fuertemente quelatantes, como el acetilacetonato, su presencia puede dar lugar a una variación en la posición del catión al ser empujado éste fuera de la cavidad debido a una fuerte interacción con el anión. En otras ocasiones, se

puede formar una molécula tipo *sandwich* o bien puede modificar la conformación del ligando, según la naturaleza del anión. Incluso, se ha observado la formación de complejos binucleares promovida por determinados aniones, que actúan como puentes.

I.1.2. Efecto Macrocíclico y Efecto Criptato

Se denomina **efecto macrocíclico** a la estabilidad adicional, cinética y/o termodinámica, de un complejo con un ligando macrocíclico dado en relación con otro complejo con un ligando acíclico lo más parecido posible al cíclico. Esta estabilidad adicional se ha encontrado que es mayor a la ya esperada por el aumento en el número de anillos quelato (efecto quelato). Por extensión, se denomina **efecto criptato**^[9] a la estabilidad adicional de un complejo con un ligando macropolicíclico del tipo criptando cuando se compara con la de otro complejo que contiene dos macromonociclos, similares a los presentes en el macrobiciclo, sin conexiones entre sí.

I.1.2.a. Consideraciones Termodinámicas

La base termodinámica del efecto macrociclo ha sido objeto de muchas investigaciones, en particular, en complejos de ligandos tetraaza. Los primeros estudios dieron resultados contradictorios: Kodama y Kimura^[54] justificaron esta estabilidad adicional en base a factores entrópicos exclusivamente, mientras que Hinz y Mangerum^[55] la justificaron únicamente en base a factores entálpicos; en parte, estas conclusiones contradictorias dependen de los métodos calorimétricos de medida.

Para conocer cual es el factor responsable del efecto macrocíclico debemos considerar, en primer lugar, los diversos componentes termodinámicos de una reacción de complejación. La mejor forma de ilustrarlos es mediante un ciclo de

Born-Haber. Cada una de las etapas tiene unos términos ΔG , ΔH y una ΔS asociados con ella y los valores promedio de estos parámetros reflejan las sumas respectivas de los componentes individuales. Para comprender completamente la naturaleza del efecto macrocíclico, es necesario tener datos fiables para cada una de estas etapas tanto para los sistemas macrocíclicos como para los sistemas de cadena abierta. Aunque se han conseguido algunos progresos en la determinación de series de datos termodinámicos para sistemas particulares,^[56] la ausencia general de datos para cada una de las etapas ha sido la principal dificultad para definir la naturaleza microscópica de efectos macrocíclicos para cada caso concreto de forma precisa.

De forma general podemos usar el ciclo termodinámico de la fig. I.9 para ilustrar el papel que puede jugar la solvatación. Por ejemplo, se ha argumentado que de la desolvatación del ion metálico y del ligando resultarán cambios positivos en ΔH y ΔS , puesto que, se asume que la desolvatación del ion metálico será similar tanto en la reacción de formación del macrociclo como en la del ligando de cadena abierta, entonces será la desolvatación de los respectivos ligandos la que contribuirá de diferente modo al efecto macrocíclico.

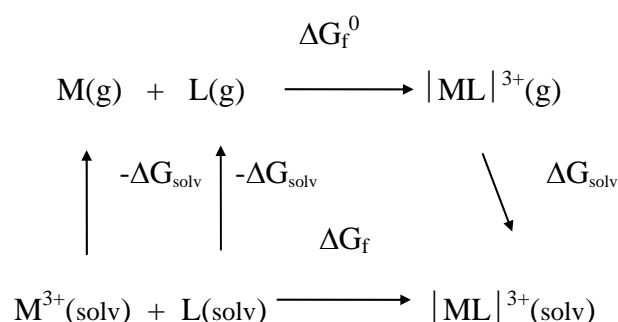


Figura I.9. Ciclo de Born-Haber

La variabilidad de los términos de entalpía parece reflejar la existencia de una gran variedad de factores que le afectan. Desde luego, tienen gran importancia la naturaleza y fortaleza de los enlaces entre el ion metálico y los respectivos ligandos, así como, los cambios en la conformación del ligando en la complejación y la correlación entre la cavidad macrocíclica y el tamaño del ion. Así podemos

concluir que hay una serie de factores (a menudo interdependientes) que pueden influir en la magnitud de estos términos para cada reacción particular de complejación y es necesario tener mucha precaución a la hora de atribuir los resultados observados en reacciones parecidas.

Si consideramos especies de dimensiones similares, no deberíamos esperar que puedan surgir cambios importantes entre la solvatación de los sistemas de cadena abierta y los complejos macrobíclicos de iones metálicos. Sin embargo, se aprecia una variación en los términos de solvatación atribuible al hecho de que el disolvente interactúa de forma más fuerte, con los grupos terminales $-NH_2$, presentes en los sistemas de cadena abierta, que con las aminas secundarias de los complejos macrocíclicos.^[57, 58] Por ello, la conducta de los derivados N-metilados es paralela al comportamiento de los tetrazamacrociclos análogos tanto en la protonación como en la complejación al metal. Un resultado interesante de los estudios que se han llevado en este campo para comparar el comportamiento de los ligandos de cadena abierta con los ligandos cíclicos es que, cuando se midió el efecto macrocíclico de complejos de Ni(II) de ligandos dadores N_4 , tanto la energía libre como la entalpía eran esencialmente independientes del tamaño de la cavidad.

El término de entropía también es la suma de la contribución de un cierto número de componentes separados, pero su contribución a la estabilidad del complejo macrocíclico, también es difícil de analizar en términos de efectos específicos. Así cambios en: i) el número total de especies presentes, y en ii) la entropía traslacional del sistema deben ser considerados como contribuyentes importantes de la entropía total. En particular, cuando el ligando cíclico se coordina se restringe el número de conformaciones posibles respecto a su homólogo de cadena abierta; por lo tanto, ΔS será mayor para el ligando abierto que para el caso del macrociclo y como consecuencia la contribución de la entropía conformacional a la estabilidad termodinámica del complejo será menor. Por ello, los ligandos de referencia de cadena abierta tendrán una considerable contribución de la componente conformacional debido a su entropía interna inherente a su mayor flexibilidad cuando están libres; con la coordinación se

perderá una parte considerable de esta componente. En contraste, los macrociclos menos flexibles no sufrirán un cambio tan marcado al coordinarse y su entropía interna se verá afectada en menor medida.

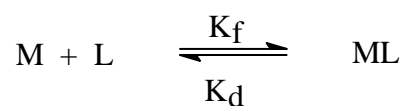
Por otro lado los pares solitarios de los átomos dadores que en el macrociclo libre pueden interaccionar unos con otros de forma que presentan repulsiones importantes entre ellos al estar orientados hacia el interior de la cavidad, cuando se forma el complejo la presencia del catión aliviará estas repulsiones contribuyendo a la estabilidad del complejo. Asimismo, el hecho de que, en los ligandos macropolicíclicos, en concreto en los criptandos, los átomos dadores estén unidos por más de un puente hace que el complejo formado tenga una mayor estabilidad que la que presenta el compuesto formado por esos mismos grupos dadores no enlazados ya que disminuye la entropía traslacional del ligando libre. Este aumento de la estabilidad termodinámica va unido a un importante incremento en la selectividad.

A pesar de que los orígenes termodinámicos del efecto criptato siguen siendo objeto de discusión, hoy en día se propone que las constantes de estabilidad de los criptatos tienen una escasa contribución de ΔS y una gran contribución de ΔH .

I.1.2.b. Consideraciones Cinéticas y Mecanismos

El efecto criptato no solo se manifiesta por una alta estabilidad termodinámica, sino también por una gran inercia cinética respecto a la disociación del complejo, en forma de barrera de energía por la repulsión electrostática impuesta por la propia cavidad del ligando, que debe vencer el catión para salir de ésta.

En términos de una reacción de complejación simple (sin tener en cuenta las cargas), la constante de estabilidad (K_{ML}) puede expresarse directamente como el cociente entre la constante de formación de segundo orden (K_f) y la constante de disociación de primer orden (K_d):



donde $K_{ML} = K_f/K_d$.

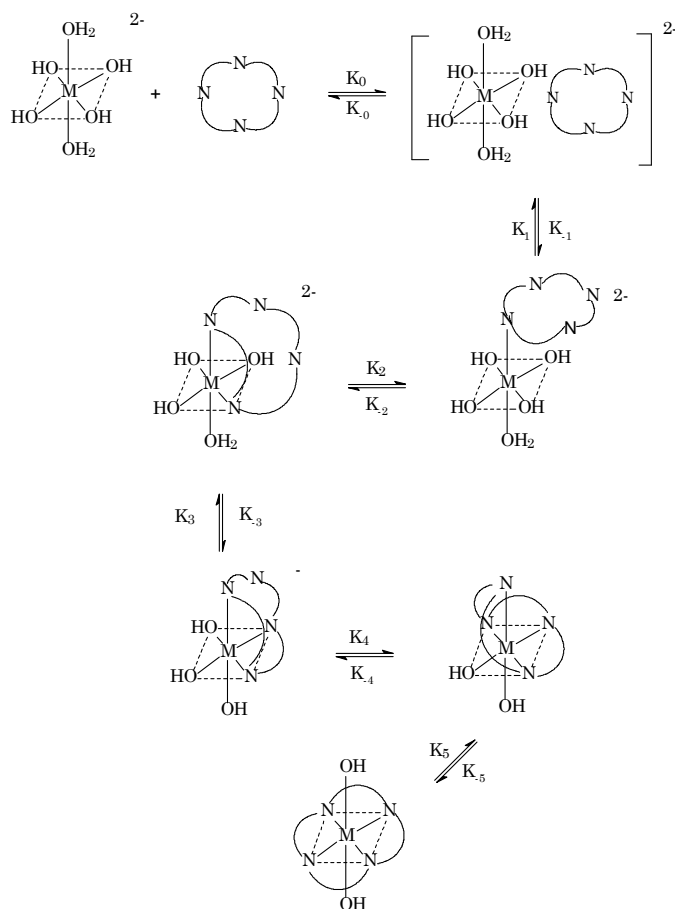


Figura I.10. Principales etapas implicadas en la formación de complejos (trans) con un N_4 -macrociclo interactuando con $[M(OH)_4]^{2-}$

Las cinéticas y los mecanismos de formación y disociación de los complejos macrocíclicos abarcan una gran variedad de comportamientos. Los detalles mecanísticos de cada reacción particular están asociados tanto con el tipo de ion

metálico presente como con las características estructurales del ligando cíclico y, a menudo, hay dificultades para definir mecanismos generales que puedan tener una amplia aplicabilidad. Algunas reacciones representativas se representan en la fig. I.10.

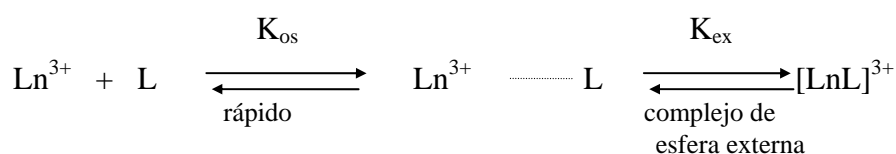
A la hora de considerar los mecanismos más probables que se pueden dar en estas reacciones, hay algunos factores que tienen mayor importancia. Para complejos con ligandos simples, el equilibrio de formación está controlado a menudo por la relación de intercambio entre moléculas del disolvente y el ion metálico solvatado. Sin embargo, para sistemas de ligandos polidentados, en donde se incluyen los macrociclos, la situación es más complicada, sobre todo, si la formación del primer enlace metal-ligando no es el paso determinante de la velocidad. Pero, incluso si este no es el caso, tales reacciones pueden ser todavía varios ordenes de magnitud más lentas que las reacciones que implican ligandos monodentados. Los factores, que pueden influir a la hora de identificar la etapa determinante en la velocidad de la reacción son:

- la naturaleza del disolvente;
- los efectos estéricos y electrostáticos;
- la posibilidad de protonación del ligando.

Cuando los cambios de disolvente controlan la cinética de la reacción de formación, la sustitución de un ligando por una molécula de disolvente en un ion metálico solvatado tiene generalmente que ser considerado de tal manera que refleje el proceso de dos etapas ilustrado:

- a) Inicialmente, la complejación implica la rápida formación de un complejo en la esfera de coordinación externa (de naturaleza ion-ion o ion-dipolo) que se caracteriza por la constante de equilibrio K_{OS} (constante de formación del complejo con el ligando coordinado en la esfera externa). En algunos casos, el valor de K_{OS} puede determinarse experimentalmente; alternativamente, puede estimarse de forma teórica.^[59]

- b) La segunda etapa es entonces la conversión del complejo de la esfera externa en un complejo donde el ligando ocupe la primera esfera de coordinación, la formación del cual está controlada por el equilibrio de intercambio del disolvente sobre el metal. Este puede definirse en términos de su constante de primer orden característica, K_{ex} , cuyo valor varía débilmente de un metal al siguiente.



Para tales mecanismos, la constante de equilibrio de formación de segundo orden viene dada por el producto de la constante de primer orden K_{ex} y la constante de equilibrio K_{os} .

La formación del quelato puede ser el equilibrio limitante en el caso de complejos de ligandos polidentados, especialmente en el caso de macrociclos. En general, los equilibrios de formación de complejos macrocíclicos son algo más lentos que los que se producen en los sistemas de cadena abierta. El impedimento estérico adicional en el caso del ligando cíclico puede restringir las posibilidades mecánicas asequibles en relación al caso de los sistemas de cadena abierta y puede incluso alterar la localización de la etapa determinante de la velocidad de reacción de tal manera que ésta no es necesariamente la de formación del primer o segundo enlace metal-macrociclo y puede que sea más tarde en la secuencia de coordinación. A modo de ejemplo, podemos indicar que las poliaminas alifáticas lineales, tales como la trietilentetramina, reaccionan con el Ni(II) hidratado de tal manera que la formación del primer enlace metal-amina es el equilibrio determinante.^[60] Para complejos con ligandos no impedidos estéricamente la formación del primer enlace es la etapa determinante de la cinética del equilibrio, y para sistemas tipo cyclam, la etapa limitante ha sido atribuida a la formación del segundo enlace.^[61]

En algunos sistemas, la necesidad de múltiples desolvataciones del ion metálico puede suponer una barrera para la formación del complejo que se refleja en velocidades más bajas, especialmente para macrociclos rígidos como las porfirinas,^[62] puesto que, será poco probable que ocurran las desolvataciones antes de que se produzca la inserción catión-ligando. Para ligandos flexibles, la pérdida de disolvente será seguida de un mecanismo por pasos reflejando los sucesivos enlaces con los átomos dadores. Sin embargo, debido a la tensión adicional en los sistemas cíclicos, en relación con los sistemas de cadena abierta, puede que se produzcan desolvataciones simultáneas durante el proceso.

En resumen, el efecto criptato se manifiesta en los aspectos siguientes:

1. El catión complejado está fuertemente apantallado del entorno.
2. Los complejos cíclicos tienen menor grado de solvatación, y por lo tanto este factor es más favorable para la formación del complejo.
3. El ligando puede en algunos casos adoptar una conformación muy parecida en su estado libre y cuando está complejado.
4. La elevada repulsión electrostática entre los pares solitarios de los átomos dadores a causa de la mutua proximidad, se alivia con la coordinación.
5. La elevada estabilidad de los complejos formados está relacionada con la gran dificultad para disociar el catión cuando éste se ajusta perfectamente a la cavidad.

I.1.3. Síntesis de Macrociclos y de sus Complejos

I.4.3.a. Síntesis de Macrociclos

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

A) Principios Sintéticos:

La prioridad en los procesos sintéticos es maximizar el rendimiento del producto resultante de la ciclación, eligiendo estrategias que inhiban reacciones competitivas como polimerizaciones lineales u otras que pudieran interferir y que son frecuentes cuando las condiciones de reacción no son las adecuadas. Para minimizar en todo lo posible este problema, se buscan procesos que cumplan las siguientes condiciones:

- i) Tener el menor número de pasos posibles.
- ii) El número de enlaces que se vayan a formar sea bajo.
- iii) Caminos convergentes (dos o más precursores se preparan por separado y luego se hacen reaccionar entre sí) intentando que el último paso sea el de mayor rendimiento.

En algunas ocasiones, como en las ciclaciones [1+1], va bien el utilizar condiciones de alta dilución, si bien para ello es necesario que la reacción de ciclación sea cinéticamente más rápida que la de polimerización con el fin de poder mantener unas condiciones de alta dilución estacionarias. En otros casos, el uso de iones metálicos origina un mejor control del paso de condensación.

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

La presencia de enlaces de hidrógeno intramoleculares en los reactivos, reduce las repulsiones existentes entre los pares electrónicos no enlazantes. Los fragmentos que se unen serán confórmeros orientados y de gran estabilidad, lo que favorece un aumento de la ciclación intramolecular frente a las polimerizaciones. Además, estos enlaces pueden mantenerse tras la reacción estabilizando la estructura final.

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

Otros factores que afectan a la reacción de ciclación son las condiciones de la propia reacción, entre ellas: temperatura, naturaleza de los reactivos, contraiones presentes en la disolución, viscosidad del medio... Además, el disolvente afecta a las conformaciones de las cavidades macrocíclicas y, posiblemente, a la velocidad de reacción e interacciones entre las zonas terminales de las cadenas, al modificar la solvatación.

Por último, debemos indicar que tanto los reactivos como los productos deben ser estables en las condiciones de reacción y en presencia del producto formado, ya que se requieren largos tiempos de reacción puesto que la adición de reactivos ha de ser lenta para mantener bajas las concentraciones.

B) Procesos Sintéticos:

Los procedimientos que se utilizan para la síntesis de macrociclos son muchos y muy variados. Sin embargo, los principales procesos de síntesis pueden agruparse en dos categorías principales: la síntesis directa y el llamado método *template* (plantilla).

i) Síntesis Directa:

La reacción de ciclación más sencilla consiste en tomar un fragmento alquílico quelato que posea dos grupos terminales que puedan reaccionar entre sí de modo que el ciclo se cierre. Sin embargo, se ha venido observando que la reacción de ciclación intramolecular compite con la reacción de ciclación intermolecular que puede dar lugar a ciclos de mayor tamaño o incluso polímeros. En las reacciones de ciclación intramolecular, la cinética está regida por ecuaciones de primer orden, mientras que las reacciones de ciclación intermolecular están regidas por cinéticas de segundo orden. De este modo, concentraciones elevadas van a favorecer las

ciclaciones intermoleculares sobre las intramoleculares. Para evitar este fenómeno, y favorecer la formación de macrociclos en general, se utilizan condiciones de alta dilución; aunque el método más riguroso debe ser la determinación de la molaridad efectiva para cada caso y utilizar el resultado para la determinación de la concentración ideal. El concepto de alta dilución^[63] fue introducido por K. Ziegler en 1933, si bien, había sido utilizado con anterioridad por P. Ruggli en la formación de aminas cíclicas.^[64] También es conveniente la introducción de grupos rígidos a fin de restringir la rotación y las pérdidas de entropía interna en los precursores de cadena abierta favoreciendo, de este modo, la ciclación.^[65, 66] Hoy en día, y en la práctica, se pueden seguir dos variantes:

1. En medio homogéneo, que consiste en gotear las disoluciones sobre gran cantidad de disolvente con agitación vigorosa, para que la concentración estacionaria de reactivos sea siempre la menor posible; y
2. En medio heterogéneo, que se lleva a cabo mediante la inmovilización del reactivo en un polímero sólido, de forma que se favorezca la ciclación intramolecular al aislarlo e inmovilizarlo de las demás moléculas. Esta última es de gran utilidad para reacciones muy rápidas o en las que los tiempos de contacto demasiado largos favorecen la polimerización.

Además de las polimerizaciones, otra de las dificultades que derivan de la preparación de los macrociclos libres es que, tras la síntesis, se pueden obtener mezclas de un elevado número de isómeros ya que las configuraciones sobre los respectivos heteroátomos no son fácilmente interconvertibles.

Por lo que respecta a los macrobicciclos, y en función de las subunidades que los formen, se puede seguir alguna de las siguientes estrategias sintéticas:

1. Síntesis paso a paso a partir de pequeños fragmentos
2. Acoplamiento de dos fragmentos trípode.
3. Acoplamiento de dos fragmentos trípode con tres cadenas puente.
4. Acoplamiento de un macromonociclo con un fragmento quelato.

En las fig. I.11 a I.14 se muestran ejemplos de las mismas.

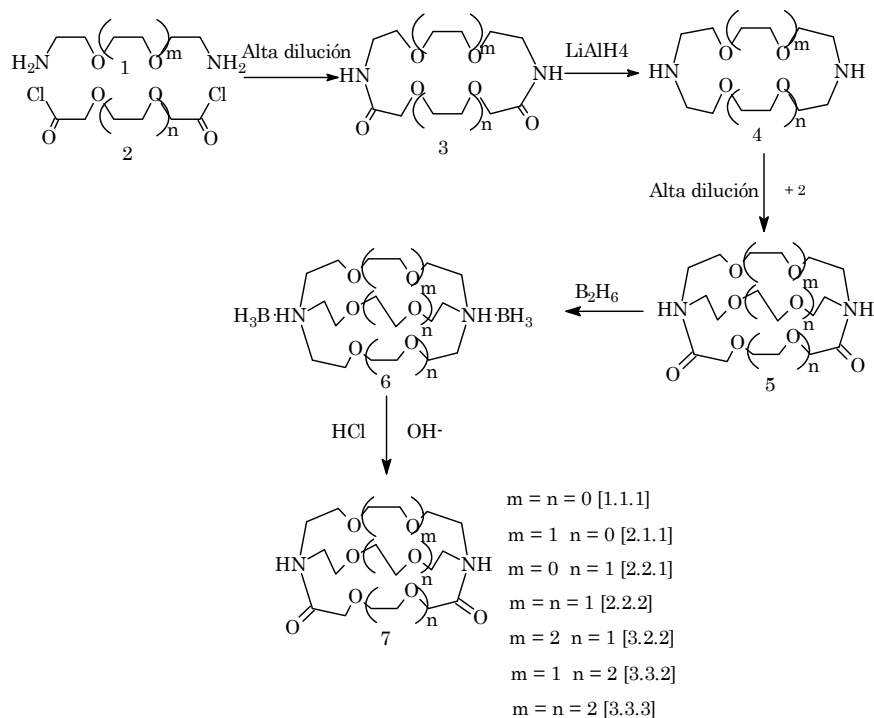


Figura I.11. Síntesis paso a paso de diaminas macrobíclicas. La primera fue sintetizada por Simmons y Park^[67] con el método de Stetter y Marx.^[68]

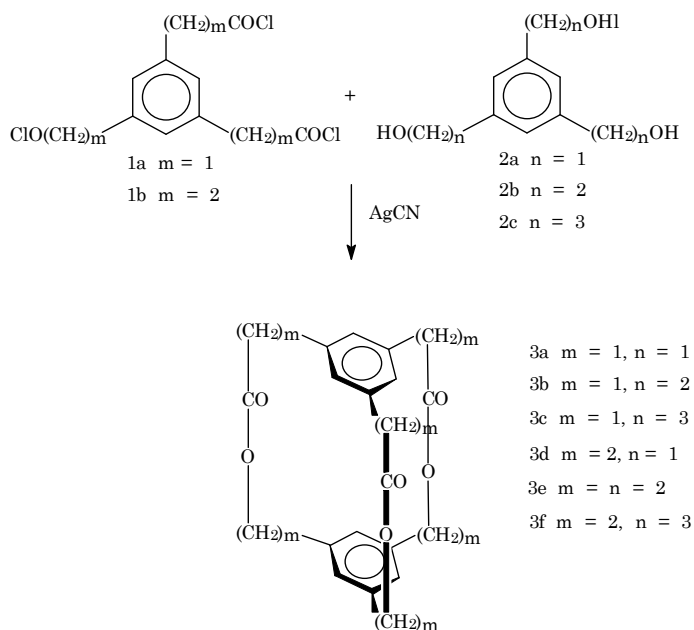


Figura I.12. Acoplamiento de dos fragmentos trípede: síntesis de ciclofanos derivados de polilactonas.^[69]

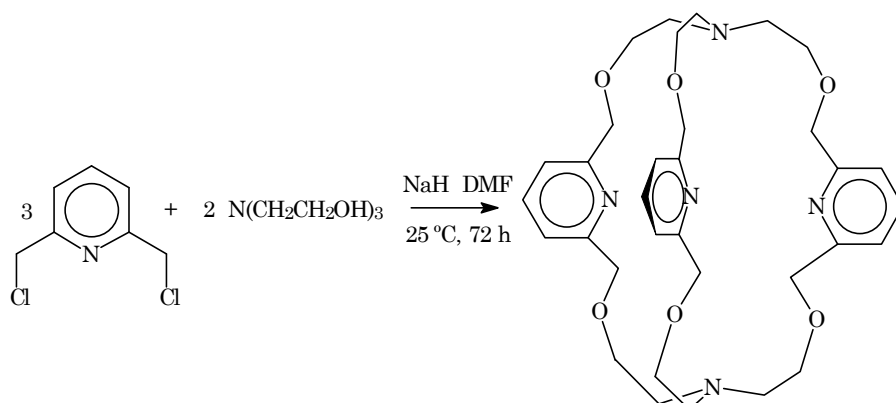


Figura I.13. Acoplamiento de fragmento trípode con tres cadenas puente.

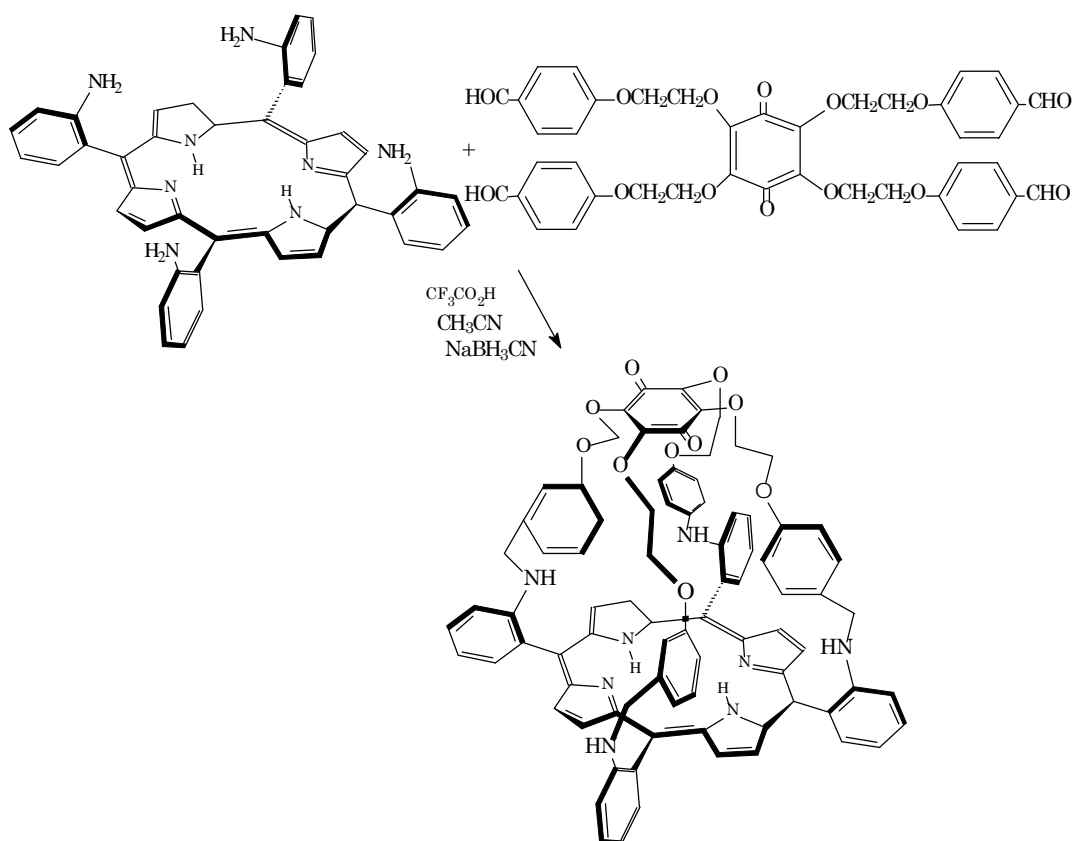


Figura I.14. Síntesis de una porfirina-quinona *via* acoplamiento de un monomacrociclo con un fragmento quelato.^[70]

ii) *Síntesis Template:*

El uso de los llamados agentes *templates* o plantillas (especies iónicas o grupos covalentes que actúan preorganizando los reactivos en su entorno) ha supuesto una mejora con respecto a las reacciones de síntesis de macrociclos libres. Algunas de las ventajas obtenidas por este método preparativo son:

Altos rendimientos merced a la inhibición de la reacción competitiva de polimerización y a la preorganización de los fragmentos reactivos.

Se realiza en un único paso, lo que evita procedimientos de separación complicados que reducirían los rendimientos.

No necesita condiciones de alta dilución lo que supone un ahorro considerable de disolventes.

Posibilidad de ciclación selectiva.

Este método preparativo, que suele emplearse con cierta frecuencia para preparar macrociclos inaccesibles por otros métodos, requiere, en la inmensa mayoría de los casos, la presencia de un ion metálico en la reacción de ciclación e implica la habilidad organizativa del mismo a través de sus propiedades de coordinación. Este ion metálico desempeña un importante papel en el curso estérico de la reacción actuando como una especie de plantilla en la formación del producto cíclico. A éste efecto se le denomina *efecto metálico template*. Cuando el objetivo que se pretende es la preparación del ligando libre, y no de su complejo metálico, el método *template* puede tener el inconveniente de que el catión permanezca tan fuertemente unido a la molécula que sea precisa su ruptura para liberarlo. Surge entonces lo que se conoce como *efecto template transitorio* y se define como aquel que se produce cuando el ion metálico utilizado como *template* se encuentra débilmente coordinado y finalmente no queda incorporado en el producto macrocíclico.^[71, 72]

La previa complejación de los fragmentos reactivos al catión conduce a una mayor proximidad estadística de las terminaciones de las cadenas y a una pérdida de entropía conformacional, mucho menor para las especies asociadas que para las libres. Se ha comprobado que la efectividad de los iones metálicos como agentes

template está relacionada con la naturaleza de los átomos dadores contenidos en los fragmentos precursores del macrociclo y con la compatibilidad entre el tamaño del ion metálico y el de la cavidad macrocíclica. Así, si ambos se ajustan perfectamente, se obtendrán complejos con relación metal-ligando 1:1, mientras que si el ion metálico es de menor tamaño, pueden originarse complejos 2:1, o bien puede que el ion no llegue a actuar como *template*.

Debemos señalar que en este proceso tanto el ion metálico como su contraíón son importantes ya que el balance entre el tamaño del catión y del anión va a determinar el grado de disociación de la sal metálica en el medio de la reacción y si presenta un fuerte carácter coordinante puede llegar a competir con los otros ligandos por la esfera de coordinación del ion metálico.^[73]

Por lo que respecta al ion metálico, desempeña dos papeles importantes en la reacción *template*:

- i) De una parte, promueve la formación del macrociclo como complejo metálico por perturbación del equilibrio existente entre reactivos y productos macrocíclicos y poliméricos; lo que se conoce como *efecto termodinámico template*. El metal actúa como secuestrador del producto cíclico y se promueve la formación del complejo al desplazar el equilibrio.
- ii) De otra parte, el ion metálico dirige el curso estérico de las etapas de condensación, de manera que facilite la formación del producto cíclico; *efecto cinético template*. Asimismo, el metal también puede activar grupos funcionales al coordinarse a ellos y favorecer el ataque a los mismos para que transcurra la reacción de ciclación.

Ambos conceptos fueron introducidos por Thompson y Busch en 1964^[74] y resultan altamente útiles para entender la actuación del catión metálico en una síntesis *template*. Con frecuencia, el papel del mismo en una reacción dada es complicado, puesto que, sin duda, ambos efectos participan al tiempo.

Curtis^[75] fue el pionero en la investigación del potencial de diferentes iones como *templates* en la formación de complejos tetraazamacrocíclicos por reacción de $[\text{Ni}(\text{en})_3(\text{ClO}_4)_2]$ con acetona. Sin embargo, el primer trabajo en el que se relata la utilización de una síntesis de este tipo de forma deliberada fue publicada por Thompson y Busch.^[74] Por lo que respecta a los macropoliciclos, a pesar de los trabajos previos de Boston y Rose,^[76] se puede considerar que el primero en aplicar la técnica *template* fue Sargeson.^[77] En la actualidad, existen un gran número de síntesis documentadas por esta vía.^[78, 79]

En los primeros trabajos que se llevaron a cabo empleando el método *template* como técnica de síntesis, se usaron iones de metales de transición en la preparación de macrociclos tetradentados. En las últimas décadas, se han venido introduciendo cationes de los bloques *s* y *p* que han resultado ser agentes *template* efectivos en la síntesis de diversos macrociclos tipo base de Schiff. A este respecto, se ha encontrado que los cationes de metales de transición no son efectivos en la síntesis de macrociclos base de Schiff de gran tamaño. Sin embargo, el empleo de metales alcalinotérreos como agentes *template*, así como de otros metales de los grupos principales, ha permitido la síntesis de los correspondientes complejos de los metales de transición *vía* reacciones de transmetalación aprovechando la mayor labilidad de los complejos de los metales alcalinotérreos.^[80, 81]

Hoy en día es bien conocida la efectividad *template* de los iones de los lantánidos.^[5, 78, 79, 82 -88]

Por último, conviene recordar que no sólo la presencia de un ion metálico puede promover la formación del macrociclo de forma mayoritaria, sino que ésta puede deberse a la presencia de enlaces de hidrógeno intramoleculares que obliguen al precursor a adoptar una conformación determinada del mismo modo que un aumento en la rigidez favorece la ciclación frente a la polimerización, como ya se mencionó en el procedimiento de síntesis directa. Algunos autores hacen uso del concepto *template interno* para referirse a este hecho. Un ejemplo lo tenemos en la síntesis del macrociclo mostrado en la fig. I.15 propuesto por Montaneri;^[89] el

complejo intermedio da una idea de como puede ser el mecanismo de reacción, así como de la función del enlace de hidrógeno como catalizador.

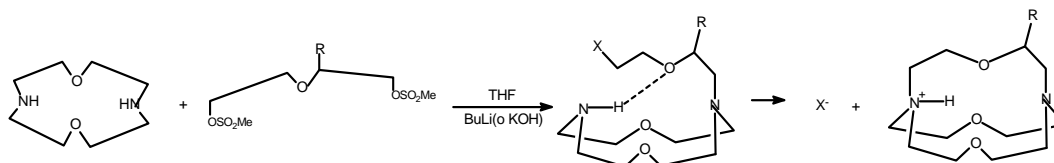


Figura I.15. Ejemplo de *template interno*.

I.4.3.b. Síntesis de Complejos con Ligandos Macrocíclicos

Cuando lo que se pretende es preparar complejos de ligandos macrocíclicos, los métodos que se siguen pueden ser muy diversos. Si el macrociclo se puede obtener por síntesis directa, éste suele aislarse previamente y posteriormente se procede a su complejación con el catión metálico deseado. Si es necesario recurrir al método *template* para la preparación del macrociclo, se puede utilizar como agente *template* el propio metal que se desea complejar cuando tiene una alta eficacia como tal. En caso contrario, se prepara el macrociclo empleando otro catión que tenga probada efectividad como agente *template* en la misma y posteriormente se realiza la correspondiente transmetalación o complejación del macrociclo libre, según el catión *template* permanezca enlazado al macrociclo o se haya extraído previamente.

En algunas ocasiones, aún cuando el macrociclo se pueda preparar por síntesis directa, esto es, en ausencia de un catión *template*, puede resultar más efectivo el preparar el complejo *vía* síntesis del macrociclo y complejación catiónica al tiempo en lo que sería un proceso en una única etapa. En este caso no es estrictamente acertado hablar de síntesis *template* ya que el macrociclo puede

preparase por síntesis directa y es más conveniente referirse al mismo etiquetándolo como síntesis en un solo paso.

I.1.4. Macrobiciclos axiales

Como anteriormente hemos comentado, no es nuestro objetivo, en esta introducción, el realizar una revisión exhaustiva de los ligandos macropolicíclicos descritos y preparados hasta la fecha y únicamente comentaremos algunos ejemplos de macrobiciclos axiales (el tipo estructural al que pertenecen los macrociclos preparados en la presente Tesis Doctoral) que sobresalen por sus características estructurales o químicas.

Los macrobiciclos axiales se caracterizan por poseer tres cadenas idénticas en disposición coaxial enlazadas por unidades trípode. En la conformación de mayor simetría, el eje que pasa por ambas cabezas es un C_3 y aquellos macrobiciclos axiales que posean las dos unidades trípode idénticas podrían incluso llegar a presentar simetría D_{3h} . Para que un criptando posea estructura de macrobiciclo axial, no es condición imprescindible que las dos unidades trípode sean idénticas; está claro que la simetría disminuirá si ello ocurre.

El primer macrobiciclo axial descrito en la bibliografía (fig. I.16) se debe a Boston y Rose.^[76] Como puede observarse, presenta unidades trípode que contienen boro y tres puentes con funciones oxima lo que le confieren un carácter insaturado. Estos mismos autores^[90] ampliaron sus estudios introduciendo unidades trípode terminales derivadas de $SnCl_4$, $SiCl_4$ y H_3BO_3 .

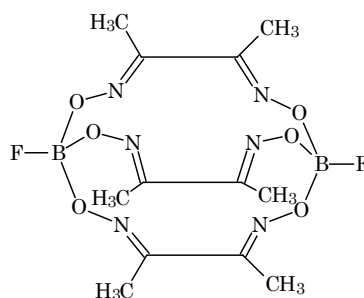


Figura I.16. Primer macrobicyclo axial

A pesar de los estudios de Boston y Rose, puede decirse, sin embargo, que es Lehn^[44, 91] quien inicia el estudio de los macrobicyclos axiales con la preparación de polioxaaza- y politiaazamacrobicyclos (fig. I.17 [A]). Se ha observado que estos criptandos saturados, dependiendo de la naturaleza de los dadores que incorporan, forman fácilmente complejos con una amplia variedad de metales, resultando altamente selectivos para reconocer cationes esféricos, en particular para iones de los metales alcalinos y alcalinotérreos,^[92] e incluso para preparar complejos binucleares de metales de transición con puentes exógenos de diferente naturaleza como cloro o hidroxilo.^[11, 93, 94] Modificaciones en las unidades trípode terminales como, por ejemplo, la presencia de unidades carbonadas no dadoras,^[95] o en las cadenas, con la introducción de anillos aromáticos que contengan heteroátomos,^[96] han supuesto nuevos caminos en el campo de la química macrobicyclica y abierto nuevas vías en el diseño y aplicabilidad de los macrobicyclos axiales. Así, los complejos de Eu^{3+} y Tb^{3+} con los ligandos, mostrados en la fig. I.17 [B] y [C] son fotoactivos y muestran una fuerte luminiscencia.^[97]

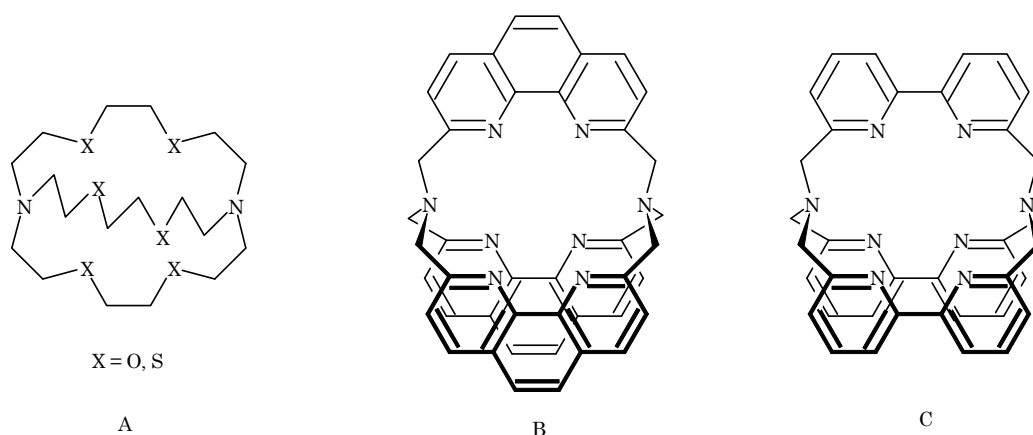


Figura I.17. Macrobiciclos axiales.

La encapsulación de iones metálicos de transición por medio de macrociclos dan lugar a complejos metálicos extraordinariamente estables en amplios rangos de pH. Particularmente interesante resulta la química rédox de tales iones encapsulados dado que el mayor o menor grado de aislamiento que muestren frente al medio, tiene una influencia directa en sus reacciones de transferencia electrónica. Hacia finales de la década de los setenta, Sargeson^[77] publicó la síntesis del primer poliaza-macrobiciclo axial saturado mostrado en la fig. I.18. Dado el enorme poder encapsulante que muestran éste y otros ligandos similares, en particular sobre iones metálicos de transición, se les agrupa bajo el nombre genérico de *sepulcratos*.

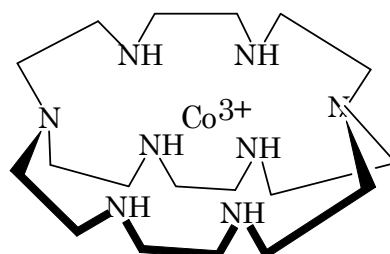


Figura I.18. Sepulcratos de Co(III).

Tal como se ha indicado, las unidades trípode terminales no tienen que contener necesariamente átomos dadores. Con esta idea, se han preparado macrobicilos axiales, como el mostrado en la fig. I.19, que contienen, como unidades trípode, anillos aromáticos derivados del mesitileno y que forman parte de un grupo mucho más amplio de ligandos macrocíclicos conocidos como *ciclófanos*. A su vez, las cadenas puente pueden incorporar diferentes grupos funcionales: amida, éster, amina, éter, tioéter..., así como anillos aromáticos lo que ha dado lugar a un numeroso grupo de macrobicilos con aplicaciones muy diversas.^[32]

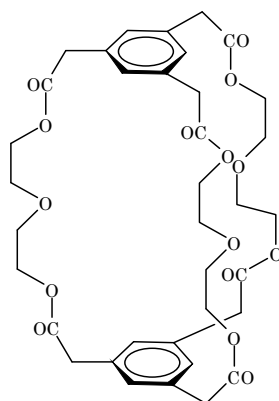


Figura I.19. Ciclófano

Por lo que se refiere a los macrobicilos axiales del tipo base de Schiff, aparecen recogidos en la bibliografía diversos ejemplos, la mayoría de ellos resultantes de la condensación [3+2] de aminas trípode, en particular la TREN^[98 - 116] (fig. I.20) o la TRPN,^[117 - 121] y diferentes dialdehidos aromáticos. Los estudios de complejación metálica de este tipo de macrobicilos se han llevado a cabo con cationes de metales de transición,^[98, 104, 121 - 124] especialmente cobre,^[111, 114, 117, 125 - 128] así como con cationes de algunos elementos de los grupos principales, en concreto, sodio, bario y plomo y del grupo 12.^[106, 110, 120, 129, 130] En cuanto a la complejación con los lantánidos, únicamente se recogen en la bibliografía una comunicación de J. Nelson,^[131] y dos trabajos de X. Wu limitados al europio^[132] y gadolinio.^[133]

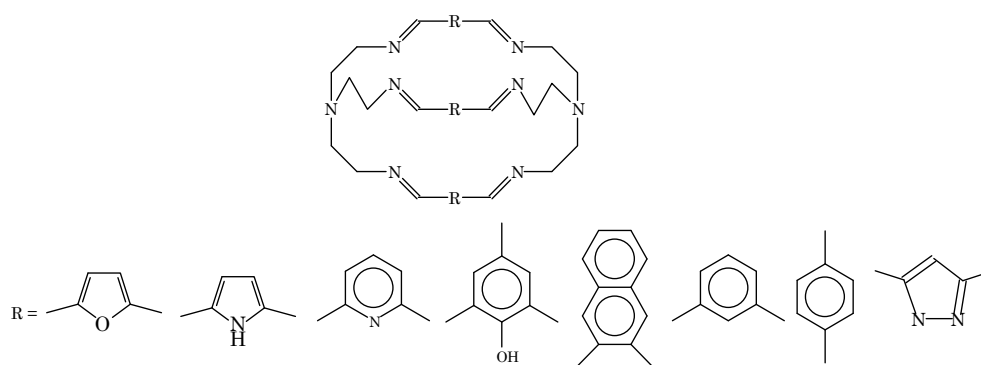


Figura I.20. Macrobiciclos axiales tipo base de Schiff.

Los grupos imínicos de estos macrobiciclos base de Schiff se pueden reducir dando lugar a aminocriptandos^[134 - 138] que se han empleado como receptores no sólo de cationes metálicos, sino también de aniones.

P. K. Bharadwaj^[139 - 142] ha publicado la síntesis, *vía* condensación base de Schiff trípode-trípode y posterior reducción *in situ* con borohidruro sódico, de nuevos macrobiciclos axiales heteropolitípicos. En la fig. I.21 se muestra un ejemplo.

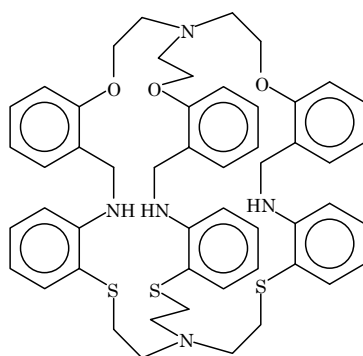


Figura I.21. Macrobiciclo axial heteropolitípico.

Recientemente, J. Nelson ha publicado una amplia revisión sobre azacriptandos.^[143]

I.2. CARACTERISTICAS GENERALES DE LOS LANTANIDOS

Los lantánidos constituyen una familia de elementos metálicos ubicados en el 6° periodo de la tabla periódica entre los bloques *s* y *d*. Originalmente, se obtuvieron en forma de óxidos(tierras) a partir de minerales relativamente raros, motivo por el que recibieron el nombre de *tierras raras*. Aunque este nombre se sigue utilizado en la actualidad, es desafortunado por las implicaciones que supone: su abundancia en la corteza terrestre^[144] nos muestra claramente que estos elementos, con excepción del prometio que no tiene isótopos estables, son tan habituales como muchos de los elementos más comunes (ver la tabla I.1) y que sus yacimientos son potencialmente ilimitados.^[145]

Tabla I.1. Abundancia de los elementos lantánidos en las rocas ígneas de la corteza terrestre. Comparación con otros elementos más comunes.

Símbolo	Número atómico	Abundancia g/tonelada	Símbolo	Número atómico	Abundancia g/tonelada
Sc	21	5	Ho	67	1,15
Y	39	28,1	Er	68	2,47
La	57	18,3	Tm	69	0,2
Ce	58	46,1	Yb	70	2,66
Pr	59	5,53	Lu	71	0,75
Nd	60	23,9	B	5	< 3
Pm	61	–	N	7	46,3
Sm	62	6,47	Co	27	23
Eu	63	1,06	Cu	29	70
Gd	64	6,36	Ag	47	0,1
Tb	65	0,91	Sn	50	40
Dy	66	4,47	Pb	82	16

En la actualidad, se prefiere el nombre de lantánidos para denominar estos elementos. Este deriva del lantano, el primero de los elementos de la serie cuando se ordenan los números atómicos en sentido creciente. En virtud de su semejanza de tamaño y la igualdad de carga iónica, algunos autores incluyen también al itrio con los elementos más pesados de la serie de los lantánidos, si bien difiere de éstos en forma significativa tanto en su peso atómico como en algunas de sus propiedades, como el carácter ácido y su capacidad para formar complejos.

El problema para la obtención de los metales y sus compuestos puros venía de 1794 cuando J. Gadolin, partiendo de una mezcla de silicatos de gadolinio, lantano, hierro y berilio, intentó separarlos. Hasta 1950, la separación de los lantánidos dependía de un método tedioso e ineficiente de múltiples cristalizaciones y precipitaciones, que ya evidenciaba que las propiedades químicas de los elementos individuales eran muy semejantes. Por esta fecha se empieza a hacer uso de la técnica de intercambio iónico para separar los cationes de los distintos elementos, al tiempo que comienza el interés por su química de la coordinación.^[146 - 148]

I.2.1. Configuraciones Electrónicas

Los elementos que siguen al escandio e itrio (1ª y 2ª serie de transición) pasan a tener parcialmente ocupados sus orbitales $(n-1)d$, que intervienen como orbitales de valencia. En cambio, los elementos que siguen al lantano (lantánidos) van ocupando la capa $4f$, relativamente enterrada en la nube de electrones más externos del átomo, por lo que participan menos en el enlace que los orbitales d de los elementos de transición.

La tabla I.2 recoge las configuraciones electrónicas tanto de los átomos neutros como de los iones mono, di, y trivalentes. La escasa diferencia de energía entre los orbitales $4f$ y $5d$ en los átomos neutros se manifiesta en la configuración electrónica del gadolinio, en el que el “efecto de intercambio” estabiliza la

configuración $4f^7 5d^1$ sobre la $4f^8$. Tampoco los orbitales $6s$ pueden estar muy lejos en energía, ya que en el ion Lu^+ la configuración electrónica es $4f^{14} 6s^2$ en lugar de $4f^{14} 5d^1 6s^1$.^[149- 151]

Tabla I.2. Configuraciones electrónicas de los átomos Ln^0 y los iones gaseosos Ln^{x+} en su estado fundamental.

N° atómico	Símbolo	Configuraciones electrónica(término espectroscópico) en el estado fundamental			
		Ln^0	Ln^+	Ln^{2+}	Ln^{3+}
57	La	$5d^1 6s^2 (^2D_{3/2})$	$5d^2 (^3F_2)$	$5d^1 (^2D_{3/2})$	$4f^0 (^1S_0)$
58	Ce	$4f^1 5d^1 6s^2 (^1G_4)$	$4f^1 5d^1 6s^1 (^2G_{7/2})$	$4f^2 (^3H_4)$	$4f^1 (^2F_{5/2})$
59	Pr	$4f^3 6s^2 (^4I_{9/2})$	$4f^3 6s^1 (^5I_4)$	$4f^3 (^4I_{9/2})$	$4f^2 (^3H_4)$
60	Nd	$4f^4 6s^2 (^5I_4)$	$4f^4 6s^1 (^6I_{7/2})$	$4f^4 (^5I_4)$	$4f^3 (^4I_{9/2})$
61	Pm	$4f^5 6s^2 (^6H_{5/2})$	$4f^5 6s^1 (^7H_2)$	$4f^5 (^6H_{5/2})$	$4f^4 (^5I_4)$
62	Sm	$4f^6 6s^2 (^7F_0)$	$4f^6 6s^1 (^8F_{1/2})$	$4f^6 (^7F_0)$	$4f^5 (^6H_{5/2})$
63	Eu	$4f^7 6s^2 (^8S_{7/2})$	$4f^7 6s^1 (^9S_4)$	$4f^7 (^8S_{7/2})$	$4f^6 (^7F_0)$
64	Gd	$4f^7 5d^1 6s^2 (^9D_2)$	$4f^7 5d^1 6s^1 (^{10}D_{5/2})$	$4f^7 5d^1 (^9D_2)$	$4f^7 (^8S_{7/2})$
65 ^a	Tb	$4f^9 6s^2 (^6H_{15/2})$	$4f^9 6s^1 (^7H_8)$	$4f^9 (^6H_{15/2})$	$4f^8 (^7F_6)$
66	Dy	$4f^{10} 6s^2 (^5I_8)$	$4f^{10} 6s^1 (^6I_{17/2})$	$4f^{10} (^5I_8)$	$4f^9 (^6H_{15/2})$
67	Ho	$4f^{11} 6s^2 (^4I_{15/2})$	$4f^{11} 6s^1 (^5I_8)$	$4f^{11} (^4I_{15/2})$	$4f^{10} (^5I_8)$
68	Er	$4f^{12} 6s^2 (^3H_6)$	$4f^{12} 6s^1 (^4H_{13/2})$	$4f^{12} (^3H_6)$	$4f^{11} (^4I_{15/2})$
69	Tm	$4f^{13} 6s^2 (^2F_{7/2})$	$4f^{13} 6s^1 (^3F_4)$	$4f^{13} (^2F_{7/2})$	$4f^{12} (^3H_6)$
70	Yb	$4f^{14} 6s^2 (^1S_0)$	$4f^{14} 6s^1 (^2S_{1/2})$	$4f^{14} (^1S_0)$	$4f^{13} (^2F_{7/2})$
71	Lu	$4f^{14} 5d^1 6s^2 (^2D_{3/2})$	$4f^{14} 6s^2 (^1S_0)$	$4f^{14} 6s^1 (^2S_{1/2})$	$4f^{14} (^1S_0)$

^a Las configuraciones electrónicas de Tb y Tb⁺ en el estado fundamental pueden ser $4f^8 5d^1 6s^2$ y $4f^8 5d^1 6s^1$, respectivamente.

I.2.2. Energías de Ionización y Estados de Oxidación

En esta serie de elementos el estado de oxidación +3 está favorecido con tal uniformidad que no tiene ningún precedente en otra serie de la tabla periódica.

Esta trivalencia está relacionada con la energía relativa de los orbitales electrónicos $4f$, $5d$ y $6s$ en el intervalo de $Z = 57$ a 71 , y quizás pueda atribuirse a la gran sensibilidad de los electrones $4f$ a la carga del *core* interno del átomo, de forma que cualquier aumento de la carga que sea superior a $+3$ determina que los electrones $4f$ sean retenidos tan firmemente que no puedan intervenir en las reacciones químicas.

La fig. I.22 muestra que la ionización de los átomos elementales para formar los iones gaseosos Ln^+ o Ln^{2+} requiere una energía prácticamente constante a lo largo de la serie. En contraste, las energías de ionización para los procesos $\text{Ln}^{2+} \rightarrow \text{Ln}^{3+}$ muestran importantes variaciones. Estos hechos se pueden comprender examinando las configuraciones electrónicas de los lantánidos de la tabla I.2: los iones Ln^+ y Ln^{2+} se forman por pérdida de los electrones del orbital $6s$ en todos los casos, pero para formar el ion Ln^{3+} , tanto el lantano, como el gadolinio y el lutecio pierden un electrón $5d$ en lugar de uno $4f$, lo que refleja la menor energía de los electrones de éste nivel respecto a los $6s$ y $5d$.

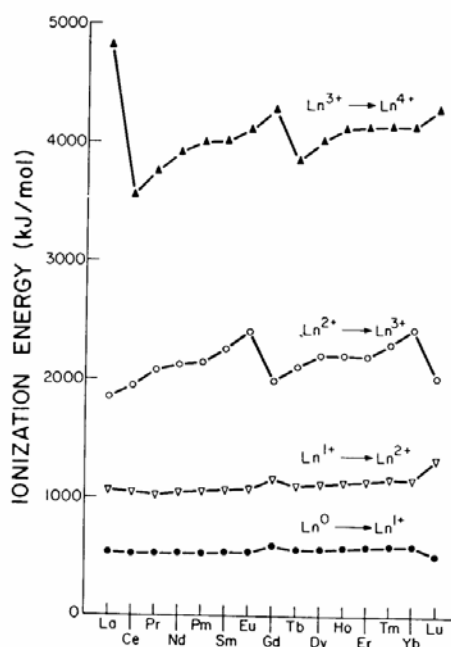


Figura. I.22. 1ª, 2ª y 3ª energía de ionización de los lantánidos. [152]

Por su parte, los valores, relativamente grandes, para los potenciales de ionización de: $\text{La}^{3+} \rightarrow \text{La}^{4+}$, $\text{Gd}^{3+} \rightarrow \text{Gd}^{4+}$ y $\text{Lu}^{3+} \rightarrow \text{Lu}^{4+}$ ponen en evidencia la tendencia a la *máxima multiplicidad* en los elementos de esta serie. Para el lantano, la energía requerida es bastante grande ya que se arranca un electrón de una capa completa [Xe]. Para el gadolinio, el electrón se arranca de un orbital semilleno f^7 ; mientras que la ionización del Lu^{3+} requiere la ruptura de la configuración f^{14} completa. El efecto estabilizante de las configuraciones f^0, f^7 y f^{14} se puede observar en la fig. I.22 donde las energías de ionización máximas pertenecen a las reacciones para Gd y Lu ($\text{Ln}^{3+} \rightarrow \text{Ln}^{4+}$) y para Eu e Yb ($\text{Ln}^{2+} \rightarrow \text{Ln}^{3+}$). Eu^{2+} e Yb^{2+} tienen configuraciones f^7 y f^{14} , respectivamente.

Como era de esperar, no existe una correlación exacta entre los estados de oxidación y las configuraciones electrónicas ya que existen otros factores que influyen en la adopción de un estado de oxidación determinado. Si tuviéramos en cuenta solamente los estados de oxidación, y dado que la configuración $6s^2$ es la característica electrónica más general entre los lantánidos, podría esperarse un estado de oxidación uniforme dipositivo. Además, aunque podría ser razonable esperar la pérdida de un electrón adicional $5d$, por analogía a lo que sucede en los elementos de transición del bloque d , esto sólo sería posible en unos casos concretos, como podemos ver en la tabla I.2. Por tanto, es necesaria la participación de los orbitales $4f$, y se puede demostrar que la conversión de un estado de oxidación en otro en disolución acuosa queda controlada por los valores de las energías de ionización y de las energías de hidratación. Los cálculos realizados sobre esta base, demuestran que, en disolución acuosa, todas las especies tetrapositivas (salvo el Ce^{4+}) y todos los estados dipositivos (excepto el Eu^{2+}) deben revertir al estado tripositivo. Esto nos lleva a la conclusión de que el estado tripositivo debe su estabilidad general a una combinación de las energías de hidratación e ionización más que a la posesión de una configuración electrónica determinada.^[153]

En conclusión, la estabilidad en disolución acuosa de un estado de oxidación determinado, refleja el balance entre la energía de ionización y la energía de hidratación de ese estado y, para los lantánidos, el estado trivalente es el más

estable en disolución acuosa. Aún así, el Eu^{2+} puede generarse cuantitativamente en medio acuoso por reducción (por ejemplo por tratamiento con amalgama de Zn o por vía electroquímica) y puede perdurar durante algún tiempo ya que su oxidación es relativamente lenta. El samario y el yterbio también pueden obtenerse como Sm^{2+} e Yb^{2+} en medio acuoso, si bien su oxidación es más rápida que en el caso del Eu^{2+} . La fuerza reductora relativa crece en sentido $\text{Eu}^{2+} \ll \text{Yb}^{2+} \ll \text{Sm}^{2+}$ como reflejan sus E^0 de -0,35, -1,05 y -1,55 V, respectivamente. Por su parte, el único lantánido tetravalente de interés en disolución acuosa es el Ce^{4+} ; en medio ácido, es un oxidante más fuerte que el cloro. Aún así, puede permanecer en disolución durante períodos bastante largos (de días a semanas). Los potenciales de reducción standard en disolución ácida y básica se indican en la tabla I.3.

Tabla I.3. Potenciales de reducción.^[152]

Elemento	En disolución ácida			En disolución básica	
	(III)-(0)	(III)-(II)	(IV)-(III)	(III)-(0)	(IV)-(II)
La	-2,37			-2,80	
Ce	-2,34		1,72	-2,78	-0,7
Pr	-2,35		3,2	-2,79	0,8
Nd	-2,32			-2,78	
Pm	-2,29			-2,76	
Sm	-2,30	-1,55		-2,80	
Eu	-1,99	-0,35		-2,51	
Gd	-2,29			-2,82	
Tb	-2,30		3,1	-2,82	2,3
Dy	-2,29			-2,80	
Ho	-2,33			-2,85	
Er	-2,32			-2,84	
Tm	-2,31			-2,83	
Yb	-2,22	-1,05		-2,74	
Lu	-2,30			-2,83	

I.2.3. Tamaño de los Átomos y de los Iones

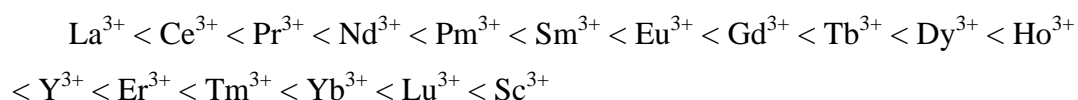
Los tamaños de los átomos e iones de la serie de los lantánidos quedan determinados tanto por la carga nuclear como por el grado de ocupación de las capas electrónicas. Se observa que al descender en el grupo, tanto entre los metales del grupo 3 (Sc, Y, La), como entre sus iones trivalentes correspondientes (Sc^{3+} , Y^{3+} , La^{3+}), se produce un aumento considerable de tamaño con el aumento de número atómico como consecuencia de que la adición de electrones a niveles de energía cada vez más altos, factor que sobrepasa a los efectos de contracción provocados por el aumento de la carga nuclear. Por otro lado, a lo largo del mismo periodo, al pasar del La-Lu o La^{3+} - Lu^{3+} se observa una disminución gradual de tamaño con el aumento del número atómico,^[154] comportamiento general derivado de un paulatino aumento de la carga nuclear efectiva sobre los electrones más externos (tabla I.4).

Tabla I.4. Tamaño (Å) de los iones tripositivos de los elementos del grupo 3 y lantánidos para los números de coordinación 6, 8 y 9.^[152]

Cati3n	Número de coordinaci3n		
	6	8	9
Sc^{3+}	0,745	0,870	--
Y^{3+}	0,90	1,019	1,075
La^{3+}	1,032	1,160	1,216
Ce^{3+}	1,01	1,143	1,196
Pr^{3+}	0,99	1,126	1,179
Nd^{3+}	0,983	1,109	1,163
Pm^{3+}	0,97	1,093	1,144
Sm^{3+}	0,958	1,079	1,132
Eu^{3+}	0,947	1,066	1,120
Gd^{3+}	0,938	1,053	1,107
Tb^{3+}	0,923	1,040	1,095
Dy^{3+}	0,912	1,027	1,083
Ho^{3+}	0,901	1,015	1,072
Er^{3+}	0,890	1,004	1,062
Tm^{3+}	0,880	0,994	1,052
Yb^{3+}	0,868	0,985	1,042
Lu^{3+}	0,861	0,977	1,032
Eu^{2+}	1,17	1,25	1,30
Yb^{2+}	1,02	1,14	--
Ce^{4+}	0,97	0,97	--

Tanto los átomos como los cationes derivados de los mismos tienen un tamaño intermedio: son relativamente grandes en comparación, por ejemplo, con el Fe (radio atómico 1,165 Å, radios iónicos Fe^{2+} 0,74 Å, Fe^{3+} 0,64 Å) o son más pequeños que el Ba (radio atómico 1,981, radio iónico Ba^{2+} 1,34 Å). Puede notarse la similitud con los de los cationes Na^+ y Ca^{2+} (1,002 y 1,000 Å, respectivamente). Estos últimos cationes también tienen una naturaleza fuertemente iónica en su enlace pero una densidad de carga más baja que los lantánidos, lo que permite usar los iones Ln^{+3} para reemplazarlos en complejos e, incluso, sustituir al Ca^{2+} en macromoléculas con actividad biológica.

De acuerdo con los valores de los radios iónicos, tanto la acidez como la dureza de Pearson, de los cationes trivalentes crece en el orden:



siendo más ácido y más duro que cualquiera de los iones tripositivos el pequeño ion Ce^{4+} , de mayor carga positiva. Las diferencias de dureza se reflejan en el comportamiento de los iones frente a la hidrólisis, en las solubilidades de las sales, en la descomposición térmica de las oxosales y en la formación de especies complejas.

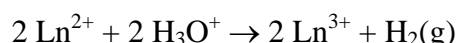
La contracción de los lantánidos puede relacionarse también con la disminución de la facilidad de oxidación de los metales, con el aumento del número atómico, que se refleja en los potenciales de reducción (tabla I.3), en la interacción catión-disolvente y en las energías de ionización (fig. I.22) anteriormente comentadas.

I.2.4. Química de los Lantánidos. Reactividad

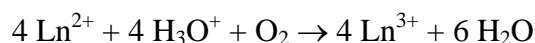
El estudio de la química de los lantánidos puede hacerse de forma conveniente en función de los distintos estados de oxidación que hemos

mencionado previamente. No vamos a hacer un estudio detallado de la química de estos elementos, pero sí mencionar algunas de sus características principales.

Estado de oxidación +2.- Como se ha indicado con anterioridad, las únicas especies que parecen existir en disolución acuosa y formar series de compuestos son el Sm^{2+} , Eu^{2+} e Yb^{2+} y se conocen haluros,^[155, 156] óxidos y calcogenuros.^[157 - 159] Tanto el ion Sm^{2+} como el ion Yb^{2+} se oxidan rápidamente en presencia del ion hidronio:



mientras que el Eu^{+2} lo hace muy lentamente.^[160] En presencia de oxígeno, todos los iones se oxidan rápidamente.



Se ha observado que en disolventes no acuosos, se produce una cierta estabilización con respecto a la oxidación (por ejemplo disueltos en alcoholes) y se logra una estabilización mayor cuando se forman compuestos sólidos, como por ejemplo, EuO en SrO , Ln^{2+} en vidrios de silicatos, LnF_2 en LnF_3 . Las otras especies dipositivas se conocen solamente en forma de haluros sólidos y todas se oxidan inmediatamente en contacto con el agua.

Estado de oxidación +3.- La química más importante en la serie de los lantánidos es la que deriva del estado de oxidación +3 en el que se encuentran formando compuestos con la mayor parte de las especies aniónicas conocidas.

En aquellos casos en que los aniones pueden descomponerse térmicamente (por ejemplo: OH^- , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, NO_3^- o ClO_4^-) los compuestos correspondientes se convierten en derivados básicos y, finalmente, en óxidos. Las sales hidratadas dan con frecuencia productos análogos como consecuencia de su hidrólisis a elevadas temperatura, mientras que los compuestos anhidros que contienen aniones térmicamente estables (como: O_2^- , F^- , Cl^- , Br^- , PO_4^{3-}) funden sin descomposición. Tanto sus puntos de fusión elevados, como las excelentes

conductividades eléctricas en estado fundido, indican que el enlace tiene un elevado carácter iónico.^[161 - 163]

Los valores de conductividad, índices de transporte y coeficientes de actividad, indican que las sales que contienen aniones débilmente básicos (por ejemplo, Cl^- , Br^- , I^- , NO_3^- , ClO_4^-) son electrolitos 3:1 en disolución acuosa. Tales disoluciones se utilizan frecuentemente como patrones para establecer el comportamiento electrolítico, ya que las disoluciones derivadas de otros cationes tripositivos (tales como Cr^{3+} , Fe^{3+} , Al^{3+} , In^{3+}) se comportan como si fueran electrolitos débiles, como consecuencia del incremento del carácter covalente, la solvatación y la formación de iones complejos. Los percloratos son extremadamente solubles en agua y sólo se obtienen anhidros por evaporación completa de las disoluciones obtenidas al disolver óxidos, carbonatos o hidróxidos en ácido perclórico. Los percloratos anhidros son altamente higroscópicos y rápidamente solubles en acetonitrilo y otros disolventes orgánicos polares.^[164] Por su parte, los nitratos cristalinos hidratados, comúnmente formulados como $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, se obtienen para todos los lantánidos por evaporación de disoluciones acuosas. Los nitratos anhidros se obtienen por reacción de los sesquióxidos con tetróxido de dinitrógeno líquido a 350 °C y bajo presión.^[165] En la bibliografía se pueden encontrar información y datos concretos sobre la química de éstas y otras sales.^[166, 167]

Algunas solubilidades de sales típicas en agua se indican en la tabla I.5. En general, los compuestos solubles en agua incluyen los cloruros, bromuros, yoduros, nitratos, acetatos, percloratos y bromatos y un conjunto de nitratos dobles. Entre los compuestos insolubles en agua se encuentran los fluoruros, hidróxidos, óxidos, carbonatos, cromatos, fosfatos y oxalatos.

Tabla I.5. Solubilidades en agua de algunas sales.

Cación	Solubilidad, g/100g de H ₂ O ^[168 - 171]		
	Ln ₂ (SO ₄)·8H ₂ O (20 °C)	Ln(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O (25 °C)	LnCl ₃ ·6H ₂ O (25 °C)
Y ³⁺	9,76	134,7	217,0
La ³⁺	--	151,5	--
Ce ³⁺	9,43	m s	--
Pr ³⁺	12,74	--	--
Nd ³⁺	7,00	152,9	243,0
Pm ³⁺	--	--	--
Sm ³⁺	2,67	m s	218,4
Eu ³⁺	2,56	m s	--
Gd ³⁺	2,89	m s	--
Tb ³⁺	3,56	s	--
Dy ³⁺	5,07	s (5H ₂ O)	--
Ho ³⁺	8,18	--	--
Er ³⁺	16,00	s (5H ₂ O)-	--
Tm ³⁺	--	--	--
Yb ³⁺	34,78	--	--
Lu ³⁺	47,27	--	--

m s, muy soluble; s, soluble.

En agua, los cationes Ln³⁺ se encuentran hidratados y el número de moléculas de agua asociadas con la primera esfera de coordinación del acuocación simple de estos iones ha sido objeto de un amplio debate. Las especies [Ln(H₂O)₉]³⁺ fueron estudiadas a finales de los años 30 en estado sólido en bromatos y etilsulfatos.^[172, 173] Los cálculos^[174] utilizando un modelo en el que al agua se le permite encontrar posiciones de mínima repulsión sobre una esfera muestra que la geometría de prisma trigonal con tres caras piramidadas es la más estable para [Ln(H₂O)₉]³⁺, aunque la geometría de antiprisma cuadrado con una cara piramidada presenta una estabilidad similar. E incluso, en otros modelos aparece que el antiprisma cuadrado es la estructura más adecuada para [Ln(H₂O)₈]³⁺. Hay un acuerdo general en considerar que, en la primera esfera de coordinación, los cationes de los lantánidos tienen un número de hidratación elevado en disolución acuosa. En general, los valores que se obtienen oscilan de 9 a 10 para los más pesados y de 7 a 9 para los más ligeros. Por su parte, los estudios termodinámicos de la hidratación de los iones lantánidos han llegado a estimar números de hidratación todavía más altos, de 12 a 15.^[175, 176] Estos valores

más grandes incluyen la hidratación más allá de la primera esfera de coordinación. Existen evidencias de que los cationes lantánidos ejercen un efecto de ordenamiento sobre un gran volumen de “hidratación” como muestra la estructura del Gd^{3+} en disolución acuosa.^[177]

Debemos indicar que los valores observados del número de hidratación están relacionados con la concentración de las disoluciones utilizadas, la naturaleza de los aniones presentes, de la actividad del disolvente, etc., los cationes lantánidos, al contrario de lo que ocurre con los de los metales de transición, no presentan un número de hidratación fijo de particular estabilidad.

Por encima de pH 6, los cationes Ln^{3+} sufren hidrólisis:



en la bibliografía^[178] se pueden encontrar las estimaciones de las constantes de formación y una discusión detallada.

Se ha encontrado también que en estado sólido los números de coordinación más habituales para los acuaiones en las estructuras cristalinas es de 9 y 8, siendo 9^[179] para los cationes más grandes y 8^[180] para los más pequeños (fig. I.23).

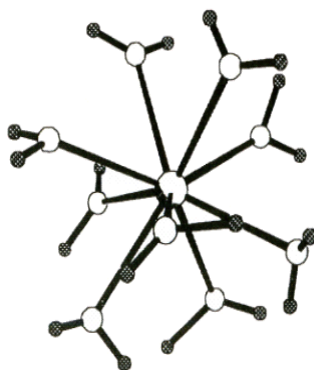


Figura I.23. Estructura del catión $[\text{La}(\text{H}_2\text{O})_9]^{3+}$

Estado de oxidación +4.- Aunque se han aislado algunos compuestos de Nd, Dy, Tb y Pr en estado de oxidación +4,^[181 - 186] tal y como se ha indicado anteriormente, el Ce^{4+} es el único catión tetravalente de la serie estable en disolución acuosa. El potencial de reducción formal del par Ce^{4+}/Ce^{3+} depende del anión presente y de la concentración del ácido.^[187 - 189] Las disoluciones de nitratos de Ce^{4+} , y más aún las de percloratos, son oxidantes poderosos y extensamente utilizados.^[190, 191] Este catión es marcadamente más ácido que los iones tripositivos de los lantánidos^[192] y presenta una evidente facilidad para la hidrólisis.

Química Organometálica y de la Coordinación.- A comienzos de la década de los 70 la química de estos compuestos organometálicos experimentó un fuerte impulso, primero con el descubrimiento de varias clases de compuestos con los lantánidos en su estado de oxidación más común, Ln^{3+} , y más tarde con la aparición de especies con los elementos en estado de oxidación 0, +1 y +2, constituyendo un campo científico relativamente amplio hoy en día. Revisiones recientes^[193] recogen variada y extensa información sobre la química organometálica de los lantánidos.

La química de coordinación de los lantánidos se comentará con más detalle en la sección I.3 de esta introducción.

I.2.5. Comportamiento Magnético de los Iones Ln^{3+}

Una propiedad característica de los cationes trivalentes de los lantánidos es su paramagnetismo; únicamente $La^{3+} (f^0)$, $Ce^{4+} (f^0)$, $Lu^{3+} (f^{14})$ e $Yb^{2+} (f^{14})$, al igual que el catión Y^{3+} , son diamagnéticos. El Eu^{+2} tiene un momento magnético muy próximo al del Gd^{3+} , reafirmando la configuración f^7 del Eu^{2+} .

En los elementos de transición $3d$, la contribución del momento angular orbital al momento magnético es prácticamente despreciable. Como resultado, en estos cationes de transición el momento de espín determina el paramagnetismo por sí sólo, y tiene un valor máximo en función del número de electrones desapareados en los orbitales $3d$. Sin embargo, el momento magnético de los lantánidos exhibe dos máximos, ninguno de los cuales está asociado con la configuración de máxima multiplicidad f^7 . Por tanto, los momentos magnéticos de los cationes lantánidos se calculan teniendo en cuenta tanto la contribución orbital como la de espín.

En la fig. I.24^[194] se representan los valores experimentales de los momentos magnéticos de los cationes Ln^{3+} . La línea continua dibujada en dicha gráfica se corresponde con los valores calculados.

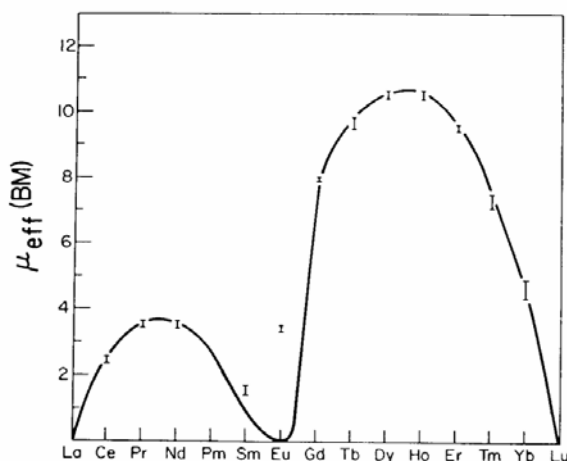


Figura I.24. Valores teóricos (línea continua) y experimentales (puntos I) de los momentos magnéticos, en MB, de los iones lantánidos trivalentes.

Puede comprobarse que los valores obtenidos experimentalmente concuerdan bastante bien con los calculados, excepto en el caso de Sm^{3+} y Eu^{3+} . Las desviaciones en ambos casos se pueden justificar teniendo en cuenta que, a temperatura ambiente, estos iones tienen un pequeño grado de población de las especies con los niveles electrónicos excitados más bajos (estados excitados en los que la separación entre los niveles multiplete no es mucho mayor que kT , de tal

manera que no todos los átomos estarán en su estado fundamental). La fig. I.25 muestra los niveles de energía de Sm^{3+} y de Eu^{3+} de acuerdo con Judd.^[195]

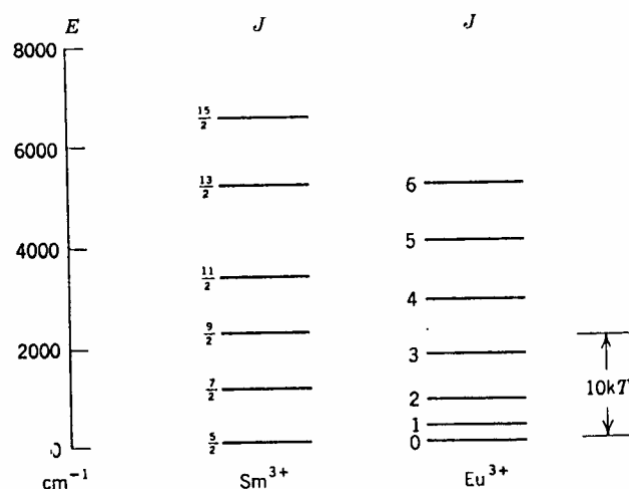


Figura 1.25. Niveles de energía de los iones Sm^{3+} y Eu^{3+} .

Para explicar los valores de susceptibilidad magnética para estos iones es importante incluir el término que considera las especies que se encuentran en niveles energéticos distintos del fundamental en las ecuaciones de cálculo, particularmente para el Eu^{3+} . Los valores obtenidos para μ_{eff} por Frank^[196] concuerdan bastante bien con los experimentales, para Sm^{3+} y Eu^{3+} , que presentan variaciones importantes en sus valores experimentales de susceptibilidad magnética respecto a la ley de Curie. La fig. 1.26 muestra una curva acorde con la ley de Curie para poder establecer una comparación.

Por su parte, los cationes Gd^{3+} , Tb^{3+} , Dy^{3+} , Ho^{3+} y Er^{3+} siguen la ley de Curie,^[197] mientras que, los cationes Ce^{3+} , Pr^{3+} , Nd^{3+} , Tm^{3+} e Yb^{3+} presentan desviaciones que a menudo pueden ser descritas por la ley de Curie-Weiss.^[198]

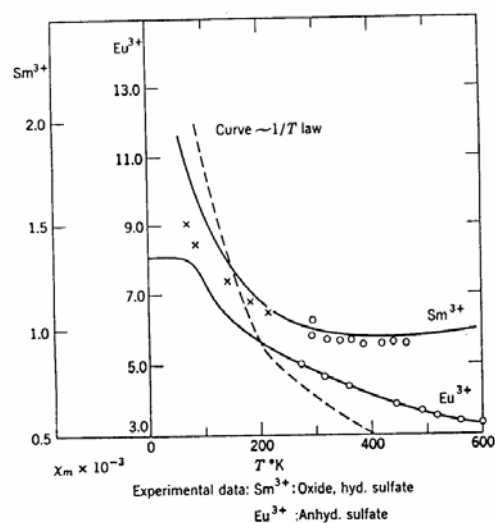


Figura I.26. Datos experimentales de la inversa de la susceptibilidad magnética frente a la T (K) para sulfatos hidratados y óxidos de Sm³⁺ y sulfatos anhidros de Eu³⁺.

I.2.6. Propiedades Ópticas

Este área ha sido objeto de numerosos estudios^[199 - 201] que se ocupan tanto de aspectos físicos como teóricos. En esta sección hemos considerado más acertado adoptar un enfoque químico y descriptivo.

El espectro electrónico de compuestos de lantánidos tripositivos puede considerarse como el derivado de los espectros de los iones gaseosos con una pequeña perturbación. Esta perturbación puede ser debida: **i)** a un efecto nefelauxético general debido a una tendencia del ligando o de la densidad electrónica 5s, 5p dentro del ion lantánido, **ii)** a expandir ligeramente la capa 4f y reducir las interacciones 4f-4f; y/o **iii)** a un efecto de desdoblamiento del campo cristalino que hace perder la degeneración de los niveles del ion libre.

Se han dedicado esfuerzos considerables a predecir los niveles de energía de las configuraciones f^n . La energía total de un sistema, consistente en un núcleo rodeado de N electrones puede representarse por el Hamiltoniano de la ecuación,

donde H_0 es la energía cinética y el término de interacción nuclear, H_E el término de repulsión electrónica y H_{SO} es el término de interacción spin-orbital.

$$H = H_0 + H_E + H_{SO}$$

Los cálculos utilizando el modelo de Hartree-Fock, el cual incluye solamente la interacción electrostática en términos de las integrales de Slater F_0 , F_2 , F_4 y F_6 y la interacción spin-orbital ξ , dan como resultado diferencias importantes entre los niveles observados experimentalmente y los valores calculados^[202] las cuales pueden ser de más de 500 cm^{-1} para el ion $f^2 \text{ Pr}^{3+}$. Sin embargo, la inclusión de los términos de interacción de configuración, entre dos y tres partículas, mejora considerablemente las correlaciones.^[203, 204] En esta camino, un ion tal como el Nd^{3+} puede ser descrito en términos de 18 parámetros (incluyendo los parámetros de campo cristalino) lo cual reprodujo 101 de los niveles de energía observados para Nd^{3+} en NdCl_3 .^[205, 206]

Por supuesto, para los lantánidos, y también para los actínidos, el efecto del campo cristalino puede tratarse normalmente como una perturbación de los niveles no desdoblados $^{2s+1}L_J$. Los niveles se desdoblan en $2J+1$ componentes en un campo cristalino de simetría C_1 , o en menos componentes en simetrías más altas, dependiendo de la degeneración de la representación del vector J en el grupo puntual del campo cristalino. Algunos valores típicos de parámetros de campo cristalino $Bg(k)$ son de $200\text{-}2000 \text{ cm}^{-1}$. Debido al pequeño efecto de los ligandos sobre los niveles $4f$, las transiciones $4f \rightarrow 4f$ de los complejos de los lantánidos tienden a dar en sus espectros bandas estrechas, que son también débiles debido a que las transiciones son prohibidas por Laporte. La intensidad de las transiciones han sido objeto de muchos estudios y se cuantifican generalmente por la teoría de Judd-Ofelt.^[207, 208] En complejos de baja simetría, se pueden obtener amplificaciones grandes de las transiciones $4f \rightarrow 4f$. La intensidad de las bandas prohibidas $f \rightarrow f$ se incrementa en sistemas no centrosimétricos por la mezcla de un cierto carácter d en los orbitales f .^[209]

Esto ha tenido una importante y reciente repercusión en los estudios de fluorescencia, fosforescencia y de otros espectros de emisión.

Weissman^[210] fue el primero que observó que la excitación directa de moléculas orgánicas en ciertos complejos de lantánidos tenía como resultados las características fluorescentes de las transiciones internas $4f$ del metal-ion. Algo más tarde se descubrió que tales sistemas disponían de potencial actividad láser^[211 - 219] lo que generó una importante actividad investigadora sobre las propiedades fluorescentes en estos complejos. Los espectros de fluorescencia facilitan información relativa a los números de coordinación, naturaleza del enlace y simetría de los complejos con lantánidos.

Los dos iones más estudiados han sido el Tb^{3+} y, especialmente, Eu^{3+} . Los esquemas de niveles de energía de ambos iones se muestran en la fig. I.27. En ambos iones existe un gran salto de energía entre los niveles 7F y 5D que corresponde con la emisión en las regiones del rojo y del verde respectivamente, del espectro visible. El principal estado de emisión, en cada caso, es el componente más bajo de los estados excitados múltiples, dado que los estados de más alta energía descienden rápidamente por un proceso de cascada a 5D_0 o 5D_4 , respectivamente. En el caso del Eu^{3+} , se puede observar que de las emisiones correspondientes a ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_{0, 1, 2, 3}$ la más fuerte es la ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ o 7F_2 . Emisión interesante en dos aspectos:

- En primer lugar, para Eu^{3+} puede determinarse el desdoblamiento de campo cristalino de los niveles 7F_1 y 7F_2 y describir la simetría del complejo si esta es desconocida.^[220, 221] Los valores de J tanto para el estado excitado como para el fundamental de Tb^{3+} son también grandes, y las transiciones del multiplete desdoblado son difíciles de asignar. La mayoría de estas transiciones pueden llegar a observarse en los espectros de absorción pero son demasiado débiles para ser estudiadas.
- En segundo lugar, los espectros de emisión de una especie compleja particular son característicos de esa especie y pueden utilizarse para identificar las especies presentes. Particularmente, esto es así si se miden

los tiempos de vida media de los estados excitados, puesto que estos varían drásticamente dependiendo del número de grupos OH coordinados a los iones Eu^{3+} o Tb^{3+} . Esto viene provocado por la excitación múltiple de los modos de vibración de los grupos OH que origina una ruta alternativa de relajación. Las medidas de tiempos de vida media pueden utilizarse para determinar el número de moléculas de agua coordinadas.^[222]

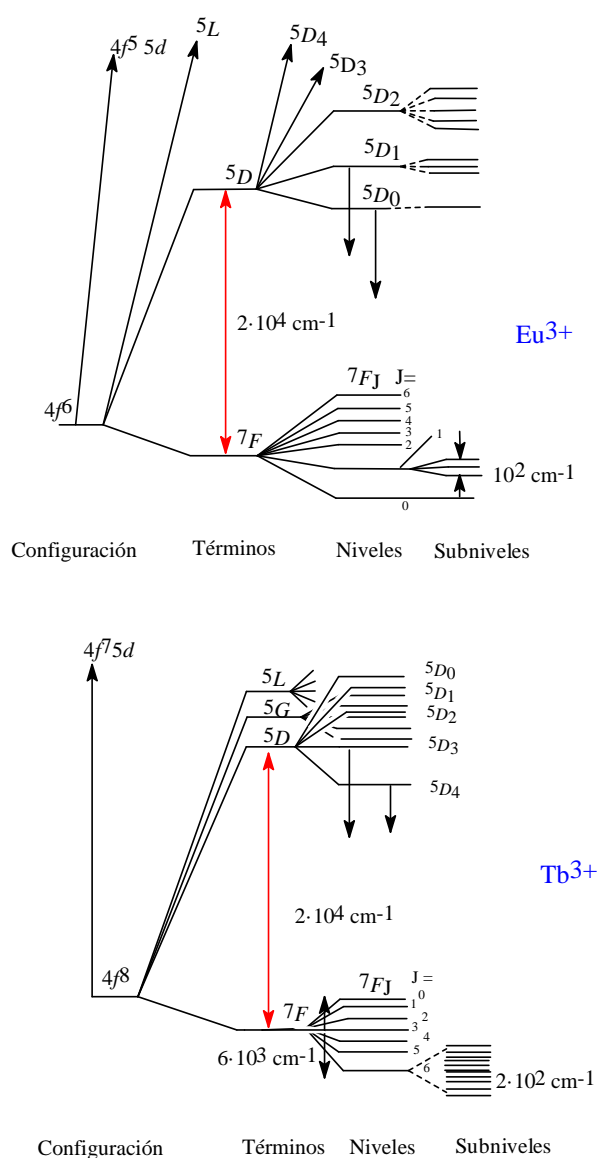


Figura I.27. Esquema de los niveles de energía para el Eu^{3+} y el Tb^{3+} .

La excitación de los iones Eu^{3+} y Tb^{3+} se ha realizado tradicionalmente de forma indirecta por excitación UV de banda ancha de un ligando orgánico conjugado, la cual es seguida por transferencias intramoleculares de energía al sistema f del ion metálico y, posteriormente, por emisiones $f \rightarrow f$.^[223] Sin embargo, más recientemente, con el descubrimiento de los láseres de colores, se ha empezado a llevar a cabo la excitación directa sobre el metal. Modificando la frecuencia, se puede obtener un espectro de excitación cuyos valores de energía son independientes de la resolución del monocromador y no están sujetos a interferencias.

Los espectros de emisión se han utilizado en estudios relativos tanto del número de hidratación (para medidas de tiempo de vida media) como de la presencia en la primera esfera de coordinación de aniones (mediante la observación de frecuencias características como por ejemplo para la transición ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ para las diferentes especies posibles).^[224] La reducción del tiempo de vida media es proporcional al número de moléculas de agua complejadas.^[222, 225]

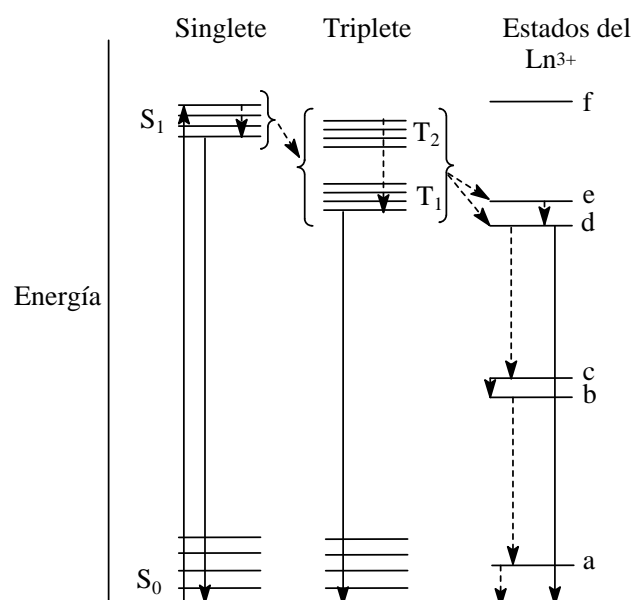


Figura I.28. Esquema del diagrama de niveles de energía mostrando los pasos para la relajación de un ligando en un estado excitado. Transiciones radiativas \rightarrow ; transiciones no radiativas $\text{----}\rightarrow$

Aunque se han propuesto varios mecanismos para explicar la fluorescencia metal-ligando,^[226 - 231] el de Whan y Crosby^[232] parece ser el más razonable: la excitación directa del ligando ($S \rightarrow S_0$) está permitida por un cruce intersistema no radiativo, formando un ligando triplete (T_1, T_2); el ligando triplete puede emitir fosforescencia ($T_1 \rightarrow S_0$) o perder energía por una transferencia no radiativa al ion lantánido. Cuando ocurre este último proceso, el ion lantánido excitado puede perder su energía, bien por un proceso radiativo (fluorescencia), o por una serie de procesos no radiativos como el descrito en la fig. I.28.

Consistentemente con el mecanismo planteado, Whan y Crosby han clasificado los complejos de los iones lantánidos dentro de tres categorías^[232] basadas en sus propiedades fluorescentes:

La primera categoría incluye los complejos de La(III), Gd(III) y Lu(III), los cuales no exhiben fluorescencia metal-ion. Las transiciones internas $4f$ no son posibles para los iones La(III)(f^0) y Lu(III) (f^{14}). Los estados excitados más bajos del Gd tienden a estar por encima de los niveles de energía triplete de los ligandos investigados, imposibilitando la transferencia de energía del ligando al metal y la consiguiente fluorescencia del ion metálico.

La segunda categoría incluye complejos de Sm(III), Eu(III), Tb(III) y Dy(III) los cuales exhiben fuerte fluorescencia. Cada uno de estos iones tiene un estado excitado el cual tiende a acercarse en energía al nivel de energía triplete de los ligandos estudiados.

La tercera categoría incluye complejos de Pr(III), Nd(III), Ho(III), Er(III), Tm(III) e Yb(III), los cuales exhiben fluorescencia débil. Cada uno de estos iones metálicos posee varios niveles de energía poco espaciados, y así se incrementa la posibilidad de transiciones no radiativas como

consecuencia de la necesidad de disipar una pequeña cantidad de energía.

Los pequeños desdoblamientos que caracterizan ciertas líneas de emisión de los lantánidos son útiles para establecer, por medio de la teoría de grupos, la simetría local del ion metálico en el complejo. Se estudian preferentemente los quelatos de Eu(III), dado que los valores bajos de J de las líneas de emisión más fuertes (${}^5D_J \rightarrow {}^7F_J$, $J = 0, 1$; $J' = 0, 1, 2$) dan lugar a un número mayor de niveles de energía poco espaciados que en el caso de la mayoría de los otros iones lantánidos. Las transiciones de los estados 5D_0 son particularmente provechosas para interpretar las posiciones de simetría, dado que el estado que emite ($J = 0$) no puede ser desdoblado por el campo de los ligandos. De esta manera las transiciones desde 5D_0 hasta los distintos estados F_J están generalmente bien definidas, y las transiciones a un estado J múltiple, a menudo, se resuelven bien.

La eficiencia de la transferencia de energía depende de la longitud del enlace metal-nitrógeno. Así, Sinha^[233] observó una intensificación global de la intensidad de la fluorescencia en el complejo de Eu, $\text{Eu}(\text{dimp})_2\text{Cl}_3$, derivada de quelato dipiridilo metil sustituido, 4,4'-dimetil-2,2'-dipiridilo (dimp). Esta observación se puede explicar por una transferencia de energía más eficaz, resultante de un decrecimiento de la longitud del enlace metal-nitrógeno debido al incremento de la densidad electrónica en las posiciones dadoras del ligando metilsustituido. Análogamente han sido observadas por Filipescu y col.^[234] en la sustitución de grupos donantes de electrones en la corona aromática del grupo dibencilmetileno en $\text{Eu}(\text{dbm})_3^{3+}$, y el efecto opuesto (decrecimiento de la fluorescencia) cuando los grupos sustituyentes son grupos aceptores de electrones.

En la práctica, las transiciones hipersensibles se utilizan a menudo para calcular las constantes de estabilidad en disoluciones acuosas.^[235]

I.3. QUIMICA DE LA COORDINACION DE LANTANIDOS

En la primera mitad de este siglo la química de la coordinación de los lantánidos era una mera anécdota, pero hoy en día se conoce una química tan rica como la de cualquier otro elemento. Desde los años sesenta, y tras el desarrollo de técnicas de síntesis en disolventes no acuosos, se han preparado una gran variedad de complejos.

Como ya hemos comentado, los cationes Ln^{3+} se comportan como ácidos duros típicos y muestran su preferencia por bases duras tales como el flúor o el oxígeno. La interacción con dadores más blandos se puede producir siempre que se empleen disolventes orgánicos de bajo poder de solvatación; en disoluciones acuosas, las bases blandas raramente pueden competir con el agua, a no ser que ciertos factores lo permitan: un ejemplo lo tenemos en la complejación del aminopolicarboxilato, en la que la coordinación Ln-carboxilato produce la suficiente deshidratación del catión lantánido como para que el nitrógeno del grupo amino pueda interactuar con él sin tener que desplazar moléculas de agua de hidratación.

Números de coordinación más habituales:

Los lantánidos no tienen ni el número de coordinación ni la geometría tan restringida como los complejos de los metales de transición en los cuales el requerimiento de solapamiento orbital que constituye el enlace determina tanto la geometría como el número de coordinación. La naturaleza fuertemente iónica del enlace en los complejos sólidos de los lantánidos da como resultado unas geometrías de coordinación que reflejan el balance de las demandas electrostática y estérica, en disolución, además, es preciso considerar el efecto de la solvatación.

Del estudio de diferentes compuestos sólidos, se sigue que el número de coordinación de los cationes Ln^{3+} tiene valores que oscilan entre 3 y 12.^[236] En la

tabla I.6 se recogen algunos ejemplos de compuestos con diferentes números de coordinación y las estereoquímicas que muestran. Números de coordinación inferiores a 6 sólo se encuentran en compuestos con ligandos muy voluminosos. Incluso ese número, muy frecuente en los complejos de los metales de la serie *d*, es poco habitual en los complejos de los cationes Ln^{3+} , siendo mucho más característicos el 7, 8 y 9. Números de coordinación superiores requieren aniones quelatantes del tipo nitrato o sulfato y se limitan a compuestos de los lantánidos más ligeros, esto es, los de mayor tamaño.

Tabla I.6. Números de coordinación y estereoquímicas^[167] en complejos de Ln^{3+} (a)

Número de coordinación	Estereoquímica	Ejemplos
3	Piramidal	$[\text{Ln}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_3]$ (Ln = Nd, Eu, Yb)
4	Tetraédrica Tetraédrica distorsionada	$[\text{Lu}(2,6\text{-dimetilfenilo})_4]^-$ $[\text{Ln}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_3(\text{OPPh}_3)]$ (Ln = Eu, Lu)
6	Octaédrica	$[\text{LnX}_6]^{3-}$ (x = Cl, Br); LnCl_3 (Ln = Dy-Lu)
7	Prismática trigonal piramidada en una cara Octaédrica piramidada en una cara	$[\text{Dy}(\text{dpm})_3(\text{H}_2\text{O})]^{(b)}$ $[\text{Ho}\{\text{PhC}(\text{O})\text{CH}=\text{C}(\text{O})\text{Ph}\}_3(\text{H}_2\text{O})]$
8	Dodecaédrica Antiprismática cuadrada Prismática trigonal piramidada en dos caras	$[\text{Ho}(\text{tropolonato})_4]^-$ $[\text{Eu}(\text{acac})_3\text{phen}]$ LnF_3 (Ln = Sm-Lu)
9	Prismática trigonal piramidada en tres caras Antiprismática cuadrada piramidada en una cara	$\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_9]^{3+}$, $[\text{Eu}(\text{terpy})_3]^{3+}$ $[\text{Pr}(\text{terpy})\text{Cl}_3(\text{H}_2\text{O})_5] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
10	Dodecaédrica piramidada en dos caras Irregular	$[\text{Ln}(\text{NO}_3)_5]^{2-}$ (Ln = Ce, Eu) $[\text{Gd}(\text{NO}_3)_3(\text{DPAE})]^{(c)}$
12	Icosaédrica	$[\text{Ce}(\text{NO}_3)_6]^{3-(d)}$

(a) Ln = lantánidos, excepto el Pm.

(b) dpm = dipivaloilmetano $\text{CH}_3\text{C}-\text{CO}-\text{CH}=\text{CO}-\text{CCH}_3$

(c) DPAAE = 1,2-di(piridin-2-aldimino)etano

(d) La estructura puede visualizarse como octaédrica si cada NO_3^- se considera como un posición de coordinación sencilla

En las disoluciones no acuosas, los números de coordinación 8 y 9 son los más habituales. Por ejemplo, para $\text{Eu}(\text{ClO}_4)_3$, en disolución de acetonitrilo, el número de coordinación encontrado es nueve,^[237] mientras que en DMF el resultado obtenido es de ocho.^[238]

I.3.1. Complejos con Ligandos Acíclicos

Se incluye una breve revisión en función de la naturaleza de los átomos dadores que contienen los ligandos:

i) *Ligandos con átomos de oxígeno como dadores.* Se conocen una gran variedad de complejos con β -dicetonatos,^[239, 240] muchos de ellos se han estudiado por los desplazamientos de las señales en el RMN que producen los iones paramagnéticos,^[241] con ligandos que contienen como grupos dadores óxidos de aminas,^[242 - 245] alcóxidos^[246, 247] y aniones carboxilatos.^[248 - 250] En estos últimos se forman puentes $\text{M}-(\text{oxalato})-\text{M}$, donde cada ion forma coronas de cinco miembros con dos iones lantánidos.

ii) *Ligandos con átomos de nitrógeno como dadores.* Estos ligandos, no fueron investigados hasta 1962, cuando se demostró la existencia del complejo de $[\text{Ho}(\text{phen})_2]^{3+}$ en disolución.^[251] Un poco más tarde se aislaron varios complejos con 2,2'-bipiridilo y 1,10-fenantrolina de disoluciones etanólicas.^[252] Estos complejos se ha estudiado por fluorescencia en estado sólido lo que ha permitido estudiar su simetría,^[253] también se han medido su susceptibilidad magnética^[254] y se ha comparado con valores calculados,^[255] obteniendo una buena correlación; algunos de ellos son solubles en disolventes orgánicos y han permitido la caracterización de sus estructuras en disolución estudiando los desplazamientos en el RMN que producen los iones paramagnéticos.^[256] También se han preparado otros muchos quelatos de $\text{Ln}(\text{III})$, como por ejemplo, con N, N'-etilen-bis-(2-aminobenzimidazoles) (EBAB),^[257] bis-piridilmetanato,^[258] etc.

iii) Ligandos mixtos con átomos de oxígeno y nitrógeno como dadores. En este grupo de compuestos podemos destacar los complejos de AEDT y sus derivados.^[259, 260] Otros complejos con ligandos que contienen como átomos dadores al nitrógeno y al oxígeno se forman con los tris(dipicolinatos). Estos son compuestos bastante importantes, ya que son muy estables y solubles en agua; en general tienen número de coordinación nueve y simetría D_3 . Así tenemos los complejos $\text{Na}_3[\text{Nd}(\text{dipic})_3] \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ (Ce-Dy son isoestructurales),^[261] $\text{Na}_3[\text{Yb}(\text{dipic})_3] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ (Ho-Tm son isoestructurales),^[262] $\text{Na}_3[\text{Yb}(\text{dipic})_3] \cdot \text{NaClO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (Ho-Lu son isoestructurales)^[263] y $\text{Na}_3[\text{Yb}(\text{dipic})_3] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$.^[264] También se han preparado complejos con el ligando acetilhidrazina (ah), NH_2NHCOMe , $[\text{Er}(\text{ah})_4(\text{H}_2\text{O})](\text{NO}_3)_3$ y dos complejos isoestructurales $[\text{Er}(\text{ah})_3(\text{H}_2\text{O})_3]\text{Cl}_3$, donde $M = \text{Ho}$ o Dy .^[265] Un complejo estructuralmente muy interesante es el formado por el ligando 2,6-diacetilpiridin-bis-(semicarbazona) (dapsc). Este ligando reacciona con $\text{Ce}(\text{ClO}_4)_3$ en disolución etanólica y se aislaron cristales de fórmula $[\text{Ce}(\text{dapsc})_2](\text{ClO}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ en el cual los ligandos actúan como pentadentados y se disponen esencialmente en dos planos perpendiculares, aunque cada ligando está ligeramente plegado.^[266]

Más recientemente se han estudiado otros complejos con átomos dadores de nitrógeno y oxígeno con grupos alcohol.^[267] También se conocen amidas,^[268] amidoamino complejos,^[269] etc.

Ligandos acíclicos base de Schiff del tipo podando, que contienen varias posiciones de coordinación con átomos dadores de N y O, también son capaces de complejar a los iones de la serie de los lantánidos.^[270, 271]

iv) Ligandos con átomos de azufre y otros calcogenuros como dadores. El azufre es un dador blando y sólo en circunstancias muy favorables (cuando el azufre forme parte de un sistema bidentado o polidentado, y preferiblemente lleve asociada una carga negativa) se puede producir su coordinación a los lantánidos. Como ejemplos de este tipo de complejos podemos citar: $[\text{M}(\text{S}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_2)_3]$ o $\text{M}'[\text{M}(\text{S}_2\text{PR}_2)_4]$ ($\text{M}' = \text{Na}$, Ph_4As o Ph_4P ; $\text{M} = \text{La-Lu}$ o Y),^[272] los complejos con ditiofosfinatos $[\text{PPh}_4][\text{Pr}(\text{S}_2\text{PMe}_2)_4]$,^[272b] o complejos con ditiocarbamatos de los

que se conocen los compuestos $[M(Et_2NCS_2)_3]$ y $[NEt_4][M(Et_2NCS_2)_4]$ ^[273] y las series $Na[M(Et_2NCS_2)_4]$, donde $M = La-Yb$.^[274] Los grupos $tBuS^-$ actúan como ligandos puente en complejos del tipo $[Gd_2(\mu-SBu)_2\{N(SiMe_3)_2\}_4]$.^[275]

Con ligandos que contienen otros calcogenuros como átomos dadores se conocen algunos ejemplos como los complejos de $Ln(SePh)_3$ y $Ln_4(SePh)_6$.^[276]

v) *Ligandos con átomos de fósforo como dadores.* Se conocen complejos del tipo $Nd(P(SiMe_3)_2)_3(THF)_2$ ^[277] y otros con La con el ligando bis-*o*-metilfenilfosfuro.^[278]

I.3.2. Complejos con Macrociclos

Entre la publicación por C. J. Pedersen de sus complejos de éteres corona con iones metálicos de los grupos I y II y la extensión de esta química a los iones de los lantánidos, transcurrió un largo periodo de tiempo. Uno de los factores que motivó este retraso pudo ser la elevada energía de hidratación de los iones lantánidos tripositivos que, de hecho, tienden a disociarse en la mayoría de complejos con éteres corona en disolución acuosa. Sin embargo, el uso de disolventes no acuosos, permitió la preparación de estos interesantes complejos.

I.3.2.a. Complejos Mononucleares

Algunos de los éteres corona utilizados como ligandos se muestran en la fig. I.29.

Se han obtenido complejos de lantánidos con el ligando benzo-15-corona-5 y sus derivados sustituidos de fórmula $M(NO_3)_3(\text{benzo-15-corona-5})$ y $M(NCS)_3(\text{benzo-15-corona-5})$, donde $M = La-Lu$,^[279, 280] Otros ejemplos más recientes son con el 15-corona-5 que forma complejos del tipo $[MCl_3(15\text{-corona-5})]$

(M = La, Ce) y $[\text{Er}(\text{H}_2\text{O})_8]\text{Cl}_3 \cdot 15\text{-corona-5}$ ^[281] y también con el ligando más pequeño 12-corona-4.^[282] Con ligandos más grandes como el 18-corona-6 se forman complejos como $[\text{La}(\text{NO}_3)_3(18\text{-corona-6})]$ donde el ion lantánido tiene el radio iónico más grande posible y los nitratos actúan como bidentados dado que en este caso las demandas estéricas no son importantes y el número de coordinación llega a ser 12.^[283] Sin embargo, con el ion Nd^{3+} que es más pequeño, forma un complejo análogo con número de coordinación 12,^[284, 285] pero también forma complejos como $[\text{Nd}(\text{NO}_3)_2(18\text{-corona-6})]_3[\text{Nd}(\text{NO}_3)_6]$ donde el catión complejo tiene coordinación 10,^[286] y en presencia de cloruros el Gd forma complejos de fórmula $[\text{GdCl}_2(\text{EtOH})(18\text{-corona-6})]$.^[287]

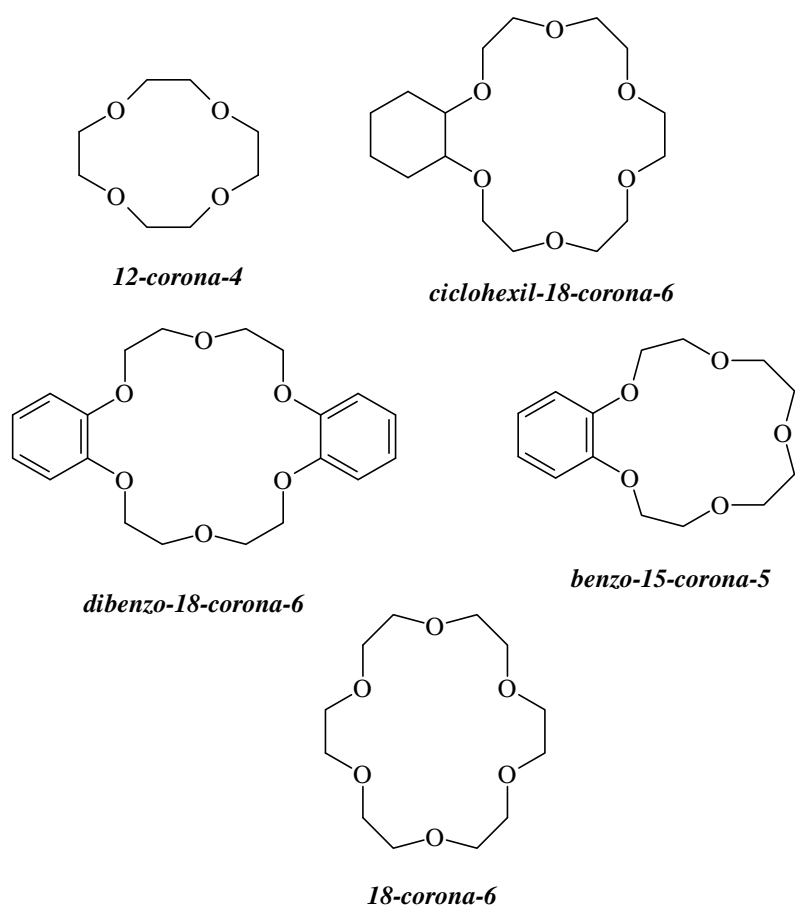


Figura I.29. Macrocielos éteres corona.

La condensación de *p*-fenoles sustituidos con formaldehído forma oligómeros cíclicos del tipo de los calixarenos, que bajo condiciones cuidadosamente controladas, forma el complejo 1:1 con Eu^{3+} . El calixareno enlaza de forma bidentada y da el complejo de fórmula $[\text{Eu}(38\text{-}2\text{H})(\text{DMF})_5] \cdot 4\text{DMF}$ (fig. I.39).^[288]

Los lantánidos forman complejos con poliazamacrociclos, como por ejemplo con el DOTA, el cyclam y anillos más grandes de hasta seis átomos de nitrógeno.^[289, 290, 291] Los complejos con DOTA son los de mayor interés desde el punto de vista de su aplicación, por ejemplo el $[\text{Gd}(\text{DOTA})]^-$, que se utilizan como agentes de contraste en RMN-I (ver la sección I.4.1.b), o complejos del tipo $\text{Na}[\text{Eu}(\text{DOTA})(\text{H}_2\text{O})]$,^[292] y también con Na y La como centros metálicos.^[293]

Otros complejos interesantes son los que forman estos iones con dos tipos de ligandos mucho más rígidos y que contienen cuatro átomos de nitrógeno actuando como dadores, las porfirinas^[294] y las ftalocianinas.^[295] Existe una gran variedad de complejos con ligandos azaoxa-macrocíclicos.^[296 - 298]

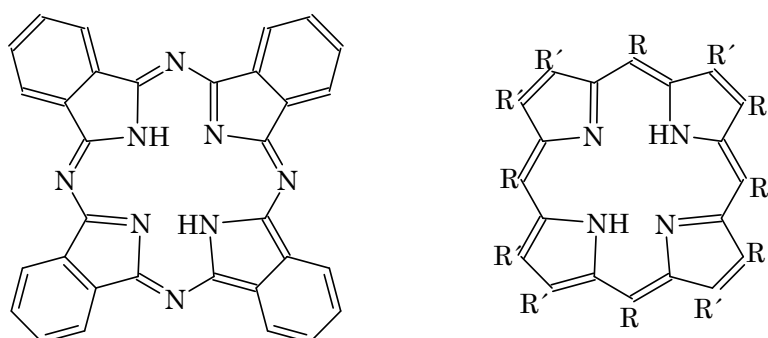


Figura I.30. Estructura general de las ftalocianinas (izda.) y de las porfirinas (dcha.).

Los iones lantánidos forman, también, complejos con ligandos con átomos dadores de azufre, aunque, de lejos, muchos menos que con los anteriores macrociclos debido a las características químicas de los átomos implicados en la interacción metal-ligando. Por supuesto, es muy interesante comprobar como el

cambio de entropía favorable que se produce con la complejación, es suficiente, para forzar al azufre a la coordinación.^[299] Así, el ligando ditia-18-corona-6, fig. I.31, forma complejos del tipo $M(\text{ClO}_4)_3(\text{ditia-18-corona-6})(\text{H}_2\text{O})_x(\text{MeCN})_y$, donde $M = \text{La-Eu, Ho o Yb}$; $x = 0 \text{ o } 1$; $y = 0, 1, 5 \text{ o } 2$ ^[299] cuando se emplea acetonitrilo como disolvente.

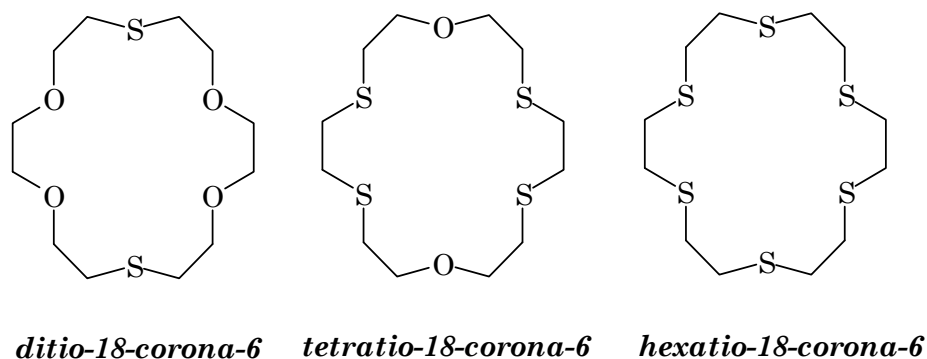


Figura I.31. Coronandos con átomos dadores de azufre.

Comentaremos aquellos que por sus características estructurales están relacionados con los que hemos preparado y estudiado en esta Tesis. Nos centraremos, preferentemente, en los complejos macrocíclicos del tipo base de Schiff con unidades derivadas de la piridina y del 2,6-diformilfenol.

A) *Complejos de lantánidos con macrociclos derivados de la piridina que contienen espaciadores alifáticos.* Se han preparado nitratos, percloratos y acetatos^[300] con el ligando (1) de la fig. I.32 del tipo $\text{Ln}(1)(\text{NO}_3)_3$ ($\text{Ln} = \text{La o Ce}$), y $\text{Ln}(1)(\text{ClO}_4)_2(\text{OH}) \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Ho, Er e Yb}$) confirmandose por cristalografía la estructura $[\text{La}(1)](\text{NO}_3)_3$.^[301] También se han preparado complejos parecidos de la condensación de 2,6-diformilpiridina con 1,2-diaminoetano.^[302]

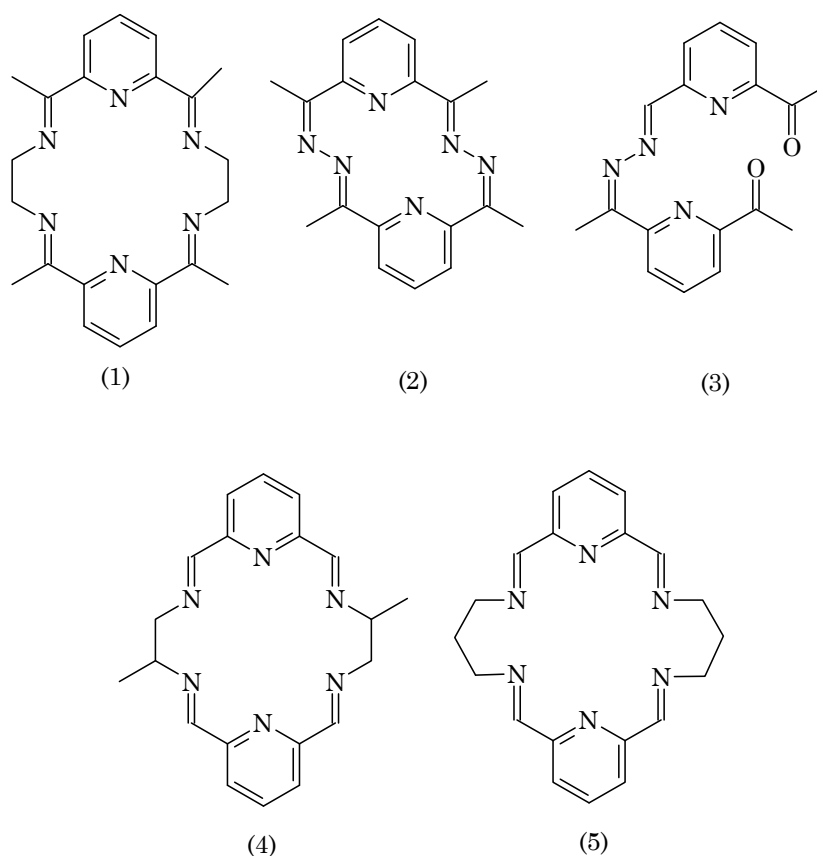


Figura I.32. Ligandos derivados de la piridina con espaciadores alifáticos.

Cuando se hace reaccionar 2,6-diacetilpiridina con hidracina en presencia de los iones lantánidos puede dar lugar a dos tipos de productos diferentes, los más pequeños (Tb^{3+} , Dy^{3+} , Ho^{3+} , Er^{3+} , Tm^{3+} , Yb^{3+} y Lu^{3+}) forman complejos con el ligando más pequeño (2) en la fig. I.32 de fórmula $[\text{Ln}(2)(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Los cationes más grandes (La^{3+} y Ce^{3+}) forman complejos con el ligando acíclico (3), observándose como el tamaño del catión influye en la reacción de condensación y ciclación.^[303] La estructura cristalina del complejo $[\text{Sm}(2)(\text{OH})(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{NO}_3 \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$ muestra como los nitratos actúan como bidentados.^[304]

Asimismo, las estructuras cristalinas de los complejos de $[\text{La}(1)](\text{NO}_3)_3$,^[301]
 $[\text{Ce}(1)(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})](\text{NO}_3) \cdot \text{H}_2\text{O}$,^[305]
 $\{[\text{Nd}(1)(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})_2]\}(\text{NO}_3)(\text{ClO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$,^[305]
 $[\text{Lu}(1)(\text{CH}_3\text{COO})(\text{H}_2\text{O})(\text{OH})(\text{ClO}_4) \cdot \text{CH}_3\text{OH}$,^[306] y

$[\text{Sm}(2)(\text{OH})(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})]\text{NO}_3 \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$ ^[304] muestran una disminución del número de coordinación de los iones lantánidos al pasar del La al Lu: La = 12, Ce = 11, Nd = 10, Sm = 10 y Lu = 9.

La interacción del complejo paramagnético $[\text{Eu}(1)(\text{CH}_3\text{COO})_2]\text{Cl} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ con una serie de compuestos orgánicos como alcoholes, fenoles, cetonas y ácidos carboxílicos y sus aniones han sido estudiados por L. De Cola y col.^[307] para evaluar su conducta como agentes de desplazamiento de RMN e identificar los ligandos exocíclicos que pueden intensificar sus propiedades luminiscentes.

Las tetraiminas bases de Schiff (4) y (5), derivadas de la condensación de 2, 6-diformilpiridina con 1,2-diaminopropano o 1,3-diaminopropano, respectivamente, también forman complejos con los iones lantánidos de fórmulas $[\text{Ln}(4)(\text{NO}_3)_3] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ y $[\text{Ln}(5)(\text{NO}_3)_3] \cdot x\text{H}_2\text{O}$.^[302]

B) *Complejos de lantánidos con macrociclos derivados de la piridina que contienen espaciadores aromáticos.* Stotz y Stoufer^[308] fueron los primeros en preparar macrociclos derivados de la condensación base de Schiff de la 2, 6-diacetilpiridina con el 1,2-diaminobenceno (macrociclo (6), fig. I.33) y estudiar sus complejos con los lantánidos: la reacción del mismo con los nitratos de los lantánidos más grandes (La, Ce, Pr y Nd) dio como resultado compuestos de fórmula $[\text{Ln}(6)(\text{NO}_3)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.^[309, 310] Partiendo de estos mismos precursores orgánicos, Nelson y col.,^[311] identificaron por difracción de rayos X el macrociclo (8) que consiste en una corona central de 12 miembros flanqueada por dos coronas de 7 miembros idénticas.

Los nitratos de lantánidos(III) actúan como *templates* efectivos en la formación del macrociclo (7) al que permanecen complejados.^[312] Los rendimientos obtenidos son bastante altos para los lantánidos más grandes (80-60% para La-Nd) y gradualmente decrecen con la disminución del tamaño del ion metálico (menos de un 5% para el Lu). Se observa que la acidez del ion metálico también afecta a la composición del complejo: los lantánidos más grandes forman trinitratos, $[\text{Ln}(7)(\text{NO}_3)_3] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($x = 0-4,5$), mientras que los iones más pequeños (Tb-Lu) forman los hidroxocomplejos, $[\text{Ln}(7)(\text{NO}_3)_{3-n}(\text{OH})_n] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($x = 0,5-1,5$).

Estos cambios en la composición son el resultado de los requerimientos estéricos de los ligandos nitrato, los cuales se van incrementando a lo largo de la serie, y también del incremento de la tendencia de los iones más pequeños a hidrolizarse.

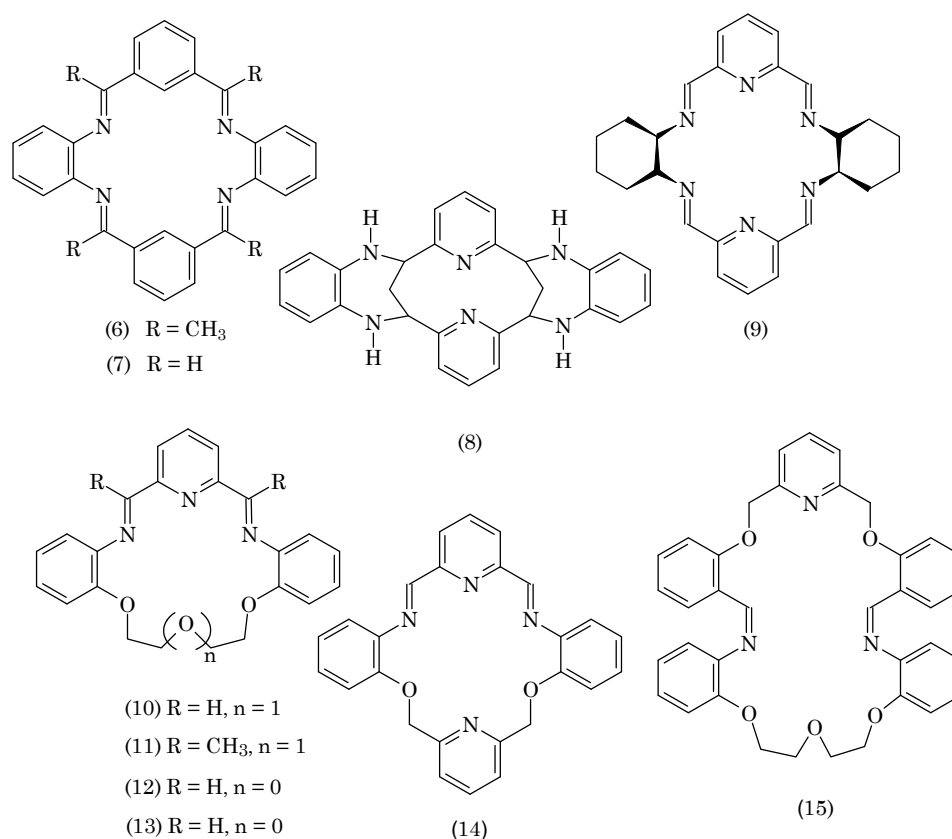


Figura I.33. Ligandos derivados de la piridina con espaciadores aromáticos.

La condensación base de Schiff de 2,6-diformilpiridina con 1,2-diaminociclohexano quiral en presencia de nitratos de lantánidos(III) hexahidratados dió lugar a la formación de los correspondientes complejos metálicos con el macrociclo (9) formado *in situ*.^[313]

Nuestro grupo de investigación ha centrado parte de sus investigaciones en el estudio de la complejación de lantánidos con macromonociclos base de Schiff con unidades laterales aromáticas. Hemos comprobado que los iones lantánidos actúan como agentes *template* efectivos en la síntesis de los macrociclos (10), (11), (12),

(13), (14) y (15), inaccesibles por otra vía sintética, y que en presencia de aquellos se obtienen como sus correspondientes complejos metálicos.^[84 - 88] También hemos comprobado que la naturaleza del anión presente en el medio tiene influencia directa en la mayor o menor efectividad template de los iones metálicos, así como en la estabilidad del complejo formado.

C) *Macrociclos derivados de 2,6-diacetilpiridina con espaciadores largos.*
 La condensación de 2,6-diacetilpiridina con la diamina de cadena larga $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2(-\text{OCH}_2\text{CH}_2-)_3\text{NH}_2$, en presencia de nitratos de lantánidos dio lugar a complejos mononucleares del macrociclo [1+1] (16) y del macrociclo [2+2] (17), mostrados en la fig. I.34.^[314] También se han preparado complejos de lantánidos con los macrociclos [1+1] (18), (19) y (20).^[314]

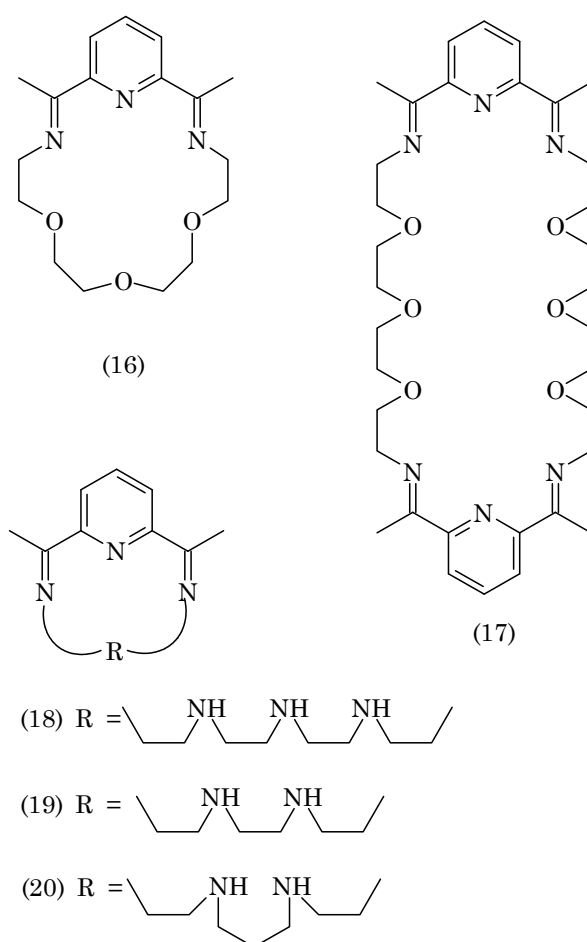


Figura I.34. Ligandos derivados de la piridina con espaciadores largos.

D) *Macrociclos derivados del 2,5-diformilfurano*. Se han preparado complejos con lantánidos por condensación base de Schiff de 2,5-diformilfurano con diaminas alifáticas y aromáticas. Fenton y Abid prepararon complejos de fórmulas:^[296] $[\text{Ln}(21)(\text{NO}_3)_3] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{La}^{3+} - \text{Eu}^{3+}$, excepto Pm^{3+} , $x = 0-2$); $[\text{Ln}(22)(\text{NO}_3)_3] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{La}^{3+}$, Ce^{3+} , y Pr^{3+} , $x = 0-2$); y $[\text{Ln}(23)(\text{NO}_3)_3] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{La}^{3+}$, Ce^{3+} , y Pr^{3+} , $x = 0,1$).

La condensación de 2,5-diformilfurano con 1,2-diaminoetano en presencia de los lantánidos más pequeños (Gd - Lu), dio lugar a complejos de fórmula $[\text{Ln}_3(21)_2(\text{NO}_3)_9] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.^[296, 315] La formación de complejos de estequiometría tan inesperada se ha atribuido a la disminución del tamaño del ion metálico y dado que el macrociclo de 18 miembros puede ser demasiado grande para este catión, se propuso una estructura tipo *sandwich*.^[296]

Nuestro grupo de investigación ha estudiado la complejación del macrociclo (24) con los iones lantánidos.^[5] Este macrociclo no se puede preparar por síntesis directa siendo imprescindible la presencia de un agente *template*; los nitratos de los lantánidos son capaces de actuar como tales en este caso, pero los correspondientes complejos no son demasiado estables y, salvo los de La, Ce, Nd, Eu y Ho, los restantes no se pueden aislar si bien se obtiene el macrociclo libre. En disoluciones de DMSO desmetalan rápidamente liberando el macrociclo.

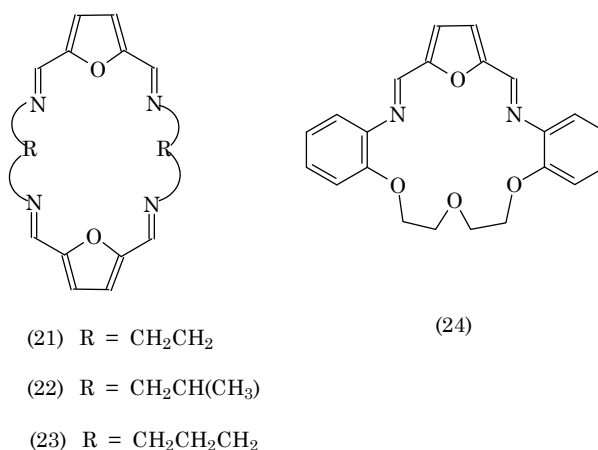
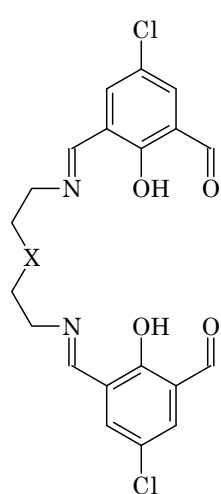


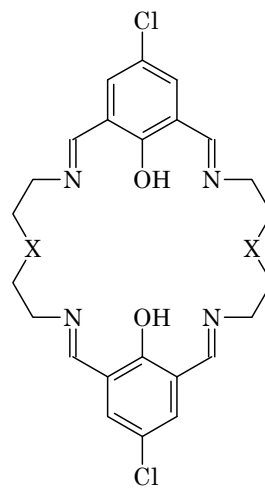
Figura I.35. Ligandos con derivados del furano

E) *Macrociclos simétricos y asimétricos derivados de 2,6-diformilfenoles.* Se han preparado complejos con los receptores (25), (26), (27), (28), (29) y (30) de la fig. I.35,^[316 - 323] en los que el ion lantánido ocupa una posición asimétrica. La importancia de los mismos radica en su empleo en la extracción de iones lantánidos de medios acuosos a disolventes orgánicos.



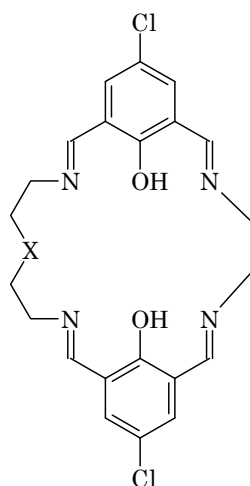
(25) X = NH

(26) X = S



(27) X = NH

(28) X = S



(29) X = NH

(30) X = S

Figura I.36. Ligandos que contienen grupos fenólicos.

F) *Complejos de lantánidos con texafirinas*. Sessler y col.^[324] diseñaron y prepararon una nueva clase de bases aromáticas pirrónicas que se conocen como texafirinas. La texafirina (31), fig. I.37, forma complejos hidrolíticamente estables con el Gd^{3+} .^[325]

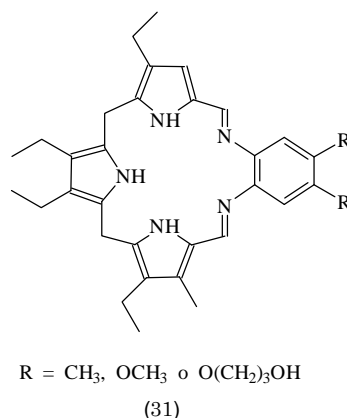


Figura I.37. Texafirinas.

I.3.2.b. Complejos Binucleares

Debemos indicar que, hasta la fecha, no se ha descrito en la bibliografía ningún ejemplo de complejo binuclear o de mayor nuclearidad de lantánidos con macrociclos del tipo criptando. Los pocos ejemplos de complejos bi o trinucleares con estos iones y receptores macrocíclicos incluyen únicamente macromonociclos.

Los primeros ejemplos que recoge la bibliografía^[326] se prepararon con el macrociclo (32) mostrado en la fig. I.38 y responden a fórmulas generales: $[Ln_2(32)(NO_3)_4] \cdot xH_2O$ ($x = 0$ o 2), $[Ln_2(32)(NO_3)_n(OH)_{4-n}]$ ($n = 2$ o 3) y $[Ln_2(32)(ClO_4)_n(OH)_{4-n}]$. En estos últimos el número de iones hidroxilo enlazados a los iones metálicos depende de las condiciones de reacción. La naturaleza binuclear de estos compuestos se estableció únicamente en base a estudios de espectroscopía de masas FAB. La característica más destacable de estos complejos y que aparece reflejada en el espectro es la presencia de oxoclusters como LnO^+ , $Ln_2O_2^+$, $Ln_2O_3^+$, $Ln_3O_4^+$, $Ln_4O_6^+$ y $Ln_5O_7^+$.

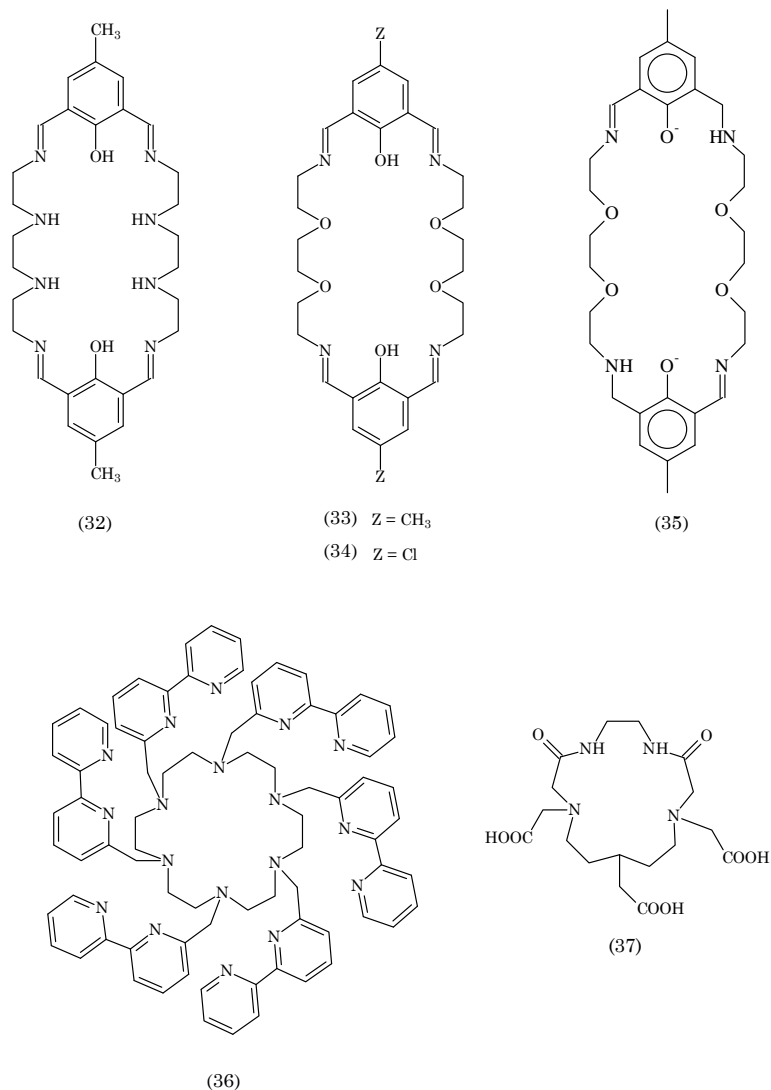


Figura I.38. Macrociclos que forman complejos binucleares.

La condensación de 2,6-diformil-4-metilfenol con 3,6-dioxaoctano-1,8-diamina en presencia de nitratos de lantánidos(III) condujo a la formación de complejos homobinucleares de fórmula $[\text{Ln}_2(33)(\text{NO}_3)_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{La}^{+3} - \text{Tb}^{+3}$), donde (33) es el macrociclo mostrado en la fig. I.38. La estructura cristalina del complejo binuclear de gadolinio(III) $[\text{Gd}_2(33)(\text{NO}_3)_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$ ^[327] muestra que ambos iones gadolinio están coordinados al macrociclo y están unidos por dos puentes fenolato. Cada ion gadolinio tiene número de coordinación 10 uniéndose a dos oxígenos y dos nitrógenos dadores del macrociclo y a cuatro oxígenos de los

nitratos. La geometría de coordinación alrededor del ion metálico es un dodecaedro con dos caras piramidadas con elevada distorsión. También se han preparado complejos heterobinucleares: $[(Ln_{1-x}Eu_x)_2(33)(NO_3)_4] \cdot H_2O$ (Ln = La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb o Dy) y $[(Ln_{1-x}Tb_x)_2(33)(NO_3)_4] \cdot H_2O$ (Ln = Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd o Dy).

La condensación de 2,6-diformil-4-clorofenol con 3,6-dioxaoctano-1,8-diamina en relación molar 1:1 da como resultado el macrociclo (34).^[328] Los complejos homo- y hetero- binucleares de lantánidos se han preparado con rendimientos del 80% por un procedimiento *in situ* basado en el tratamiento del macrociclo formado en disolución con LiOH, seguido de la adición del $Ln(NO_3)_3 \cdot nH_2O$ apropiado. Cuando la condensación se lleva a cabo mediante un procedimiento en un solo paso, en presencia del ion lantánido, el rendimiento es relativamente bajo (15-20%). Se prepararon complejos homobinucleares de lantánidos(III) de fórmula molecular $[Ln_2(34)(NO_3)_4] \cdot nH_2O$ (Ln = La, Pr, Sm, Eu, Gd, Tb o Dy; n = 1 para Ln, Sm, Eu, y Dy; y n=2 para Pr, Gd y Tb) y complejos heterobinucleares de fórmula $[Ln_xLn'_{2-x}(34)(NO_3)_4] \cdot H_2O$ (Ln, Ln' = La, Sm; La, Gd; La, Dy; La, Eu; Dy, Gd; Dy, Eu; Gd, Eu; Gd, Tb; Eu, Tb; o Ln, Tb); y n = 1 para La, Dy; Dy, Eu; y Gd, Tb; y n = 2 para La, Sm; La, Gd; La, Eu; Dy, Gd; Gd, Eu; Eu, Tb; y La, Tb; x = 1 o 2). Los análisis de microscopía electrónica y de fluorescencia de rayos X muestran que la distribución de los dos iones metálicos en los diversos cristales es homogénea. Según los autores, la homogeneidad de los complejos es el resultado de que ambos iones ocupan la misma posición en los dos compartimentos de los ligandos, puesto que los dos compartimentos de los ligandos no son lo suficientemente selectivos como para impedir intercambios de metales entre las dos posiciones de coordinación. Por ejemplo, el complejo $[LaSm(34)(NO_3)_4] \cdot 2H_2O$ tiene una proporción Ln:Cl adecuada para que el contenido en Sm sea cerca de cuatro veces mayor que el de Ln, sugiriendo una estequiometría de $[La_{0,4}Sm_{1,6}(34)(NO_3)_4]$. Una conducta similar se encuentra en los cristales que contienen La y Dy, en los que el Dy contenido es una décima parte del La. Esto muestra la selectividad de los compartimentos del ligando con respecto a los radios iónicos del metal.

Los complejos binucleares del macrobicyclo (34) han permitido estudiar la absorción de energía por el ligando, la transferencia de energía desde el ligando al ion lantánido dentro del macrociclo y la transferencia de energía de un ion lantánido a otro en el interior del esqueleto del macrociclo. Esta transferencia de energía se ha medido para el complejo de $[\text{EuTb}(34)(\text{NO}_3)_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.^[329] La distancia intermetálica fue evaluada para cuantificar la transferencia de energía y la distancia metal-metal calculada concuerda con la distancia interiónica de los modelos moleculares de empaquetamiento espacial.

Se han preparado también complejos como $[\text{Pr}_2(35)(\text{NO}_3)_4] \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ y $[\text{Tb}_2(35)(\text{NO}_3)_4] \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ partiendo del ligando totalmente reducido y oxidándolo al aire en presencia de la sal metálica.^[330]

Puede observarse que los macrociclos (32) al (35) contienen fragmentos fenólicos potencialmente desprotonables. Este tipo de receptores se describe como *compartimental* y la presencia de dichos fragmentos facilita la incorporación del segundo catión metálico en el interior de la cavidad macrocíclica merced a la posible formación de puentes fenolatos endógenos. Estos, sin embargo, no son los únicos receptores macrocíclicos que se han diseñado para alojar dos cationes Ln^{3+} en su interior: Balzani y col.^[331] han sintetizado complejos binucleares del ligando hexazaciclooctadecano (36) que contiene seis unidades colgantes de 2,2'-bipiridilo. Otros complejos binucleares sustituidos, que además reflejan la importancia de la conformación del ligando para que el ion metálico se encuentre dentro de la cavidad del macrociclo, son los complejos binucleares de Gd con el macrociclo (37) $[\text{Gd}_2(37)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ en cuya estructura cristalina los iones metálicos están localizados entre las dos moléculas de ligando.^[332]

También se han descrito complejos binucleares con el calixareno (38), $[\text{Eu}_2(38)(\text{DMF})_5] \cdot \text{DMF}$,^[333] $[\text{La}_2(38)(\text{DMF})_5] \cdot \text{DMF}$ ^[334] y $[\text{La}_2(38)(\text{DMSO})_5] \cdot \text{DMSO}$.^[335] La adición de $[\text{Eu}(\text{DMF})_8](\text{ClO}_4)_3$ a una disolución del receptor (38) en DMF, que contiene trietilamina, permitió obtener cristales del complejo neutro $[\text{Eu}_2(38-6\text{H})(\text{DMF})_5] \cdot 4\text{DMF}$. Se han aislado también complejos $[\text{Ln}_2(38-6\text{H})(\text{DMSO})_5]$ donde $\text{Ln} = \text{La}, \text{Eu}, \text{Tm}$ y Lu .^[288]

Se han llevado a cabo estudios químicos y fotofísicos de complejos homo y heterobinucleares $[Ln_xLn_{2-x}(38-6H)(DMF)_5](DMF)_4$ ($Ln = Nd, Ga, Tb, Gd, Mo, Yb$), para caracterizar su estructura y las propiedades luminiscentes de los iones lantánidos(III) que se encuentra a muy corta distancia 3,7 Å. En disolución de DMF, se produce transferencia de energía del ligando al Tb(III).^[288]

La reacción de sales de europio(III) con *p*-*t*-butilcalix[4]areno dio lugar a complejos de fórmula $[Eu_2(339-3H)(DMF)_4] \cdot 7DMF$.^[336] Este complejo es binuclear y centrosimétrico con los átomos de Eu unidos por puentes fenolato y cada uno de los átomos de Eu coordinado a dos moléculas de DMF monodentadas, así como a otros tres oxígenos μ^2 -fenolato. Con el receptor (40) se ha preparado y caracterizado el complejo binuclear de europio, $[Eu_2(33-4H)(DMSO)_2] \cdot 2CH_3COCH_3$.

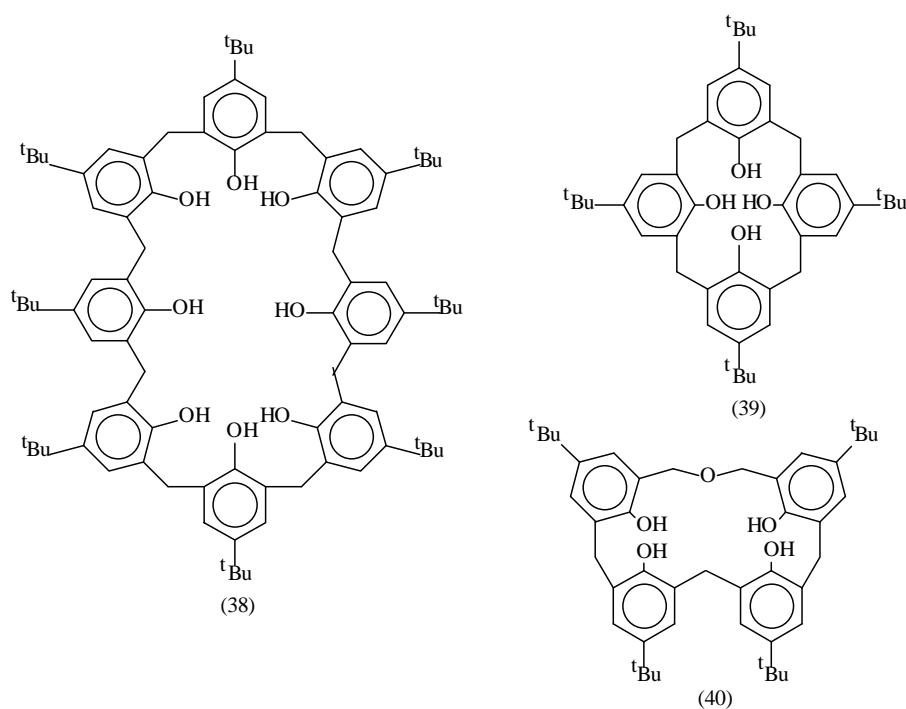


Figura I.39. Calixarenos que forman complejos binucleares.

I.3.2.c. Complejos Trinucleares

Los primeros, y puede decirse que únicos, complejos trinucleares de lantánidos con macrociclos se deben a Fenton^[337] quien los preparó empleando el método *template* a partir de la condensación [3+3] de 2,6-diacetilpiridina con 1,3-diamino-2-hidroxiopropano en presencia de nitratos de lantánidos y responden a la fórmula $[Ln_3(41)(OH)_2(NO_3)_4] \cdot 4H_2O$ (Ln = La, Pr, Eu o Gd).^[338]

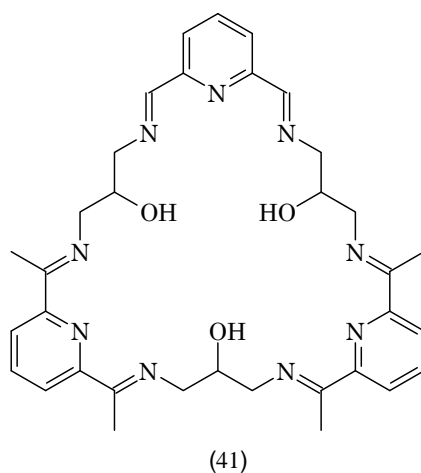


Figura I.40. Ligando que forma complejos trinucleares.

I.4. APLICACIONES DE LOS COMPLEJOS DE LANTANIDOS CON MACROCICLOS

Los complejos macrocíclicos de lantánidos y de itrio son muy interesantes por sus potenciales aplicaciones de diversos tipos:

1. Médicas:

- Diagnóstico: Fluoroimmunoensayos
- Agentes de contraste en RMN de imagen.

2. Tecnológicas:

- Pruebas de luminiscencia
- Catálisis de transferencia de fase
- Electrodo selectivos

3. Medioambientales.

- Seguimiento y detección de la contaminación

No vamos a hacer un estudio en profundidad de cada una de estas técnicas, brevemente comentaremos algunas haciendo hincapié en aquellas en las que los complejos preparados en la presente Tesis Doctoral puedan tener una futura aplicación.

I.4.1. Aplicaciones Médicas

Los lantánidos y sus complejos tienen multitud de posibilidades prácticas en el campo de la medicina. Estas aplicaciones se apoyan en la inercia química y estabilidad de los complejos, tanto termodinámica como cinética, que impide la liberación del ion metálico en el organismo con los subsiguientes daños para la salud. Quizás la más conocida sea el uso del Gd[DOTA] (fig. I.39) que se emplea como agente de contraste en resonancia magnética nuclear de imagen.

Se está investigando la utilización de un isótopo radiactivo del itrio, ^{90}Y , en el tratamiento de tumores cancerosos. Asimismo los lantánidos, y en particular el yterbio y el lutecio, se están empezando a aplicar en las exploraciones por rayos X sobre tejidos no óseos, debido a la gran diferencia en peso con los elementos que forman parte de las células. En diagnósticos clínicos se utilizan quelatos de AEDT, y ADTP con $\text{Eu(III)}^{[339]}$ para la investigación clínica de enzimas, antibióticos, células, hormonas y diversos fármacos.^[340]

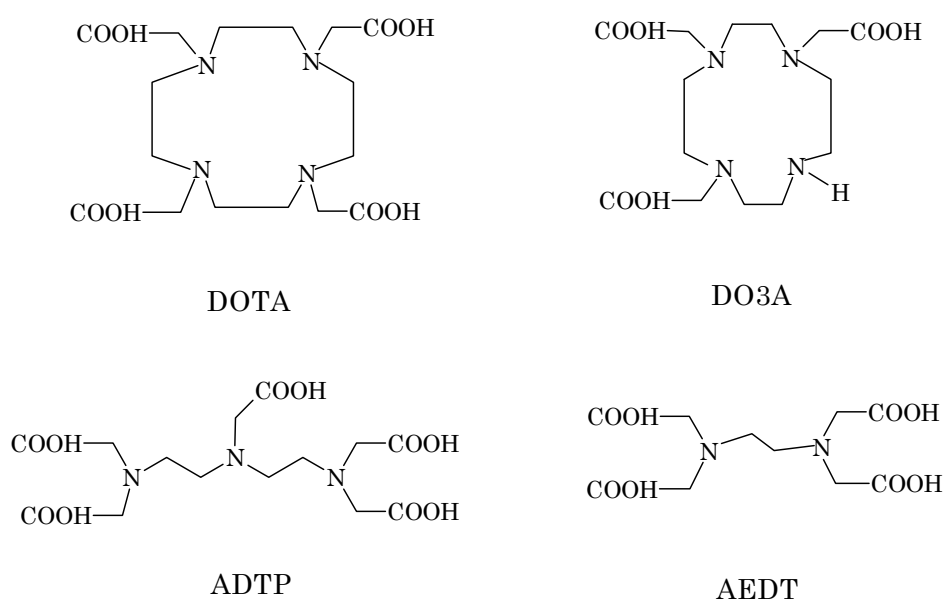


Figura I.39. Ligandos que se utilizan en aplicaciones médicas

I.4.1.a. Utilización de los Complejos de ^{90}Y en Radiodiagnóstico

Los ligandos macrocíclicos que complejen al Y en las condiciones del organismo: 37°C , y pH 6 y en las requeridas por la técnica: 30 minutos y 10 mmol/dm^3 , que además sean resistentes a la disociación promovida por ácidos o por otros cationes a pH 2,5 -7,5 no son fáciles de encontrar y el mayor problema suele ser el de conjugar la solubilidad en agua con la inercia frente a la descomposición y a la vez mejorar las propiedades de distribución por el organismo. Además es necesario que el complejo se una a un resto peptídico. A

este respecto, ha resultado más eficaz utilizar *éteres lariat*, de modo que un grupo de la cadena lateral se fije en una posición determinada de un péptido. Este tipo de moléculas mimetizan los antígenos naturales del tumor, se distribuyen por las células cancerosas con gran eficacia y midiendo la radiación podemos obtener una imagen del tumor.

Un radioisótopo ideal es el que produce la máxima interacción con el detector exterior y la mínima con los tejidos. El ^{90}Y es el isótopo preferido para irradiar células cancerosas sin dañar las sanas. Es un emisor β puro de relativamente alta energía y puede actuar sobre los tumores menos protegidos. Entre sus desventajas puede mencionarse que el ion libre tiende a localizarse en el tejido óseo, por ello su disociación y posterior localización puede conducir a una depresión del sistema inmune por irradiación de la médula ósea; esto aumenta el riesgo de infecciones y junto con el debilitamiento general, puede ser fatal, por ello los complejos de ^{90}Y deben ser lo más estables posible para su uso *in vivo*.

I.4.1.b. Utilización de Complejos de Gd^{3+} como Agentes de Contraste en Resonancia Magnética de Imagen

La técnica de resonancia magnética nuclear utilizada en medicina para diagnóstico se basa en el mismo principio que el utilizado en espectroscopía química. La toma de datos se hace en tres dimensiones, considerando secciones transversales de tejido. Para ello, las frecuencias de resonancia se hacen dependientes de la posición mediante suaves gradientes de campo magnético, que inducen unas ligeras diferencias en la frecuencia de resonancia en cada punto, con lo que es posible su identificación.

La detección se restringe a los protones del agua de los tejidos vivos, puesto que es el núcleo más abundante, pero no puede detectarse el movimiento de la sangre ya que da una señal promedio nula de la relajación protónica.

Los agentes de contraste utilizados son sustancias fuertemente paramagnéticas que catalizan el proceso de relajación de los protones. En virtud de su diferente difusión pasiva por el agua endotelial de los tejidos, así como por la gran diferencia que existe entre los tejidos sanos y los dañados, que a veces presentan edemas en forma de grandes acumulaciones de fluidos, la absorción por unos y por otros es claramente distinta, por lo que pueden apreciarse las diferencias de frecuencia de resonancia con claridad.

Las sustancias empleadas deben de ser complejos muy estables, para evitar su disociación en el organismo, de un metal de alto momento magnético efectivo, de ahí que el Gd presente excelentes condiciones tanto por la gran estabilidad de sus complejos, como por su $\mu_{ef} = 7,9$ MB y porque posee un único estado de oxidación accesible en condiciones biológicas, con lo que una eventual oxidación que modificara su eficacia, o que provocara la liberación del catión en el medio interno, no se produce.

La velocidad de relajación de los protones en ausencia de agentes de contraste tiene una expresión de primer orden, mientras que el proceso catalizado por estos compuestos tiene una ecuación de segundo orden cuya constante de proporcionalidad, llamada relaxatividad, y es proporcional, entre otras variables, al cuadrado del momento magnético del metal. La relaxatividad depende de otros muchos factores, entre ellos, de la disposición y volumen del complejo, y aumenta con el número de moléculas de agua enlazadas en la primera esfera de coordinación del gadolinio. Sin embargo, a pesar de la cantidad de moléculas que contiene el acuocomplejo del ion Gd^{3+} , éste no resulta un buen agente de contraste por su estructura y pequeño volumen, además de por sus efectos nocivos y su difícil eliminación. Por el contrario, cuando este ion se enlaza a una proteína o macromolécula de gran tamaño, el tiempo de relajación para los protones directamente enlazados disminuye 10^6 veces.

En la actualidad se utiliza en humanos el complejo de Gd^{3+} con DOTA. Los ligandos octadentados aniónicos derivados del DOTA, han sido estudiados por su capacidad para complejar al Gd^{3+} . Todos los ensayos *in vivo* realizados hasta la

fecha muestran que la desmetalación ha sido minimizada respecto al antiguo DTPA (fig. I.39). Aún así, los resultados no son del todo satisfactorios, lo que hace que se continúen las investigaciones en este campo.

Al igual que para el caso de los isótopos radiactivos se están estudiando estructuras funcionalizadas que permitan conjugar el complejo con una proteína o con un antígeno.

En general, para que una sustancia pueda ser inyectada se precisa que tenga baja toxicidad,^[341] que se elimine fácilmente,^[342] que sea estable en las condiciones del organismo y que posea baja osmolaridad.^[343] Así, por ejemplo, los complejos $[\text{Gd}(\text{ADTP})]^{2-}$ y $[\text{Gd}(\text{DOTA})]^{-}$ son excretados rápidamente, principalmente a través de la orina, mientras que el $^{153}\text{Gd}^{3+}$ libre se retiene.^[344] Por lo que se refiere a la osmolaridad, cuando se inyecta un compuesto iónico electrolito 2:1 hiperosmolar produce la migración de agua desde el interior de las células sanguíneas. Entre otros efectos se observa un aumento de la presión sanguínea debido al aumento del caudal en circulación. Si la migración de agua es severa, las membranas de las células pueden romperse y liberar como defensa del organismo sustancias que desencadenan reacciones alérgicas de rechazo al medicamento (anafilaxis).

I.4.2. Aplicaciones Tecnológicas

En este campo los compuestos de lantánidos se utilizan para resolver una gran variedad de problemas analíticos y estructurales. Como ya hemos comentado los cationes Eu(II) y Tb(III) presentan unos diagramas de niveles de energía característicos en el que se observa que el desdoblamiento de los niveles no sólo se produce por la repulsión interelectrónica sino que también influyen el acoplamiento spin orbital y el efecto del campo de los ligandos. Estas propiedades permiten a estos cationes su utilización en diversos estudios. Por ejemplo:

1. La determinación en materiales inorgánicos cristalinos de la simetría en una zona localizada,^[345] la determinación de la energía de los subniveles electrónicos por cálculos de campo cristalino,^[346] para establecer correlaciones entre las propiedades del cristal y la conducta fotofísica y evaluar la potencialidad de estos compuestos como convertidores,^[347] luminiscentes o materiales láser.^[348]
2. La determinación de la estructura en cristales inorgánicos por espectroscopía láser.^[349]
3. Determinación de la composición y estructura de la primera esfera de coordinación de estos iones en disolución, así como determinar el número de especies en equilibrio.^[350]
4. En catálisis: a) de transferencia de fase, b) redox.^[351]
5. Aplicaciones en bioquímica. Los iones lantánidos interactúan con materiales biológicos de modos específicos, de manera que sus propiedades espectroscópicas pueden dar mucha información especialmente en aquellos procesos en que esté implicado el catión Ca^{2+} .^[352]
6. Análisis de aniones y cationes inorgánicos por el método SEPIL (Pruebas de luminiscencia de iones selectivamente excitados).^[353] En esta técnica publicada por J. C. Wright en 1977 se pueden determinar ultra trazas de iones lantánidos.^[354]
7. Fabrizio y Poggi,^[355] por su parte, han revisado las aplicaciones como sensores e interruptores. Los autores han mostrado cómo se pueden seguir los procesos de formación de complejos por la activación de la fluorescencia en algunos casos y por la desactivación mediante transferencia electrónica del metal al resto luminóforo en otros. Uno de los primeros ejemplos es el sensor para la complejación selectiva de K^+ , desarrollado por F. da Silva y construido con una molécula de antraceno unida a un coronando con cinco dadores O y un N a través del único N. En ausencia de K^+ , el par electrónico del N sp^3 desactiva la fluorescencia del antraceno; sin embargo, al complejar al catión este par electrónico se ve comprometido en el enlace coordinado, y la desactivación no es

posible por esta vía. Existen casos, dependiendo de la estructura de la molécula, en los que la complejación produce desactivación y el ligando libre es fluorescente. También es posible activar este proceso de seguimiento sólo en condiciones de pH o rédox adecuadas, sobre todo si el luminóforo tiene varias formas protonables y sólo una de ellas es activa.

8. Los complejos macropolicíclicos son también útiles para el diseño y construcción de electrodos selectivos de referencia para medir la actividad de distintos iones metálicos incluso en fluidos biológicos como la sangre.

I.4.3. Aplicaciones Medioambientales

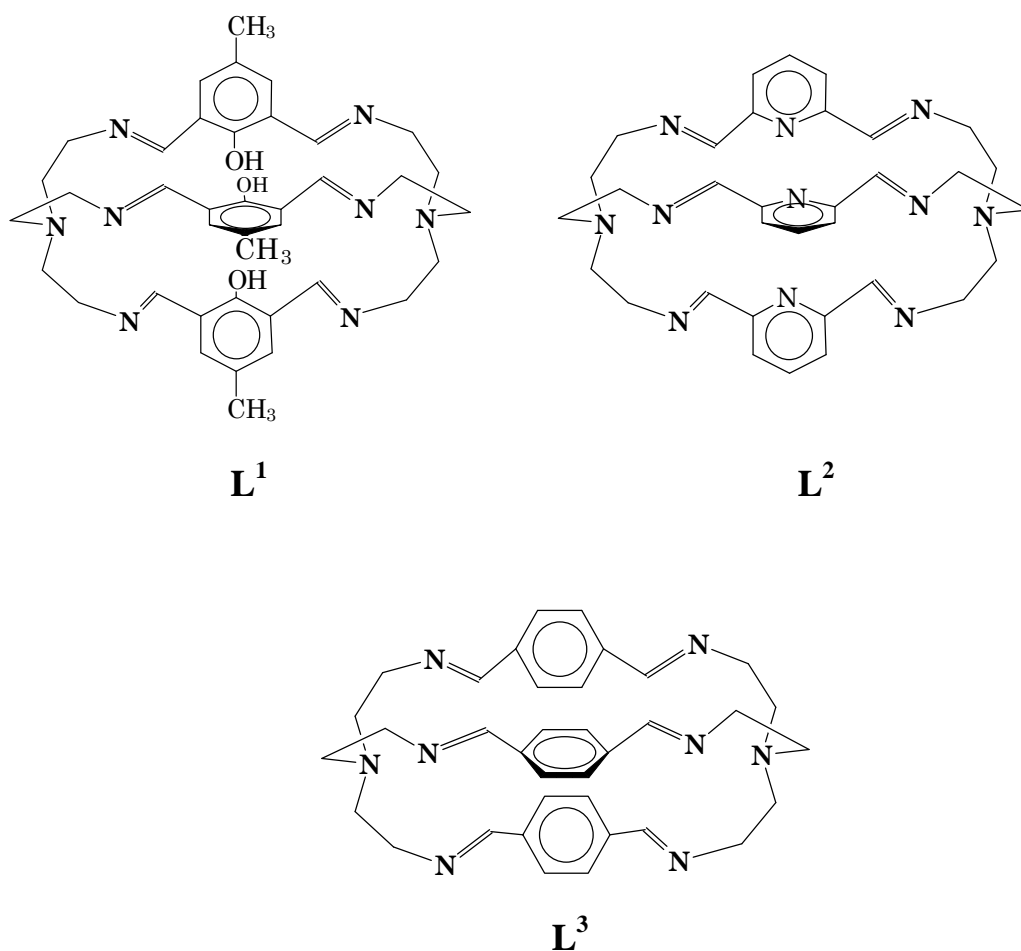
Se han llevado a cabo estudios con complejos de isótopos de lantánidos radiactivos para marcar contaminantes, sobre todo de tipo orgánico, y poder realizar el seguimiento del proceso de difusión aún a grandes distancias, que es donde fallan otros marcadores como los fluorescentes orgánicos. En algunos casos es posible relacionar unívocamente un contaminante encontrado a gran distancia de su origen con su fuente.

Un buen trazador debe ser fácil de detectar, barato e inocuo en las concentraciones utilizadas, con poca abundancia relativa para que la radiación natural no interfiera su detección y con un comportamiento similar al material trazado. La elección de complejos de lantánidos cubre muchos de tales requisitos, son más baratos que los trazadores fotoquímicos, tienen baja abundancia y en su forma complejada muestran gran estabilidad química.

Schmitt^[356] fue uno de los primeros en demostrar que la dispersión de lantano y samario podía seguirse en ríos. Posteriormente otros autores, entre ellos McCown,^[357] han realizado estudios de seguimiento de materiales oleosos en aguas con disprosio y samario.

II. OBJETIVOS Y PLAN DE TRABAJO

En la presente Tesis Doctoral nuestro interés se ha centrado en el estudio de nuevos complejos de los iones lantánidos con los receptores mostrados en la figura. Desde el punto de vista estructural, estos receptores se pueden describir como macrobiciclos axiales insaturados del tipo base de Schiff con espaciadores que incorporan anillos aromáticos.



La incorporación de anillos aromáticos de diferente naturaleza en estos receptores provoca importantes variaciones relativas a:

i) El número, naturaleza y disposición de los átomos dadores. Así, mientras que L^1 y L^2 disponen de once heteroátomos que potencialmente pueden actuar como dadores, L^3 únicamente posee ocho que, a su vez, se sitúan en ambos extremos de la cavidad del receptor dejando una zona central con gran carácter lipofílico. A pesar de que tanto L^1 como L^2 disponen de dadores situados en la parte central de la cavidad, la naturaleza de los mismos es claramente diferente y mientras que L^2 incorpora nitrógenos insaturados sp^2 formando parte de anillos rígidos, L^1 posee dadores claramente más duros en grupos fenólicos susceptibles de desprotonarse y potencialmente formadores de puentes entre dos centros metálicos.

ii) El tamaño de la cavidad macrocíclica. La distancia entre los nitrógenos cabeza de puente es claramente mayor en L^3 que en los otros dos macrobiciclos.

En virtud de las características coordinativas y estructurales de estos receptores, se pueden preparar complejos mono- o binucleares. Como se ha comentado en la introducción, hasta la fecha no se ha descrito en la bibliografía ningún ejemplo de criptatos binucleares de lantánidos. La preparación de tales compuestos supone un importante avance tanto en el estudio de la química de estos elementos como en el campo de la *Química Supramolecular*, ya que la incorporación de dos de estos iones en el interior de la cavidad de un criptando permite que éstos se sitúen en entornos lo suficientemente próximos como para que puedan existir interacciones entre ambos al tiempo que se encuentran aceptablemente aislados del medio.

Como método preparativo se ha seguido la síntesis en una sola etapa a partir de los precursores orgánicos (TREN y el dialdehído correspondiente) y la sal metálica. Como sales metálicas se han utilizado nitratos y percloratos con objeto de estudiar la influencia del contraión tanto durante el proceso de síntesis como en la estabilidad y solubilidad de los complejos obtenidos ya que ambos oxoaniones muestran preferencias coordinativas claramente diferentes.

III. PARTE EXPERIMENTAL

III.1. DISOLVENTES Y REACTIVOS

III.1.1. Disolventes

Disolventes para Síntesis:

Acetonitrilo de la casa SCHARLAU p.s.

Alcohol etílico absoluto de la casa GUINAMA p.s.

Eter dietílico suministrado por PROLABO p.s.

Disolventes para Medidas Cualitativas de Solubilidad:

Acetonitrilo de la casa SCHARLAU p. s.

Acetona suministrada por SCHARLAU p. s.

Alcohol etílico absoluto de la marca GUINAMA p. s.

Alcohol metílico de la casa PROLABO p. a.

Cloroformo de FLUKA p. a.

Diclorometano SCHARLAU q. p.

DMF de la marca PROLABO q. p.

Eter dietílico suministrado por PROLABO p. s.

n-Hexano de SCHARLAU q. p.

Disolventes para Espectroscopía de RMN:

D₂O de la casa SCHARLAU 99,8 % d.

CD₃CN de la marca SCHARLAU 99,8% d.

(CD₃)₂SO de la marca SCHARLAU 99,8% d.

CDCl₃ de la casa SCHARLAU 99,8% d.

CD₃OD de SCHARLAU 99,8% d.

Disolventes para Medidas de Conductividad:

DMF de la marca PROLABO q. p.

Todos los disolventes se emplearon sin purificación previa excepto la DMF, empleada en medidas de conductividad, que se purificó por destilación a vacío sobre hidruro cálcico.

III.1.2. Reactivos

Todos los reactivos empleados en la síntesis de los macrobiclos y de los complejos son productos comerciales que han sido utilizados sin previa purificación, a excepción de la 2,6-diformilpiridina y del 2,6-diformil-4-metilfenol que se han sintetizado previamente.

III.2. METODOS EXPERIMENTALES

III.2.1. Análisis Químico

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

III.2.2. Medidas de Conductividad

Las medidas de conductividad molar de los complejos se realizaron a 25 °C en DMF, en disoluciones de concentración 10^{-3} mol·dm⁻³, aproximadamente, para lo cual se utilizó un conductivímetro CRISON Micro CM 2201.

III.2.3. Puntos de Fusión

Los puntos de fusión se midieron en un aparato GALLENKAMP.

III.2.4. Espectroscopía Infrarroja

Se llevaron a cabo en un espectrofotómetro infrarrojo PERKIN ELMER 1330. Los espectros se realizaron en pastillas de KBr o en suspensión en fluorolube.

III.2.5. Espectroscopía de RMN

Se registraron los espectros de RMN de ¹H, ¹³C y COSY utilizando un espectrofotómetro BRUKER AC 200 F, operando a 200 MHz y/o un espectrofotómetro BRUKER LUM-500 operando a 500 MHz.

III.2.6. Espectrometría de Masas

Los espectros de masas se registraron usando un espectrómetro FISIONS QUATTRO mediante las técnicas de impacto electrónico (IE) o de bombardeo atómico rápido (FAB) con iones de cesio empleando como matriz líquida tioglicerol y/o NOBA.

III.2.7. Espectroscopía UV-Visible

Los espectros de absorción UV-Visible se midieron en un espectrofotómetro CARY 13 y en un espectrofotómetro UVIKON 941 PLUS, ámbos de óptica de doble haz. Los dos espectrofotómetros están provistos de portacubetas termostatizados. Las cubetas eran de cuarzo prismáticas de 1 cm de paso de luz y 3,5 mL de capacidad.

III.2.8. Determinación de las Estructuras Cristalinas por Difracción de Rayos X de Monocristal

La adquisición de datos de las reflexiones para el cristal del complejo $[\text{DyL}^1(\text{NO}_3)][\text{Dy}(\text{NO}_3)_5] \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ se realizó a baja temperatura en un difractómetro monocristal Enraf-Nonius CAD-4. Para los cristales de los complejos de $[\text{CeL}^1(\text{NO}_3)](\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{CH}_3\text{OH} \cdot 0,5\text{CH}_3\text{CN}$, $[\text{NdL}^1(\text{NO}_3)](\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y $[\text{EuL}^1(\text{NO}_3)](\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ los datos de rayos X fueron tomados a temperatura ambiente, en un difractómetro Nicolet R3. La adquisición de datos para los cristales de los complejos $[\text{YL}^1(\text{NO}_3)][\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}] \cdot (\text{NO}_3) \cdot \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} \cdot \text{CH}_3\text{CN}$, $[\text{Yb}_2(\text{L}^1-3\text{H})(\text{NO}_3)_2](\text{NO}_3) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ y $[\text{Lu}_2(\text{L}^1-3\text{H})(\text{NO}_3)_2](\text{NO}_3) \cdot 2,5\text{H}_2\text{O} \cdot \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ se realizó a baja temperatura en un difractómetro Siemens Smart.

III.3. SINTESIS DE LOS PRECURSORES

2,6-Diformilpiridina:^[358, 359]

Se mezclaron 15,53 g (0,14 mol) de dióxido de selenio y 19,48 g (0,14 mol) de 2,6- dimetanolpiridina en 1,4-dioxano seco (400 mL), dejándose refluir durante 4 horas. El selenio metal que precipitó se separó por filtración, y las aguas madres se concentraron en el rotavapor, obteniéndose un producto “crudo”, que fue purificado por cristalización en una mezcla de cloroformo caliente y éter de petróleo 40/60 en proporción 1:1. Se obtuvieron 13,23 g de un producto naranja (Rdto. 70%).

P. f.: 105 °C.

Análisis elemental: C: 61,7%; N: 10,3%; H: 3,7%. Calculado para $C_7H_5O_2N$: C: 62,2%; N: 10,8%; H: 3,7%.

Espectrometría de masas (IE): 135 u.m.a. $[C_7H_6O_2N]^+$.

Espectroscopía IR (en KBr): 1721 cm^{-1} $\nu(C=O)$; 1590 $\nu(C=N)_{py}$.

Espectroscopía de RMN 1H ($CDCl_3$) δ : 8,04-8,21 (m, 3H, py); 10,17 y 10,18 (s, 2H, HC=O).

2,6-diformil-4-metilfenol:

Se preparó por modificación del método de S. Taniguchi.^[360] A una suspensión de 80 g (0,920 mol) de MnO_2 en 300 mL de cloroformo se le añadieron 10,5 g (0,064 mol) de 2,6-hidroximetil-4-metilfenol y se mantuvo con agitación durante 4 días. El dióxido de manganeso en exceso se separó por filtración y se lavó repetidas veces con cloroformo. El filtrado y las aguas de lavado se llevaron a sequedad y el sólido obtenido se lavó con éter y se purificó por cromatografía en columna de silica gel (70 - 230 mesh, 60 Å) eluyendo con diclorometano/n-hexano en relación 1:1. Se obtuvieron 5,63 g de un producto esponjoso de color amarillo. (Rdto: 55%).

P. f. : 128-129 °C.

Análisis elemental: C: 66,2% H: 5,2%.

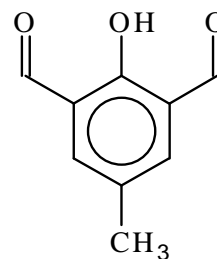
Calculado para C₉H₈O₃: C: 65,9% H: 4,9%.

Espectrometría de masas (IE): 165 u.m.a.

[(C₉H₉O₃)]⁺.

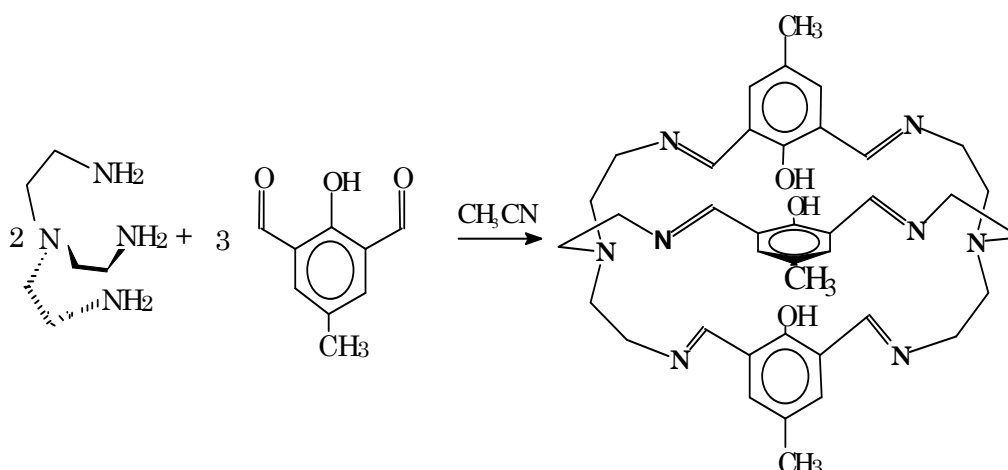
Espectroscopía IR (en KBr): 1210 cm⁻¹ v(-OH), 1670 v(C=O).

Espectroscopía de RMN ¹H (CDCl₃) δ: 11,46 (s, H; -OH); 10,22 (s, 2H; -CH=O);
7,77 (s, 2H; H-Ar); 2,38 (s, 3H; -CH₃).



III.4. SINTESIS DE LOS MACROBICICLOS

III.4.1. Síntesis Directa del Macrobiciclo L¹



A una disolución de 0,246 g (1,5 mmol) de 2,6-diformil-4-metilfenol en 200 mL de acetonitrilo se le añade, gota a gota y con agitación, a temperatura ambiente y durante una hora, una disolución de 0,15 mL (1mmol) de TREN en 50 mL de acetonitrilo. Se deja reaccionar durante 20 horas a temperatura ambiente. El precipitado amarillo obtenido se filtró, se lavó con acetonitrilo y se secó al aire. Se obtuvieron 0,283 g de un producto amarillo (Rdto: 63%).

P. f.: 235-238 °C (descomp.).

Análisis elemental: C: 66,2%; H: 6,6%; N: 16,1%. Calculado para $C_{39}H_{48}N_8O_3(H_2O)_2$: C: 65,7%; H: 7,3% N: 15,7%.

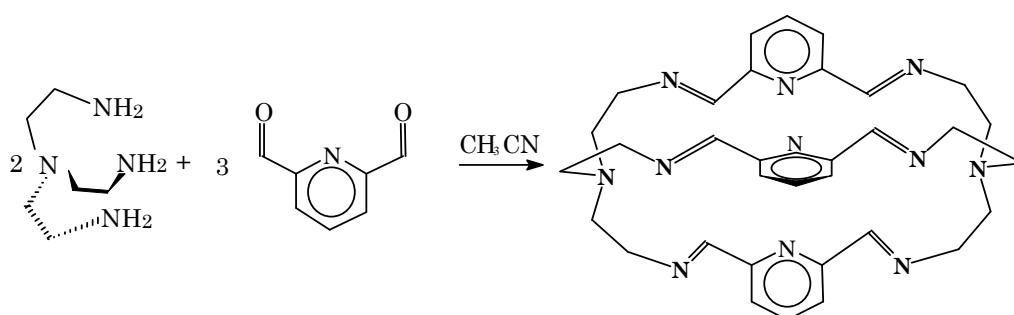
Espectrometría de masas (FAB, en tioglicerol): 676 u.m.a. $[C_{39}H_{49}N_8O_3]^+$.

Espectroscopía de IR (en KBr, cm^{-1}): 1635 $\nu(C=N)$.

Epectroscopía de RMN ¹H (CDCl₃) a 293 K: δ 14,03 (s, 3H, OH), 8,50 (s, 6H, N=CH), 7,14 (s, 6H, H -Ar), 3,64 (s, 12H, -CH₂CH₂-), 2,91 (s, 12H, -CH₂CH₂-),

1,60 (s., 9H, -CH₃); **a 203 K:** δ 14,64 (s, OH), 13,97 (s, OH), 9,15 (s, N=CH), 8,87 (s, N=CH), 8,41 (s, N=CH), 7,97 (s, N=CH), 7,85 (s, N=CH), 7,79 (s, N=CH), 7,14 (d, $J = 7$ Hz, 3H, H-Ar), 6,65 (d, $J = 7$ Hz, 3H, H-Ar), 4,04-2,60 (m, 24H, -CH₂CH₂-), 2,29 (s, -CH₃), 2,18 (s, -CH₃) y 2,16 (s, -CH₃).

III.4.2. Síntesis Directa del Macrobiciclo L²



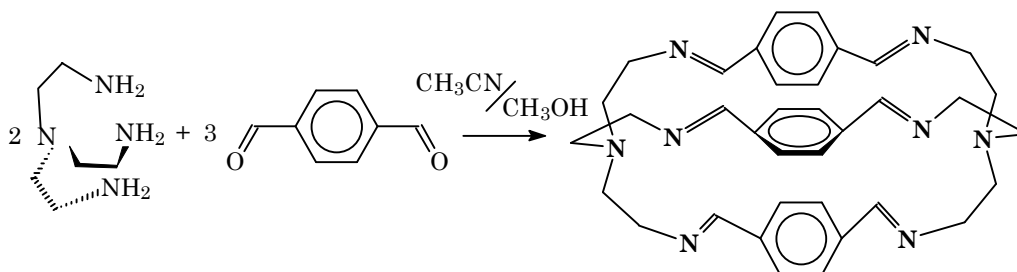
Se disolvieron 0,20 g (1,5 mmol) de 2,6-diformilpiridina en un balón de reacción provisto de refrigerante en 90 mL de acetonitrilo y se calentó hasta la temperatura de ebullición, manteniendo la agitación magnética. A continuación se goteó sobre esta disolución otra de 0,15 mL (1 mmol) de TREN en 35 mL de acetonitrilo. La reacción transcurrió a lo largo de 18 horas, al cabo de las cuales se detuvo la calefacción y se dejó que la disolución alcanzase la temperatura ambiente. El sólido obtenido se filtró a vacío, se lavó con acetonitrilo y con éter etílico y se dejó secar al aire. Se obtuvieron 0,217 g de un sólido naranja (Rdto: 70%).

Análisis elemental: C: 65,7%, N: 24,6%, H: 7,1%. Calculado para N₁₁C₃₃H₃₉·H₂O: C: 65,1%, N: 25,3%, H: 6,7%.

Espectrometría de masas (FAB, en tioglicerol): 608 u.m.a. [C₃₃H₄₀N₁₁·H₂O]⁺.

Espectroscopía de IR (en KBr): 1649 cm⁻¹ ν (C=N).

Espectroscopía de RMN ¹H (CDCl₃) δ : 8,1 (d, 6H, H-Ar) y 7,9 (t, 3H, H-Ar); 6,7 (s, 6H, N=CH); 2,7 (s) y 2,45 (s) (24H -CH₂CH₂-).

III.4.3. Síntesis Directa del Macrobiciclo L³

A una disolución de 0,201 g (1,5 mmol) de tereftaldehído en 150 mL de acetonitrilo se le añade, gota a gota y con agitación, a temperatura ambiente y durante una hora, una disolución de 0,15 mL (1mmol) de TREN en 50 mL de metanol). Se deja reaccionar durante 20 horas a temperatura ambiente, al cabo de la cuales, se concentra hasta la mitad del volumen y se enfrió obteniéndose un precipitado amarillo que se filtró, se lavó con dietiléter y se secó al aire. Se obtuvieron 0,152 g de un producto amarillo (Rdto: 51%).

P. f.: > 300 °C.

Análisis elemental: C: 70,8%, N: 18,4%, H: 7,2%. Calculado para N₈C₃₆H₄₂·H₂O:
C: 71,5%, N: 18,5%, H: 7,3%.

Espectrometría de masas (FAB, en tioglicerol): 588 u.m.a. [C₃₆H₄₃N₈·H₂O]⁺.

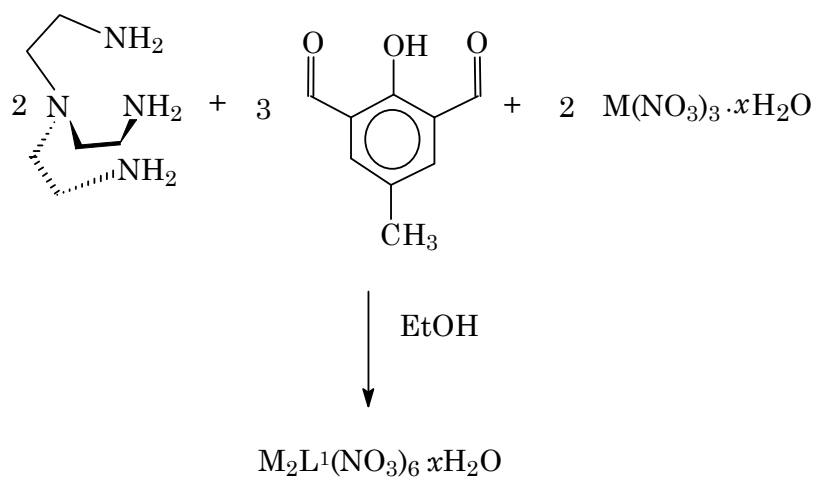
Espectroscopía de IR (en KBr, cm⁻¹): 1643 cm⁻¹ ν(C=N).

Epectroscopía de RMN ¹H (DMSO) a 297 K: 8,11 (s, 6H, N=CH) y 7,1 (s, 12H, H-Ar); 3,68 (s) y 2,64 (s) (24H -CH₂CH₂-).

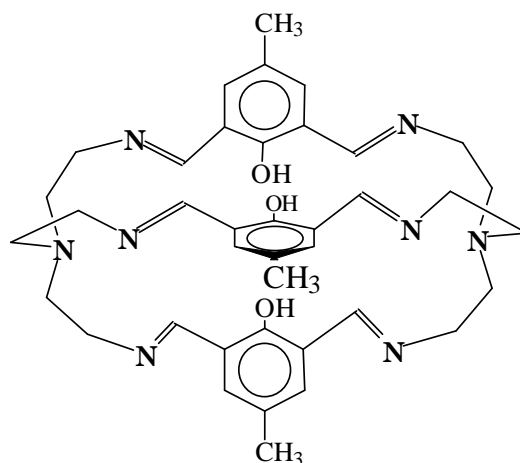
III.5. SINTESIS DE LOS COMPLEJOS DE ITRIO Y LANTANIDOS

III.5.1. Síntesis de los Complejos con el Macrobiciclo L¹

III.5.1.a. Complejos de Fórmula: M₂L¹(NO₃)₆·xH₂O.



donde L¹ es:



En un balón de dos bocas de 250 mL se disolvieron 2,6-diformil-4-metilfenol y M(NO₃)₃·xH₂O (M = Y, La-Yb, excepto Pm y Sm) en etanol absoluto y caliente.

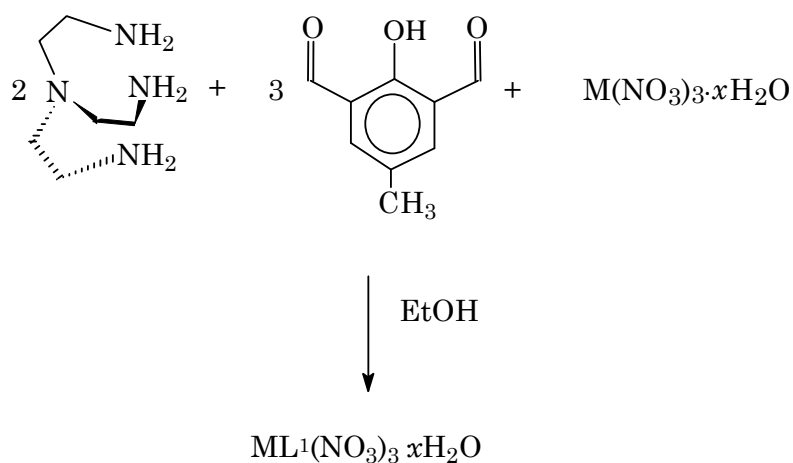
A esta disolución se le añadió, gota a gota y con agitación constante, una disolución de TREN. La relación molar de los reactivos es 3:2:2, respectivamente. La disolución resultante se mantuvo a reflujo (de 2 a 24 horas). Finalizada la reacción se concentró en el rotavapor hasta la mitad del volumen y el precipitado amarillo que se formó se separó por filtración, se lavó con dietiléter y se secó al aire. Los complejos de Y, Gd, Ho y Er no precipitaron después de la evaporación por lo que se precipitaron mediante la adición de dietiléter. En la tabla III.1 se dan las condiciones de reacción para cada complejo.

Se han obtenido monocristales de los complejos de disprosio e itrio aptos para difracción de rayos X. Los primeros por recristalización en acetonitrilo y los segundos por recristalización en acetonitrilo/tolueno. En ambos casos los cristales se quiebran al aire por pérdida de disolvente.

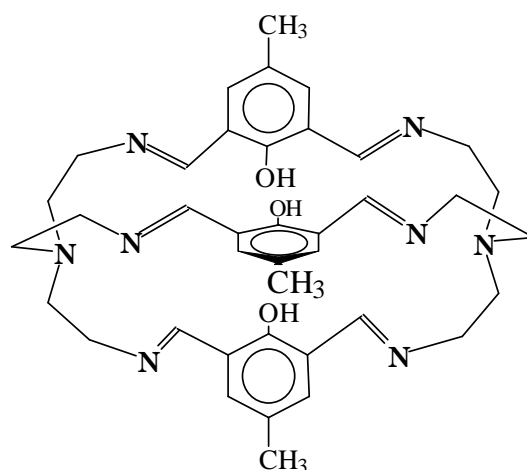
Tabla III.1. Condiciones de reacción para la síntesis de los complejos de fórmula $M_2L^1(NO_3)_6 \cdot xH_2O$.

M	Vol. de disolvente (mL)	Sal metálica (g/mmol)	2,6-diformil-4-metilfenol (g/mmol)	TREN (mL/mmol)	Tiempo de reacción (h)	Peso del producto (g/mmol)	Rdto. (%)
Y	55	0,219 / 0,6	0,164 / 0,9	0,09 / 0,6	6	0,078 / 0,059	20
La	60	0,217 / 0,5	0,123 / 0,75	0,075 / 0,5	6	0,274 / 0,196	78
Ce	60	0,217 / 0,5	0,123 / 0,75	0,075 / 0,5	25	0,275 / 0,196	78
Pr	50	0,087 / 0,2	0,049 / 0,3	0,029 / 0,2	24	0,067 / 0,048	32
Nd	60	0,217 / 0,5	0,123 / 0,75	0,075 / 0,5	24	0,275 / 0,195	78
Eu	60	0,223 / 0,5	0,123 / 0,75	0,075 / 0,5	24	0,167 / 0,114	46
Gd	50	0,09 / 0,2	0,049 / 0,3	0,029 / 0,2	24	0,035 / 0,023	23
Tb	60	0,218 / 0,5	0,123 / 0,75	0,075 / 0,5	24	0,271 / 0,18	72
Dy	55	0,175 / 0,4	0,099 / 0,6	0,06 / 0,4	24	0,095 / 0,062	31
Ho	50	0,132 / 0,3	0,074 / 0,45	0,044 / 0,3	18	0,119 / 0,08	53
Er	40	0,133 / 0,3	0,074 / 0,45	0,044 / 0,3	24	0,085 / 0,056	37
Tm	40	0,134 / 0,3	0,074 / 0,45	0,044 / 0,3	18	0,039 / 0,025	17
Yb	45	0,135 / 0,3	0,074 / 0,45	0,044 / 0,3	2	0,038 / 0,025	17

III.5.1.b. Complejos de Fórmula: $ML^1(NO_3)_3 \cdot xH_2O$



donde L^1 es:



En un balón de dos bocas de 250 mL se disolvieron 0,123 g (0,75 mmol) de 2,6-diformil-4-metilfenol y 0,25 mmol de $M(NO_3)_3 \cdot xH_2O$ ($M = Y, La-Lu$, excepto Pm) en etanol absoluto y caliente (40 mL). A esta disolución se le añadió, gota a gota, una disolución de 0,075 mL (0,5 mmol) de TREN en etanol absoluto (30 mL) con agitación constante. La adición se completó en 1 hora y la disolución resultante se mantuvo a reflujo con agitación durante 12 horas, al cabo de las cuales aparece un precipitado amarillo. Se filtró y el precipitado se descartó. Se concentró el filtrado hasta 20 mL, se enfrió apareciendo un nuevo precipitado que también se descartó. El filtrado se dejó reposar durante un tiempo formándose un precipitado

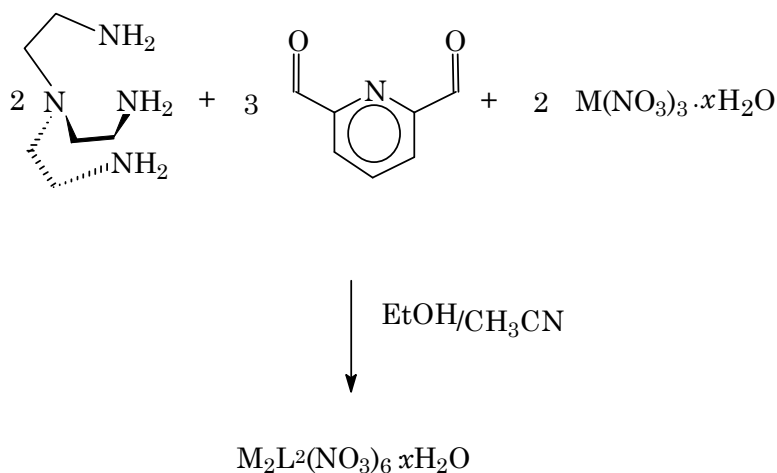
microcristalino que se separó por filtración y se lavó con dietiléter. En la tabla III.2 se dan las condiciones de reacción particulares para cada complejo.

Tabla III.2. Condiciones de reacción para la síntesis de los complejos de fórmula $ML^1(NO_3)_3 \cdot xH_2O$.

Metal	Sal metálica (g/mmol)	Peso del producto (g/mmol)	Rdto. (%)
Y	0,091 / 0,25	0,075 / 0,075	30
La	0,108 / 0,25	0,115 / 0,107	43
Ce	0,109 / 0,25	0,091 / 0,088	35
Pr	0,109 / 0,25	0,088 / 0,085	34
Nd	0,110 / 0,25	0,062 / 0,058	23
Sm	0,107 / 0,25	0,094 / 0,091	37
Eu	0,112 / 0,25	0,066 / 0,062	29
Gd	0,108 / 0,25	0,138 / 0,123	49
Tb	0,109 / 0,25	0,100 / 0,095	41
Dy	0,110 / 0,25	0,078 / 0,072	30
Ho	0,110 / 0,25	0,154 / 0,142	57
Er	0,111 / 0,25	0,070 / 0,066	26
Tm	0,111 / 0,25	0,127 / 0,117	47
Yb	0,117 / 0,25	0,080 / 0,075	30
Lu	0,113 / 0,25	0,062 / 0,058	23

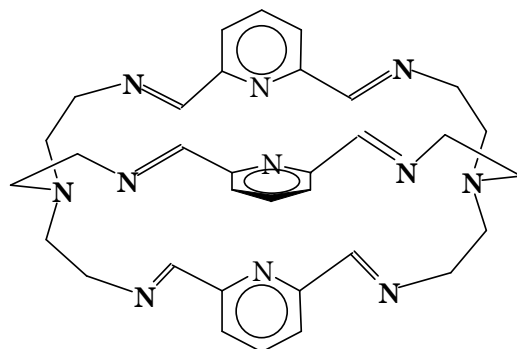
Se obtuvieron monocristales de los complejos de cerio, neodimio y europio aptos para su estudio por difracción de rayos X de monocristal. Los del primero crecieron a partir de la disolución de reacción, mientras que los de los otros dos se obtuvieron por recristalización de los sólidos en acetonitrilo/tolueno (1:1).

III.5.2. Síntesis de los Complejos con el Macrobiciclo L²



III.5.2.a. Complejos de Fórmula: M₂L²(NO₃)₆·xH₂O.

donde L² es:



Sobre una disolución de 2,6-diformilpiridina y M(NO₃)₃·xH₂O (M = Y, La-Lu, excepto Pm) en 50 mL de etanol absoluto, con agitación magnética y a reflujo, se goteó lentamente una disolución de TREN en etanol absoluto o acetonitrilo según los casos. La relación estequiométrica de los reactivos fue 3:2:2, respectivamente. La mezcla de reacción se mantuvo a reflujo hasta que la disolución cambió apreciablemente de color y se observó la aparición de un sólido. Entonces, se detuvo la reacción dejando enfriar la disolución hasta temperatura

ambiente. El precipitado se aisló por filtración y se lavó con el disolvente utilizado en la síntesis y con éter etílico. A continuación se dejó secar, primero al aire y después a vacío. En la tabla III.3 se dan las condiciones de reacción para cada complejo. Las aguas madres se concentraron en el rotavapor hasta la mitad de su volumen y se trataron con éter etílico. De esta forma se obtuvo una nueva fracción del precipitado que se lavó y secó aparte.

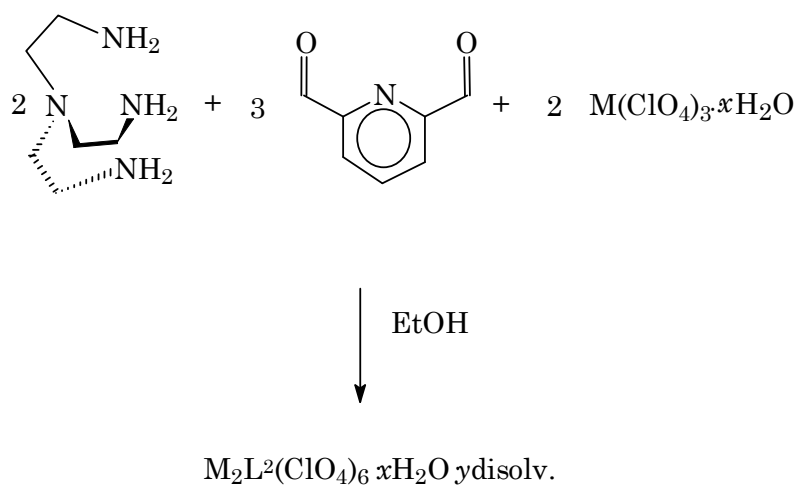
Tabla III.3. Condiciones de reacción para la síntesis de los complejos de fórmula $M_2L^2(NO_3)_6 \cdot xH_2O$.

M	Vol. de disolvente EtOH/CH ₃ CN (mL)	Sal metálica (g/mmol)	2,6-diformilpiridina (g/mmol)	TREN (mL/mmol)	Tiempo de reacción (h)	Peso del producto (g/mmol)	Rdto. (%)
Y	0 / 75	0,375 / 1,03	0,205 / 1,5	0,154 / 1,03	4 ½	0,428 / 0,31	30
La	50 / 25	0,415 / 1,01	0,202 / 1,5	0,15 / 1,01	21	0,451 / 0,36	72
Ce	50 / 25	0,437 / 1,01	0,210 / 1,5	0,15 / 1,01	28	0,602 / 0,41	83
Pr [•]	75 / 0	0,460 / 1,01	0,206 / 1,5	0,15 / 1,01	24	0,59 / 0,42	84
Nd	75 / 0	0,441 / 1,01	0,202 / 1,5	0,15 / 1,01	25	0,529 / 0,25	56
Sm	0 / 75	0,267 / 0,60	0,121 / 0,90	0,09 / 0,6	1 ½	0,231 / 0,16	79
Eu [•]	75 / 0	0,440 / 0,99	0,203 / 1,5	0,15 / 1,01	26	0,468 / 0,36	71
Gd	0 / 75	0,108 / 0,25	0,121 / 0,90	0,09 / 0,6	1	0,142 / 0,09	83
Tb [•]	75 / 0	0,435 / 1,01	0,202 / 1,5	0,15 / 1,01	20 ½	0,491 / 0,31	62
Dy	0 / 125	0,161 / 0,37	0,074 / 0,55	0,055 / 0,37	2	0,080 / 0,06	34
Ho	0 / 80	0,264 / 0,60	0,121 / 0,90	0,09 / 0,6	1	0,114 / 0,13	42
Er	0 / 80	0,266 / 0,60	0,121 / 0,90	0,09 / 0,6	2	0,114 / 0,08	27
Tm	0 / 80	0,222 / 0,62	0,127 / 0,91	0,095 / 0,62	1 ½	0,087 / 0,06	19
Yb	0 / 100	0,124 / 0,27	0,056 / 0,41	0,04 / 0,27	2	0,062 / 0,04	31
Lu	0 / 125	0,225 / 0,61	0,122 / 0,90	0,09 / 0,61	½	0,084 / 0,05	18

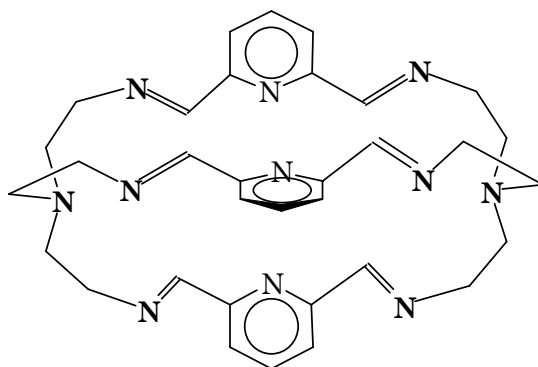
● se gotea aldehído sobre amina.

Los complejos de La, Eu y Lu son de color marrón oscuro, el de Nd de color marrón, el de Pr marrón claro, los de Ce, Dy, Ho, Er y Tm naranja oscuro, el de Yb naranja, el de Tb violeta oscuro, el de Gd amarillo, y el de Sm verde oscuro.

III.5.2.b. Complejos de Fórmula: $M_2L^2(ClO_4)_6 \cdot xH_2O \cdot ydisolv.$



donde L^2 es:



Se disolvieron 2,6-diformilpiridina y $M(ClO_4)_3 \cdot xH_2O$ ($M = La-Er$, excepto Pm), en relación molar 2:3, en 50 mL de acetonitrilo en un balón de dos bocas de 100 mL. Esta mezcla se mantuvo a reflujo con agitación constante. Cuando se alcanzó la temperatura de ebullición se goteó lentamente una disolución de TREN en 25 mL de acetonitrilo y en relación molar 2:3 respecto al dialdehído. Al apreciarse un cambio significativo de color, se detuvo la reacción. La disolución presentó una pequeña cantidad de sólido, en suspensión, que se separó por filtración y se desechó. El filtrado se concentró hasta 20 mL en el rotavapor y por adición de éter etílico se indujo la precipitación del producto que se aisló por filtración y se secó a vacío. En la tabla III.4 se dan las condiciones de reacción para cada complejo.

Tabla III.4. Condiciones de reacción para la síntesis de los complejos de fórmula $M_2L^2(ClO_4)_6 \cdot xH_2O \cdot ydisolv.$

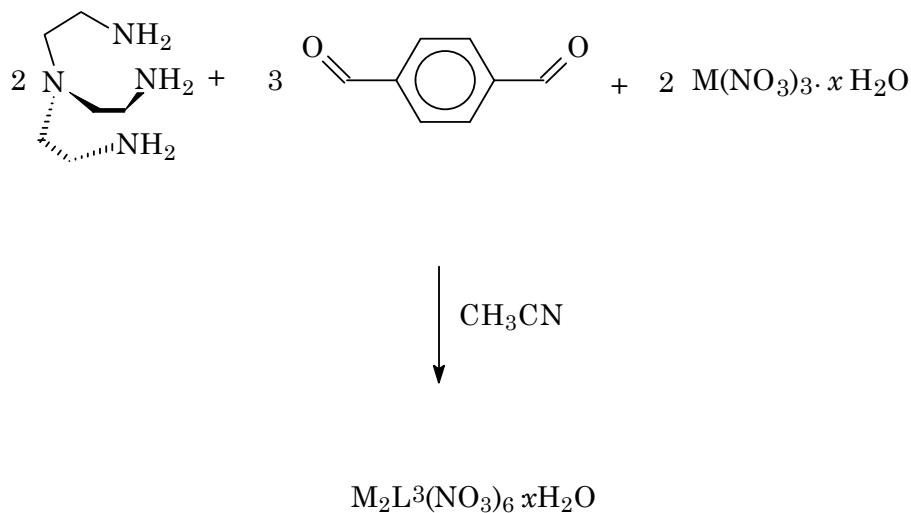
M	Sal metálica (g/mmol)	2,6-diformil- piridina (g/mmol)	TREN (mL/mmol)	Tiempo de reacción (h)	Peso del producto (g/mmol)	Rdto. (%)
La*	0,473 / 1,0	0,202 / 1,5	0,15 / 1,01	2	0,252 / 0,16	32
Ce	0,547 / 1,01	0,202 / 1,5	0,15 / 1,01	2	0,367 / 0,22	43
Pr	0,557 / 1,0	0,202 / 1,5	0,15 / 1,01	1 ½	0,474 / 0,27	55
Nd	0,551 / 1,01	0,202 / 1,5	0,15 / 1,01	4	0,589 / 0,29	59
Sm	0,480 / 1,0	0,202 / 1,5	0,15 / 1,01	4 ½	0,428 / 0,23	46
Eu	0,335 / 0,6	0,121 / 0,9	0,09 / 0,6	1 ½	0,217 / 0,13	42
Gd	0,564 / 1,01	0,202 / 1,5	0,15 / 1,01	1	0,551 / 0,31	62
Tb	0,339 / 0,6	0,121 / 0,9	0,09 / 0,6	1 ½	0,391 / 0,21	70
Dy	0,569 / 1,0	0,202 / 1,5	0,15 / 1,01	2	0,492 / 0,28	56
Ho	0,343 / 0,6	0,121 / 0,9	0,09 / 0,6	1 ½	0,323 / 0,17	58
Er	0,344 / 0,6	0,121 / 0,9	0,09 / 0,6	1 ½	0,289 / 0,16	53

* Se usó una mezcla de EtOH/CH₃CN 50/25 mL.

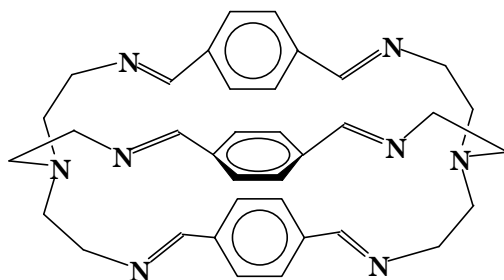
Los complejos de La, Pr y Sm son de color verde oscuro, los de Ce, Nd y Gd de color marrón, el de Eu marrón claro, los de Tb y Dy marrón oscuro y los de Ho y Er verde oliva.

III.5.3. Síntesis de los Complejos con el Macrobiciclo L³

III.5.3.a. Complejos de Fórmula: M₂L³(NO₃)₆·xH₂O.



donde L³ es:



En un balón de dos bocas de 250 mL se disolvieron 0,5 mmoles de M(NO₃)₃·xH₂O (M = Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm y Eu) y 0,101 g (0,75 mmoles) de tereftaldehído en 30 mL de acetonitrilo. Sobre esta disolución, a reflujo y con agitación, se goteó lentamente una disolución de 0,075 mL (0,5 mmoles de TREN en 30 mL de acetonitrilo). Tras la adición se observó la formación de un precipitado de color marrón claro. La reacción se mantuvo durante 4 h, al término de las cuales se filtró dicho precipitado, se lavó con éter etílico y se dejó secar al aire. En la tabla III.5 se dan las condiciones de reacción para cada complejo.

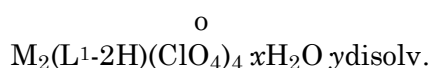
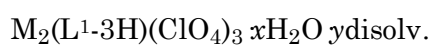
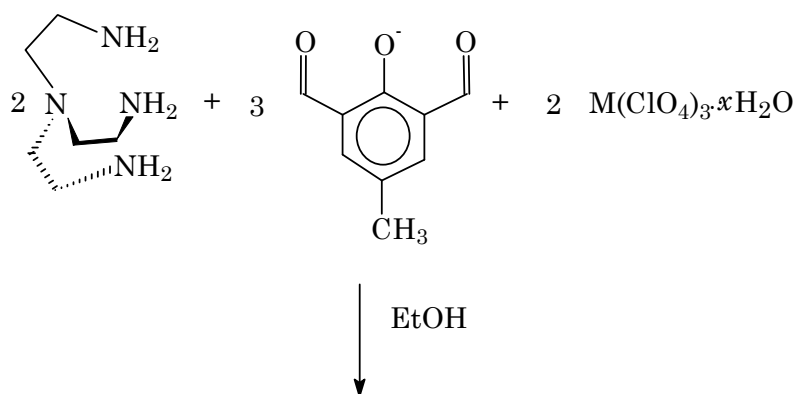
Tabla III.5. Condiciones de reacción para la síntesis de los complejos $M_2L^3(NO_3)_6 \cdot xH_2O$.

M	Sal metálica (g/mmol)	Peso del producto (g/mmol)	Rdto. (%)
La	0,217 / 0,5	0,278 / 0,212	85
Ce	0,217 / 0,5	0,283 / 0,221	89
Pr	0,218 / 0,5	0,289 / 0,230	92
Nd	0,219 / 0,5	0,292 / 0,228	87

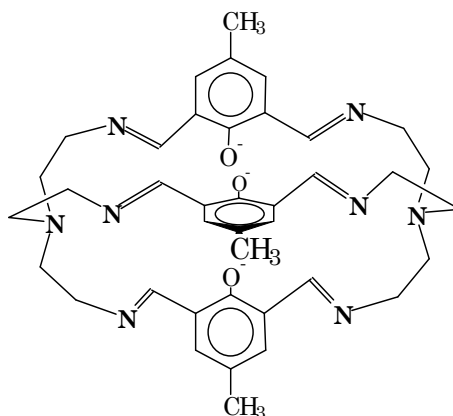
III.5.4. Síntesis de los Complejos con el Macrobiciclo Aniónico L¹-3H

III.5.4.a. Complejos de Fórmula: M₂(L¹-3H)(ClO₄)₃·xH₂O·ydisolv. y

M₂(L¹-2H)(ClO₄)₄·xH₂O·ydisolv.



donde L¹-3H es:



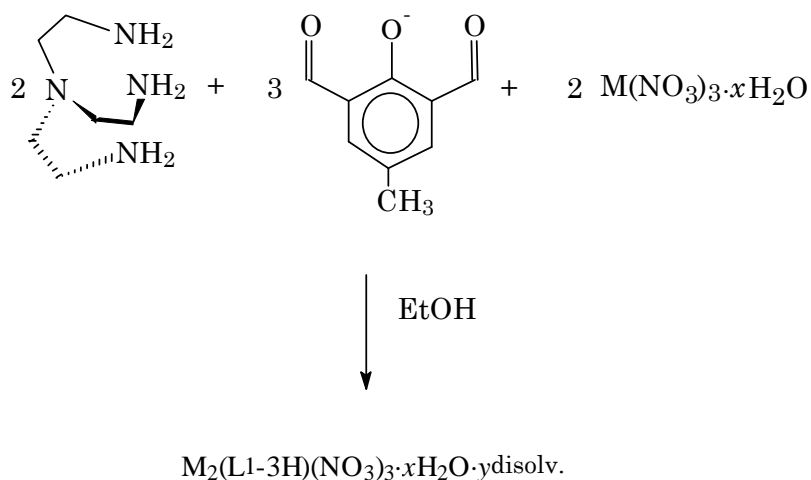
Se disolvieron 0,075 mL (0,5 mmol) de TREN y 0,75 mmol M(ClO₄)₃·xH₂O (M = La-Er, excepto Pm) en 30 mL de etanol absoluto, observándose de inmediato la formación de un precipitado blanco debido a la complejación entre el metal y la amina. Esta suspensión se mantuvo a reflujo con agitación magnética, tras lo cual comenzó a gotear una disolución de 2,6-diformil-4-metilfenolato de trietilamonio (preparado *in situ* por reacción de 0,123 g (0,75 mmol) de 2,6-diformil-4-metilfenol

con la cantidad estequiométrica de trietilamina) en 30 mL de etanol absoluto. Tras la adición se observó la formación de un precipitado naranja oscuro. La reacción se mantuvo por espacio de un día. El producto, de color naranja, se aisló por filtración y se lavó con dietiléter. En la tabla III.6 se dan las condiciones de reacción concretas para cada uno de estos complejos.

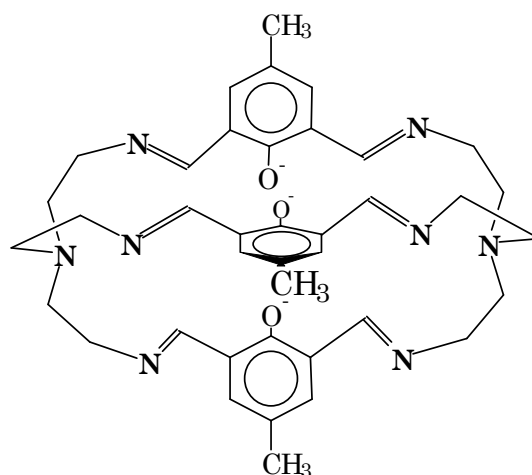
Tabla III.6. Condiciones de reacción para la síntesis de los complejos de fórmula $M_2(L^1-3H)(ClO_4)_3 \cdot xH_2O \cdot ydisolv.$ y $M_2(L^1-2H)(ClO_4)_2 \cdot xH_2O \cdot ydisolv.$

M	Sal metálica (g/mmol)	Tiempo de reacción (h)	Peso del producto (g/mmol)	Rdto. (%)
La	0,273 / 0,50	23	0,312 / 0,215	86
Ce	0,274 / 0,50	23	0,310 / 0,199	80
Pr	0,280 / 0,51	21	0,294 / 0,216	86
Nd	0,275 / 0,50	24	0,303 / 0,227	89
Sm	0,278 / 0,50	22	0,295 / 0,195	78
Eu	0,295 / 0,53	24	0,350 / 0,240	96
Gd	0,287 / 0,51	25	0,325 / 0,206	82
Tb	0,283 / 0,50	24	0,330 / 0,212	85
Dy	0,300 / 0,53	22	0,344 / 0,217	87
Ho	0,294 / 0,51	24	0,328 / 0,201	80
Er	0,287/0,50	22	0,359 / 0,233	93

III.5.4.b. Complejos de Fórmula: $M_2(L^1-3H)(NO_3)_3 \cdot xH_2O \cdot ydisolv.$



donde (L^1-3H) es:



En 30 mL de etanol absoluto se disolvieron 0,5 mmol de $M(NO_3)_3 \cdot xH_2O$ y 0,75 mmol de 2,6-diformil-4-metilfenolato de trietilamonio (preparado *in situ* por reacción de 0,123 g (0,075 mmol) de 2,6-diformil-4-metilfenol con la cantidad estequiométrica de trietilamina). Se observó la aparición de un precipitado amarillo debido a la formación de un complejo entre el nitrato metálico y el fenolato. Esta suspensión se mantuvo a reflujo y con agitación durante 15 min, y a continuación se goteó lentamente una disolución de 0,075 mL (0,5 mmol) de TREN en 30 mL de etanol absoluto. La reacción se mantuvo entre 2-22 horas, dependiendo del metal,

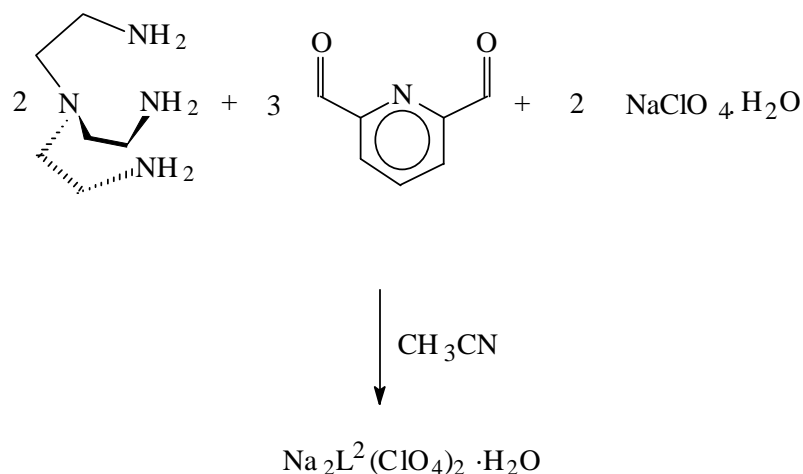
al cabo de las cuales se observó la formación de un sólido de color naranja que se descartó. El filtrado se concentró en el rotavapor hasta que se observa la formación de precipitación. Este precipitado, de color naranja, se aisló por filtración y se lavó con éter dietílico. En la tabla III.7 se dan las condiciones de reacción para cada uno de estos complejos.

En las aguas madres de los complejos de Yb y Lu se formaron cristales aptos para su caracterización por difracción de rayos X de monocristal, que se quiebran cuando son expuestos al aire por pérdida del disolvente.

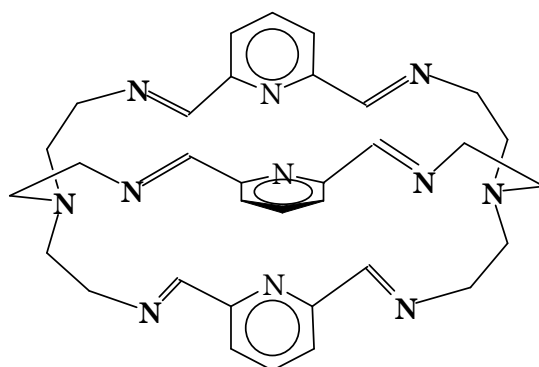
Tabla III.7. Condiciones de reacción para la síntesis de los complejos de fórmula $M_2(L^1-3H)(NO_3)_3 \cdot xH_2O$.

M	Sal metálica (g/mmol)	Tiempo de reacción (h)	Peso del producto (g/mmol)	Rdto. (%)
Y	0,183 / 0,50	2	0,085 / 0,075	30
Gd	0,217 / 0,50	15	0,094 / 0,076	30
Tb	0,218 / 0,50	5	0,097 / 0,079	32
Dy	0,219 / 0,50	2	0,015 / 0,012	5
Ho	0,221 / 0,50	3	0,021 / 0,017	7
Tm	0,222 / 0,50	22	0,093 / 0,073	29
Yb	0,218 / 0,50	12	0,077 / 0,058	23
Lu	0,181 / 0,39	23	0,022 / 0,017	7

III.6. SINTESIS DEL COMPLEJO: $\text{Na}_2\text{L}^2(\text{ClO}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$



donde L^2 es:



En un balón de dos bocas de 100 mL se disolvieron 0,084 g (0,6 mmoles) de perclorato de sodio monohidratado y 0,09 mL (0,6 mmoles) de TREN en 50 mL de etanol absoluto. La disolución se mantuvo a reflujo y con agitación. En cuanto se alcanzó la temperatura de ebullición, se goteó una suspensión de 0,9 mmoles de diformilpiridina (0,122 g en 20 mL de metanol). El tiempo total de reacción fue de 7 horas. Cuando se detuvo la reacción, la disolución se había oscurecido y se observó la aparición de un sólido muy fino en suspensión. Este sólido se aisló por

filtración y el filtrado se concentró a sequedad. El producto obtenido se purificó por recristalización en metanol. Se recuperaron de la disolución metanólica 0,142 g de producto (Rdto. 52%).

Análisis elemental: C: 43,2%; N: 17,3%; H: 5,2%. Calculado para $\text{Na}_2\text{C}_{33}\text{H}_{39}\text{N}_{11}\text{Cl}_2\text{O}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$: C: 43,7%; N: 17,0% H: 5,2%.

Espectroscopía IR (en KBr): 1649 (m) $\nu(\text{C}=\text{N})_{\text{imi}}$; 1585 (m) $\nu(\text{C}=\text{N})_{\text{py}}$; 1122(f) 1109 (f) 1088 (m) 1037 (m) 636 (m) 624 (m).

El producto se recristalizó en metanol por difusión con éter. Los cristales obtenidos responden al **análisis elemental:** C: 46,7%; N: 18,2%; H: 4,9%. Calculado para $\text{Na}_2\text{C}_{33}\text{H}_{39}\text{N}_{11}\text{Cl}_2\text{O}_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$: C: 46,5%; N: 18,1% H: 4,9%, pero no resultaron aptos para su caracterización por difracción de rayos X de monocristal.

III.7. DATOS CRISTALOGRAFICOS Y DE REFINADO DE LAS ESTRUCTURAS CRISTALINAS

El complejo $[\text{DyL}^1(\text{NO}_3)][\text{Dy}(\text{NO}_3)_5] \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ se cristalizó de una disolución de acetonitrilo por lenta evaporación. Los datos cristalográficos más relevantes se indican en la tabla III.8. Las dimensiones de la celdilla unidad se determinaron con 25 reflexiones y una posición angular de θ entre 5 y 10 grad. Los datos de intensidad de las 8564 reflexiones, en el rango de hkl (-14, -17, 0) a (13, 17, 18) y valores límite de θ ($0^\circ < \theta < 23^\circ$) se midieron, usando la técnica de escaneado ω - 2θ y una variable promedio de escaneo con un tiempo máximo de escaneo de 60 s por reflexión. La intensidad de referencia se chequeó a partir de los datos recogidos por la monitorización de tres reflexiones standard cada 60 min. Los factores de corrección finales están entre 0,977 y 1,074. Se llevó a cabo un análisis del perfil de todas las reflexiones.^[361] La estructura se resolvió por el método Patterson utilizando la guía DIRDIF.^[362]

El refinado isotrópico por mínimos cuadrados se realizó utilizando el paquete de programas SHELXL93.^[363] En esta etapa se realizó una corrección empírica de absorción XABS2.^[364] Los factores de corrección del mínimo y máximo de transmisión son, respectivamente 0,709 y 1,00. Los átomos de hidrógeno se colocaron geoméricamente. Durante la etapa final del refinado se corrigieron los parámetros posicionales de F^2 y los parámetros de anisotropía térmica de todos los átomos excepto los hidrógenos, usando un paquete de programas SHELXL93. Todos estos fueron refinados anisotrópicamente (excepto un átomo de carbono de las moléculas de acetonitrilo). Los factores convencionales son $R = 0,068$ y $wR2 = 0,179$ para las 5082 reflexiones observadas y 732 variables. La función minimizada es $[\sum w(F_0^2 - F_c^2)^2 / \sum w(F_0^2)^2]^{1/2}$, $w = 1/[\sigma^2(F_0^2) + (0,0971P)^2 + 24,44P]$ con $\sigma(F_0^2)$ de conteo estadístico y $P = (\text{Max}(F_0^2, O) + 2 * F_c^2) / 3$. El cambio máximo del radio e.s.d. de los ciclos de mínimos cuadrados en la última matriz completada es -0,87. La diferencia final del mapa de Fourier no mostró ningún pico por encima de $1,32 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$

y no presentó más profundidad de $-1,74 \text{ e } \text{Å}^{-3}$. Se encontraron cuatro picos más profundos de $-1,0 \text{ e } \text{Å}^{-3}$, el de máxima profundidad estaba muy cerca del Dy(2), y el resto próximos del Dy(1). Los ocho picos más altos de $1,0 \text{ e } \text{Å}^{-3}$ fueron localizados próximos a ambos átomos de Dy, y el resto (más débiles que $1,1 \text{ e } \text{Å}^{-3}$) fueron localizados en regiones desordenadas del disolvente. El mapa cristalográfico se realizó por medio del paquete de programas EUCLID.^[365] Los factores de dispersión atómica se tomaron de las Tablas Internacionales de Cristalografía de rayos X.^[366] Los cálculos geométricos se hacen con PARST.^[367] Todos los cálculos fueron hechos en la Universidad de Oviedo.

Los datos de rayos X de los cristales de los complejos $[\text{CeL}^1(\text{NO}_3)](\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{CH}_3\text{OH} \cdot 0,5\text{CH}_3\text{CN}$, $[\text{NdL}^1(\text{NO}_3)](\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y $[\text{EuL}^1(\text{NO}_3)](\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ fueron tomados a temperatura ambiente, en un difractómetro Nicolet R3. El complejo de $[\text{CeL}^1(\text{NO}_3)](\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{CH}_3\text{OH} \cdot 0,5\text{CH}_3\text{CN}$ cristalizó de las aguas madres de etanol. Los complejos de $[\text{NdL}^1(\text{NO}_3)](\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y $[\text{EuL}^1(\text{NO}_3)](\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ cristalizaron a partir de una disolución de acetonitrilo/tolueno. El complejo de Ce formó cristales cúbicos naranjas y los complejos de Nd y Eu forman cristales prismáticos amarillos, cristales que se quiebran al aire por pérdida de disolvente. Los datos cristalográficos más significativos se recogen en la tabla III.8. Se midieron 7574, 7772 y 7342 reflexiones, respectivamente, todas ellas se corrigieron para los efectos Lorentz y de polarización (pero no por absorción), de las cuales 6362, 6199 y 7342 reflexiones independientes exceden del nivel de significación $|F|/\sigma(|F|) > 4,0$. La estructura se resolvió por métodos directos y se refinó por métodos de mínimos cuadrados de matriz completa basada en F^2 . Los átomos de hidrógeno se incluyeron en posiciones calculadas y se refinaron anisotrópicamente. El refinamiento condujo a un $R = 0,0565, 0,0477$ y $0,0555$, respectivamente ($wR_2 = 0,1636, 0,1400$ y $0,1498$ para 6362, 6199 y 6215 datos únicos, en cada caso, 585, 560 y 568 variables, media y máximo $\delta/\sigma = 0,000, 0,000$ en los tres casos), permitiendo la anisotropía térmica de todos los átomos que no fueran hidrógeno. El mínimo y máximo final de densidad electrónica fue de $-0,237$ y $0,299 \text{ e } \text{Å}^{-3}$. En los últimos pasos del refinado

se utilizó un esquema de peso $w = 1/[\sigma^2(F_0^2) + (0,0959P)^2 + 5,1938P]$ $w = 1/[\sigma^2(F_0^2) + (0,0966P)^2 + 9,9102P]$ y $w = 1/[\sigma^2(F_0^2) + (0,1005P)^2 + 11,7539P]$, respectivamente, donde $P = (F_0^2 + 2*F_c^2)/3$ para los tres cristales. Los cálculos se realizaron en un ordenador Viglen 486dx, utilizando el paquete de programas SHELX93.^[368]

La adquisición de datos para los cristales del complejo $[\text{YL}^1(\text{NO}_3)][\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}] \cdot (\text{NO}_3) \cdot \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} \cdot \text{CH}_3\text{CN}$, $[\text{Yb}_2(\text{L}^1-3\text{H})(\text{NO}_3)_2](\text{NO}_3) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ y del complejo $[\text{Lu}_2(\text{L}^1-3\text{H})(\text{NO}_3)_2](\text{NO}_3) \cdot 2,5\text{H}_2\text{O} \cdot \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ se realizaron a baja temperatura en un difractómetro Siemens SMART CCD. El complejo $[\text{YL}^1(\text{NO}_3)][\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}] \cdot (\text{NO}_3)_2 \cdot \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} \cdot \text{CH}_3\text{CN}$, $[\text{Yb}_2(\text{L}^1-3\text{H})(\text{NO}_3)_2](\text{NO}_3) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ y el complejo $[\text{Lu}_2(\text{L}^1-3\text{H})(\text{NO}_3)_2](\text{NO}_3) \cdot 2,5\text{H}_2\text{O} \cdot \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ cristalizaron en acetonitrilo/tolueno como cristales prismáticos amarillos en el primero de los casos y en las aguas madres de etanol como cristales prismáticos naranjas en el segundo y tercer caso. El complejo de Y formó cristales prismáticos amarillos y los complejos de Yb y Lu prismáticos naranjas. Los datos cristalográficos más significativos están recogidos en la tabla III.8. Se midieron 11546, 3412 y 42911 reflexiones, respectivamente, todas ellas se corrigieron para los efectos de Lorentz y de polarización (pero no por absorción), de las cuales 9102, 3412 y 5957 reflexiones independientes excedieron del nivel de significación $|F|/\sigma(|F|) > 4,0$. Los datos de las bandas fueron integrados usando la matriz de orientación calculada a partir de los datos obtenidos en el cálculo de las dimensiones de la celda unidad y refinada a partir de los datos de los primeros barridos de bandas estrechas utilizando el software Siemens SAINT. La corrección de la absorción empírica se realizó mediante un modelo elipsoidal resultando unos coeficientes de transmisión mínimo y máximo de 0,5327 - 0,3136, 0,191397 - 1,000000 y 0,515808 - 0,725063, respectivamente. La estructura se resolvió por métodos directos y se refinó por el método de mínimos cuadrados de matriz completa basado en F^2 utilizando el software Siemens SHELXTL-PC. Los átomos de hidrógeno se incluyeron en las posiciones calculadas y se refinaron anisotrópicamente. Los factores convencionales son $R1 = 0,1184$ y $wR2 = 0,2618$,

$R1 = 0,2660$ y $wR2 = 0,4143$, $R1 = 0,0595$ y $wR2 = 0,1090$, respectivamente, para las 9097, 3245 y 5932 reflexiones observadas y 279, 789 y 603 variables, media y máximo $\delta/\sigma = 0,000, 0,000$, en los tres casos, permitiendo la anisotropía térmica de todos los átomos que no fueran hidrógeno. El mínimo y máximo final de densidad electrónica fue de $-1,777 - 0,940$, $-6,831 - 3,248$ y $-1,563 - 0,979 \text{ e} \cdot \text{Å}^{-3}$, respectivamente. En los últimos pasos del refinado se utilizó un esquema de peso $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0,1317P)^2 + 27,8373P]$, $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0,1000P)^2 + 0,0000P]$ y $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0,0600P)^2 + 11,3172P]$, respectivamente, donde $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$ para los tres cristales. El cálculo de los coeficientes $R1$ y $wR2$ se realizó de acuerdo con las fórmulas $\sigma^2(|F_o|)$ donde $R1 = \sum | |F_o| - |F_c| | / \sum |F_o|$ y $wR2 = \{ \sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [wF_o^4] \}^{1/2}$ en donde $w = 1/[\sigma^2(|F_o|)]$.

Tabla III.8. Datos cristalográficos y de refinado de las estructuras cristalinas.

	[CeL'(NO ₃)](NO ₃) ₂ ·H ₂ O·CH ₃ OH·0,5CH ₃ CN	[NdL'(NO ₃)](NO ₃) ₂ ·2H ₂ O	[EuL'(NO ₃)](NO ₃) ₂ ·H ₂ O·CH ₃ CN
Fórmula	C ₄₁ H ₅₅ N _{11,50} O ₁₃ Ce	C ₃₉ H ₄₈ N ₁₁ O ₁₃ Nd	C ₄₁ H ₅₁ N ₁₂ O ₁₄ Eu
P. molecular	1057,08	1055,12	1087,90
Grupo espacial	P $\bar{1}$	P $\bar{1}$	P $\bar{1}$
Sist. cristalog.	Triclinico	Triclinico	Triclinico
Z	2	2	2
a, Å	10,853(3)	10,835(2)	10,896(2)
b, Å	12,746(3)	12,544(3)	12,566(4)
c, Å	17,907(5)	17,701(2)	17,688(3)
α , °	98,09(2)	82,220(10)	81,23(2)
β , °	89,99(2)	89,240(10)	89,500(10)
γ , °	96,34(2)	84,45(2)	84,72(3)
V, Å ³	3065 (2)	2372,5(8)	2383,3(10)
ρ (calc.)g/cm ³	1,440	1,477	1,516
μ (Mo-K α)mm ⁻¹	1,006	1,170	1,392
F(000)	1087	1078	1112
Tamaño del monocristal	0,43 × 0,28 × 0,22 mm	0,55 × 0,33 × 0,22 mm	0,55 × 0,33 × 0,22 mm
λ , Å	0,71073	0,71073	0,71073
T*, K	293 (2)	293 (2)	293 (2)
R1 I>2 σ (I)	0,0565	0,0477	0,0555
wR2 I>2 σ (I)	0,1543	0,1400	0,1498
R1 total	0,0689	0,0536	0,0612
wR2 total	0,1636	0,1467	0,1562

Tabla III.8.(continuación) Datos cristalográficos y de refinado de las estructuras cristalinas.

	$[\text{Dy}^{\text{I}}\text{NO}_3]_2[\text{Dy}(\text{NO}_3)_5]_2(\text{CH}_3\text{CN})$	$[\text{Y}^{\text{I}}(\text{NO}_3)]_2[\text{Y}(\text{NO}_3)_5]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} \cdot (\text{NO}_3)_2 \cdot \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} \cdot \text{CH}_3\text{CN}$	$[\text{Yb}_2(\text{L}^{\text{I}}-3\text{H})(\text{NO}_3)_2](\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	$[\text{Lu}_2(\text{L}^{\text{I}}-3\text{H})(\text{NO}_3)_2](\text{NO}_3)_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O} \cdot \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$
Fórmula	$\text{C}_{43}\text{H}_{54}\text{N}_{16}\text{O}_{21}\text{Dy}_2$	$\text{C}_{45}\text{H}_{56}\text{N}_{15}\text{O}_{25}\text{Y}_2$	$\text{C}_{39}\text{H}_{51}\text{N}_{11}\text{O}_{15}\text{Yb}_2$	$\text{C}_{41}\text{H}_{56}\text{Lu}_2\text{N}_{11}\text{O}_{16,5}$
P. molecular		1384,87	1260,09	1300,92
Grupo espacial	$\bar{P}1$	$\bar{P}1$	$P4_212$	$P4_212$
Sist. cristalog.	Triclinico	Triclinico	Tetragonal	Tetragonal
Z		2	8	8
a, Å	12,947(9)	12,723(2)	17,6844(4)	17,7057(2)
b, Å	15,721(11)	14,047(3)	17,6844(4)	17,7057(2)
c, Å	16,60(2)	16,943(3)	28,8777(10)	39,0649(5)
α , °	97,08(7)	66,07(2)	90,00	90
β , °	106,0(2)	79,838(12)	90,00	90
γ , °	104,14(7)	81,616(14)	90,00	90
V, Å ³	3082(5)	2715,0(9)	9031,2(4)	9111,6(2)
$\rho(\text{calc.})/\text{g/cm}^3$	1,57	1,694	1,778	1,881
$\mu(\text{Mo-K}\alpha)/\text{mm}^{-1}$	2,487	2,229	4,195	4,392
F(000)	1448	1418	4568	5072
Tamaño del monocristal	0,26 x 0,20 x 0,30 mm	0,55 x 0,45 x 0,30 mm	0,05 x 0,15 x 0,45 mm	0,35 x 0,20 x 0,10
λ , Å	0,71073	0,71073	0,71073	0,71073
T ^a , K	200(0)	133(2)	173(2)	173(2)
R1 I>2 σ (I)	0,068	0,0885	0,1934	0,0429
wR2 I>2 σ (I)	0,179	0,2337	0,3644	0,0974
R1 total		0,1179	0,2660	0,0595
wR2 total		0,2629	0,4143	0,1090

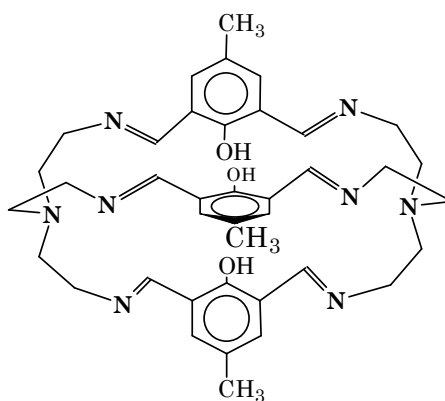
III.8. CALCULOS DE DINAMICA MOLECULAR PARA EL MACROBICICLO L¹

Los posibles conformeros que puede adoptar el receptor L¹ se calcularon a partir de modelos desarrollados mediante estudios de mecánica molecular basados en un campo de fuerza MMX de J.J. Gajewski y K.E. Gilbert, extensión y mejora de Allinger,^[369] en el programa PCMODEL.^[370]

Como modelo de partida se consideró la conformación del macrobicyclo L¹ tal como se encuentra en el cristal del complejo de cerio, [CeL¹(NO₃)](NO₃)₂·H₂O·CH₃OH·0,5CH₃CN cuya estructura se resolvió por difracción de rayos X de monocristal. Dicho conformero se sometió a una serie de dinámicas moleculares con un tiempo de equilibración de 2000 ps y salvando conformeros cada 1000 ps. Una vez finalizadas las dinámicas, los diferentes conformeros obtenidos se minimizaron mediante cálculos de mecánica molecular dando como resultado los modelos de menor energía para cada conformación.

IV. RESULTADOS Y DISCUSION

IV.1. COMPLEJOS DE ITRIO Y LANTANIDOS CON L¹



L¹

Algunos investigadores^[371, 372] han intentado preparar el macrobicyclo L¹ por síntesis directa a partir de los precursores orgánicos pero obtuvieron mezclas de las que no fue posible aislar y caracterizar el criptando. Nosotros hemos reproducido el experimento en condiciones de alta dilución y, aunque el análisis elemental del sólido amarillo aislado no es demasiado bueno, el espectro de masas FAB muestra un pico a m/z 677 correspondiente a $[L^1+1]^+$ al tiempo que sus espectros de IR y RMN de protón son consistentes con la formación del macrobicyclo esperado. La ausencia de bandas debidas a grupos carbonilo y amino, junto con la aparición de una banda a 1635 cm^{-1} debida a la tensión $\nu(\text{C}=\text{N})$ del grupo imínico, indica que la condensación y la ciclación han tenido lugar. Además, el espectro de RMN ¹H en CDCl₃ a 298 K muestra seis singletes anchos para OH (δ 14,03), N=CH (δ 8,50), H-Ar (δ 7,14),

-CH₂CH₂- (δ 3,64 y 2,91) y -CH₃ (δ 1,60); el espectro a baja temperatura (203 K) refleja el desdoblamiento de las señales de los protones de los grupos imínicos y de los protones de los grupos aromáticos en tres picos perfectamente diferenciados en cada caso, lo que indica que a temperatura ambiente lo que se está produciendo es un equilibrio rápido entre las diferentes conformaciones posibles de los ligandos,

mientras que a baja temperatura estos cambios son lentos en la escala de tiempos de RMN. En estado sólido, con el paso del tiempo, se aprecia un envejecimiento del compuesto que se traduce en una disminución de la solubilidad.

Desde el punto de vista estructural, en este receptor macrobicclico se pueden considerar diferentes conformaciones que vienen determinadas por: **i)** la disposición relativa de los grupos imínicos con respecto al anillo fenólico, **ii)** la orientación del par electrónico no enlazante de los nitrógenos cabeza y **iii)** la posibilidad de existencia de enlace de hidrógeno intramolecular entre los grupos fenólicos e imínicos. Tal como se muestra en la fig. IV.1, nos podemos encontrar con ambos nitrógenos de los grupos imínicos orientados hacia el mismo lado (disposición que etiquetaremos como *s*), o bien orientados en anti (*a*). Considerando, además, que el receptor L^1 posee tres cadenas, podemos tener cuatro posibles conformeros: *sss*, *aaa*, *ssa*, *aas*, que se triplicarían debido a que los nitrógenos cabeza pueden orientar su par electrónico no enlazante hacia el interior de la cavidad macrobicclica (*endo*) o hacia el exterior (*exo*). El número de conformaciones viables para L^1 se incrementa todavía más debido a la posible existencia de enlace de hidrógeno intramolecular entre cada grupo fenólico y los nitrógenos imínicos.

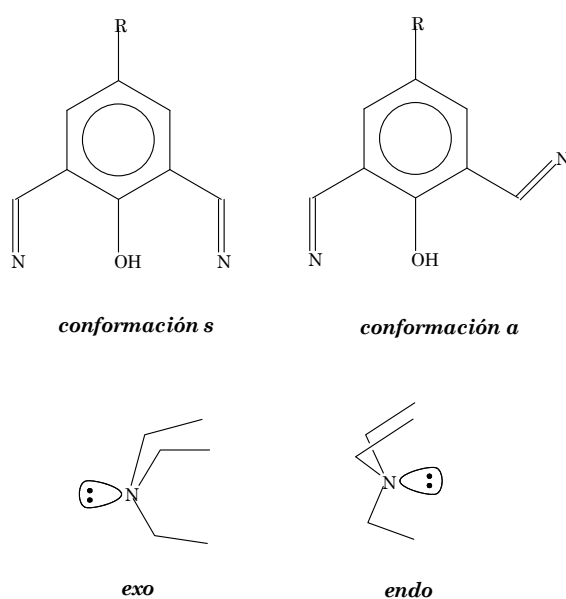
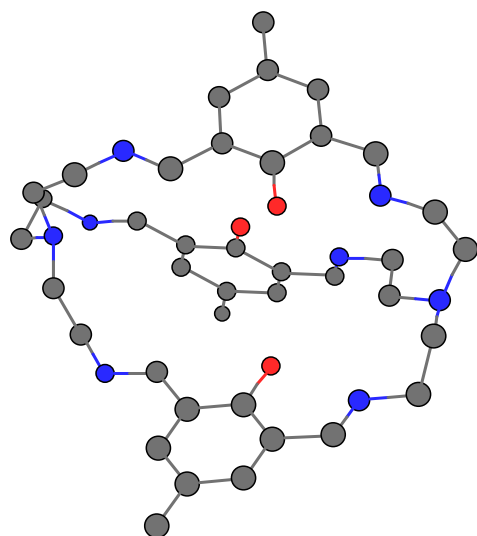
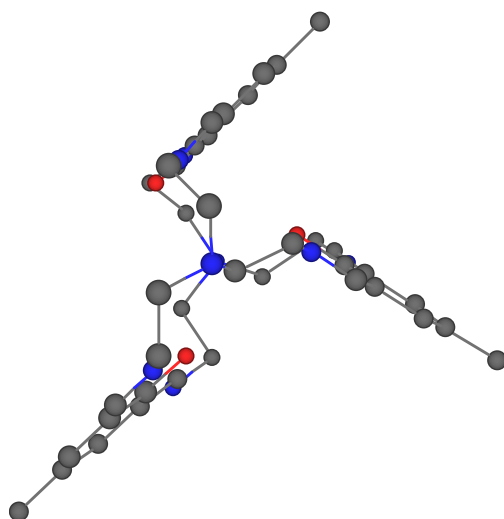


Figura IV.1. Confórmeros.

Ante la imposibilidad de obtener cristales de L^1 aptos para su estudio por difracción de rayos X, se optó por realizar un modelo de su posible estructura mediante un cálculo de mecánica molecular con un campo de fuerza MMX tal como se detalla en la parte experimental. Para ello, se introdujeron los datos correspondientes al macrobicyclo L^1 en la conformación en la que se presenta en el cristal del complejo de cerio, que se describirá mas adelante, y se sometió a una dinámica molecular para encontrar el conformero de menor energía. Tras la minimización de los modelos obtenidos se seleccionó el de menor energía (88,62 kcal mol⁻¹) que presenta la conformación *sss* para los enlaces imínicos y la orientación *endo* de los nitrógenos cabeza. Debemos indicar que, cuando se llevó a cabo la dinámica, mientras que los cambios en la conformación alrededor del nitrógeno cabeza tuvieron lugar de forma relativamente rápida, pero no se consiguió la rotación alrededor del enlace C-C_{ar}. Para salvar este problema, se diseñaron una serie de modelos de estos conformeros modificando manualmente las posiciones de los grupos imínicos. En la búsqueda de mínima energía restringimos el número de conformeros a cuatro estructuras iniciales cuyas respectivas energías eran (kcal mol⁻¹) de *sss* (96,72), *ssa* (84,92), *saa* (82,72) y *aaa* (77,3). Los cuatro modelos se sometieron a una nueva dinámica molecular tras la cual se encontró un conformero de energía 71,4 kcal mol⁻¹, mostrado en la fig. IV.2, con una disposición *aaa* de los grupos imínicos de las cadenas, con uno de los nitrógenos cabeza en *exo* y el otro en *endo* y en la que cada anillo aromático y grupos imínicos adyacentes se encuentran en el mismo plano. En este conformero de mínima energía se aprecia, asimismo, la existencia de enlaces de hidrógeno intramoleculares que implican a los grupos fenólicos y a los nitrógenos imínicos localizados más próximos al nitrógeno cabeza de puente *exo* y cada uno de los anillos aromáticos y sus grupos imínicos adyacentes se encuentran en un mismo plano. La conformación no es totalmente eclipsada; se observan ligeras torsiones en las cadenas etilénicas debido a que la conformación es *aaa*.



(a)



(b)

Figura IV.2. Confórmero de menor energía calculado para el receptor macrobicíclico L^1 ; a) vista frontal, b) vista a través del eje N--N.

Para preparar los correspondientes complejos de los iones lantánidos e itrio con este receptor macrobicíclico hemos recurrido a un proceso de síntesis en un solo paso tal y como se describe en la parte experimental. Se han preparado dos series de complejos: **i)** de fórmula general $M_2L^1(NO_3)_6 \cdot xH_2O$, y **ii)** de fórmula general $ML^1(NO_3)_3 \cdot xH_2O$; que se discuten a continuación.

IV.1.2. Complejos de Fórmula: $M_2L^1(NO_3)_6 \cdot xH_2O$.

Con idea de incorporar dos iones metálicos en el interior de la cavidad del macrobicyclo L^1 , se llevó a cabo la reacción entre 2,6-diformil-4-metilfenol y TREN en presencia de nitratos de lantánidos e itrio hidratados en relación molar 3:2:2, en etanol, obteniéndose productos amarillos, estables al aire, cuyo análisis elemental concuerda con la fórmula $M_2L^1(NO_3)_6 \cdot xH_2O$ (M = Y, La, Ce, Pr, Nd, Eu; Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb) (disolv: CH_3CN , Et_2O y/o $EtOH$) con rendimientos que varían desde el 25%, para el complejo de Y, hasta el 87% para el complejo de La. Algunos de ellos contienen moléculas de disolvente. Estos compuestos son muy solubles en DMSO y DMF, muestran una solubilidad moderada en agua, acetonitrilo, etanol y metanol y muy baja en cloroformo y diclorometano. Los datos de conductividad molar, medidos en DMF, caen en el intervalo que se recoge en la bibliografía para electrolitos 3:1 en este disolvente.^[373] Los valores de conductividad molar para cada complejo, así como los datos de sus análisis elementales y los rendimientos de los procesos, se recogen en la tabla IV.1.

Tabla IV.1. Datos analíticos, rendimientos y conductividades molares, en DMF, para los complejos $M_2L^1(NO_3)_6 \cdot xH_2O \cdot ydisolv$.

M	x	y	Análisis (%)*			Rdto. (%)	Λ_M ($\Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$)
			%C	%N	%H		
Y	2	2(EtOH)	38,3 (38,1)	14,8 (14,5)	4,6 (4,8)	25	183
La	4	–	33,4 (33,5)	13,3 (14,0)	3,9 (4,1)	87	214
Ce	4	–	33,6 (33,4)	13,8 (14,0)	4,0 (4,0)	79	231
Pr	4	–	33,7 (33,4)	13,7 (14,0)	4,2 (4,0)	50	209
Nd	4	–	33,1 (33,2)	13,9 (13,9)	4,1 (4,0)	78	212
Eu	6	–	32,7 (32,1)	13,1 (13,4)	4,1 (4,1)	47	205
Gd	4	0,5(Et_2O)	33,8 (33,4)	13,3 (13,3)	4,1 (4,2)	40	204
Tb	1	1,5(Et_2O)	36,1 (36,1)	13,4 (13,1)	4,3 (4,3)	73	204
Dy	8	–	30,9 (30,9)	13,0 (12,9)	4,1 (4,3)	35	210
Ho	4	0,5(Et_2O)	33,1 (33,1)	13,1 (13,2)	4,2 (4,1)	55	214
Er	4	1(Et_2O)	33,4 (33,8)	12,9 (12,8)	4,3 (4,4)	40	206
Tm	8	–	30,2 (30,6)	12,2 (12,8)	3,9 (4,2)	30	224
Yb	6	–	31,5 (31,2)	12,4 (13,1)	4,0 (4,0)	30	208

* Entre paréntesis se indican los valores teóricos

IV.1.1.a. Caracterización Estructural por Difracción de Rayos X

Se obtuvieron monocristales de los complejos de disprosio e itrio, por lenta evaporación a partir de una disolución de acetonitrilo los primeros, y de una disolución acetonitrilo/tolueno (1:1) los segundos. Aunque los cristales presentaban una gran tendencia a resquebrajarse cuando se aislaban de la disolución en la que habían crecido, fueron lo suficientemente estables para caracterizarlos por difracción de rayos X de monocristal. El análisis estructural haciendo uso de esta técnica demuestra que únicamente uno de los iones metálicos se encuentra en el interior de la cavidad del macrobicyclo.

El cristal del complejo de disprosio contiene dos unidades estructurales diferentes: el catión $[\text{DyL}^1(\text{NO}_3)]^{2+}$ y el anión $[\text{Dy}(\text{NO}_3)_5]^{2-}$ mostrados en las fig. IV.3 y IV.4, respectivamente. La red cristalina también contiene moléculas de acetonitrilo y la pérdida de estas moléculas de disolvente parece ser la razón de la tendencia de los cristales a resquebrajarse.

En el catión complejo $[\text{DyL}^1(\text{NO}_3)]^{2+}$, el ion metálico se sitúa asimétricamente con respecto a la cavidad del criptando, localizándose en uno de sus extremos coordinado a tres átomos de nitrógeno imínicos, los tres oxígenos fenólicos y uno de los nitrógeno cabeza. La esfera de coordinación se completa con el átomo de oxígeno de un ion nitrato que actúa como monodentado y el poliedro de coordinación, mostrado en la fig. IV.5, se puede describir como un dodecaedro de caras triangulares distorsionado. En la tabla IV.2 se indican las dimensiones del mismo. A la vista de los valores encontrados para las distancias de enlace puede apreciarse la débil interacción existente entre el ion metálico y el nitrógeno amina cabeza en contraste con la fuerte interacción con los nitrógenos imínicos y los oxígenos fenólicos. Es interesante observar como se pliega el macrobicyclo L^1 en torno al ion metálico: los tres brazos del ligando se flexionan alrededor del eje que pasa a través de los dos nitrógenos ternarios cabeza puente dando lugar a una conformación que recuerda una triple hélice. Esta característica permite a los átomos dadores colocarse lo más próximos posible del ion metálico, aunque ello

fuerce a los fragmentos N=CH-Ph-CH=N a perder su planaridad. Los ángulos que forman los planos definidos por los anillos fenólicos son de 89,2, 91,2 y 111,0 °.

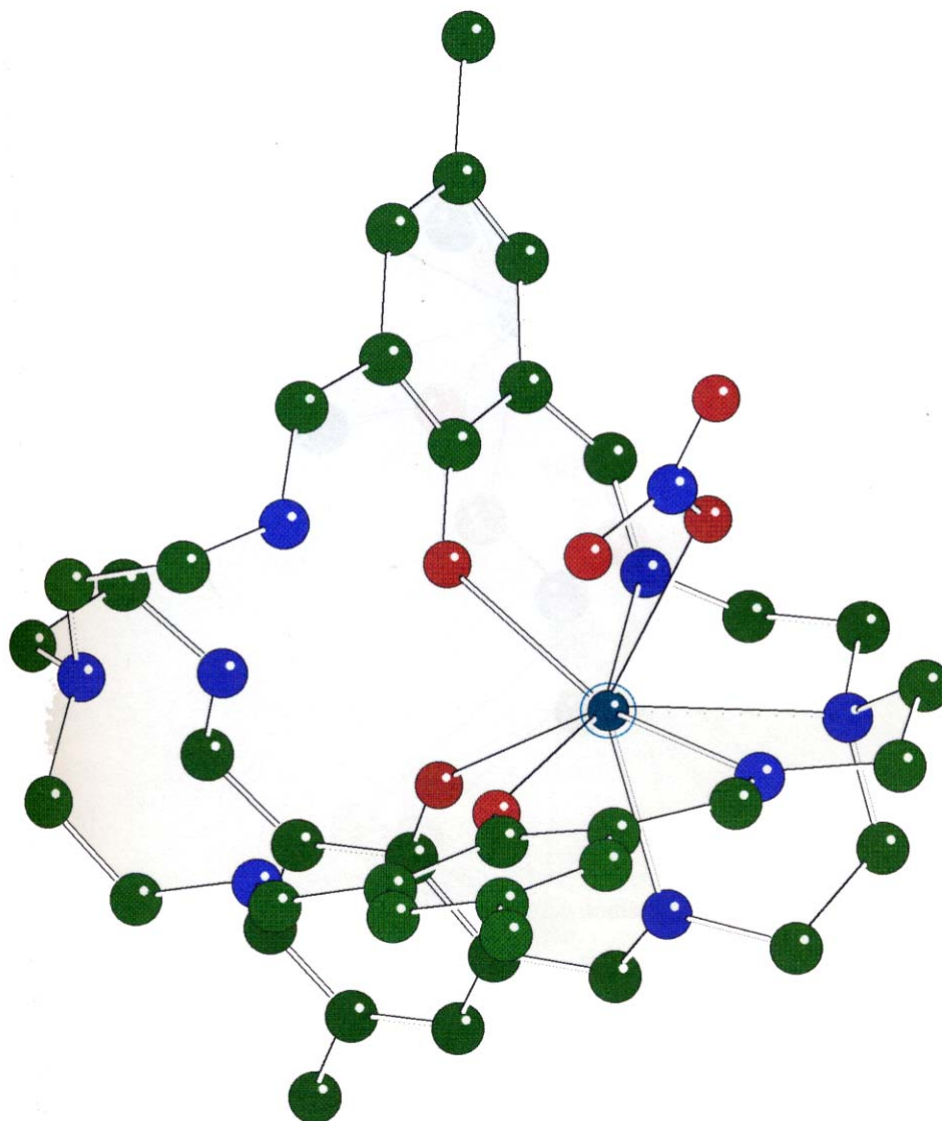


Figura IV.3. Estructura del catión complejo [DyL¹(NO₃)]²⁺

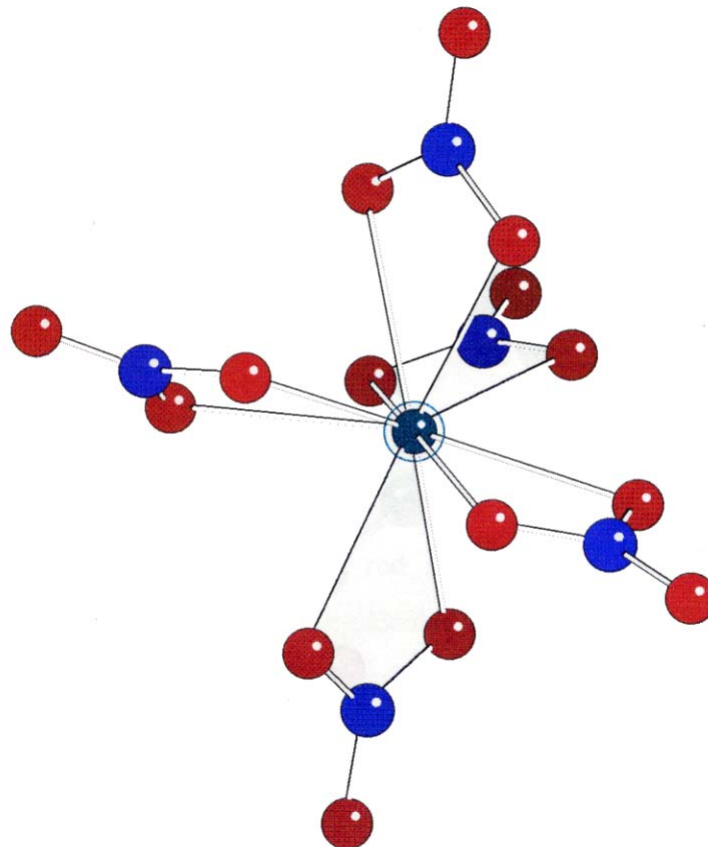
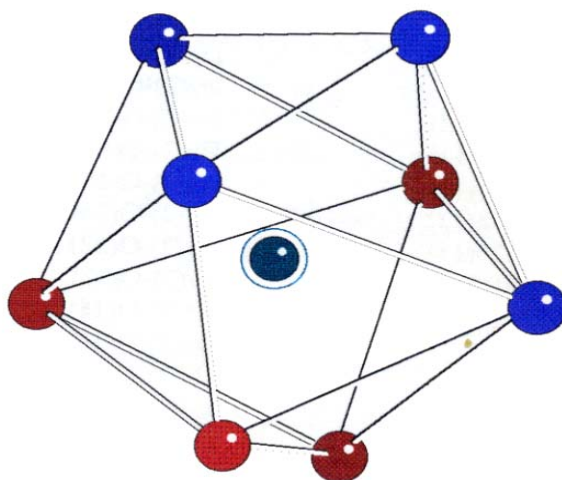
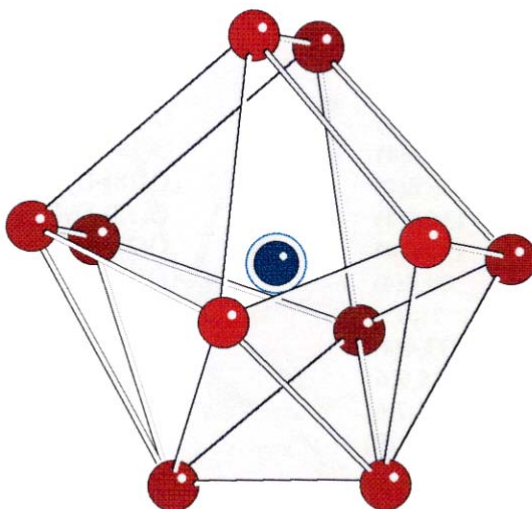


Figura IV.4. Estructura del anión complejo $[\text{Dy}(\text{NO}_3)_5]^{2-}$

En el anión complejo, $[\text{Dy}(\text{NO}_3)_5]^{2-}$, el ion metálico se encuentra decaordinado, directamente enlazado a diez átomos de oxígeno pertenecientes a cinco iones nitrato que actúan como bidentados. Los diez átomos dadores definen un dodecaedro piramidado en dos de las caras y ligeramente distorsionado, muy similar al encontrado para el $[\text{Ce}(\text{NO}_3)_5]^{2-}$,^[374] y con una distancia promedio Dy-O de 2,43 Å. En la tabla IV.2 se indican las dimensiones (distancias y ángulos) del poliedro de coordinación.



(a)



(b)

Figura IV.5. Poliedros de coordinación del **a)** catión complejo $[\text{DyL}^1(\text{NO}_3)]^{2+}$ y **b)** anión complejo $[\text{Dy}(\text{NO}_3)_5]^{2-}$

Tabla IV.2. Dimensiones de las esferas de coordinación de los complejos $[\text{DyL}^1(\text{NO}_3)]^{2+}$ y $[\text{Dy}(\text{NO}_3)_5]^{2-}$ (distancias de enlace (Å) y ángulos ($^\circ$)).

Dy(1)-O(4)	2,253(11)	Dy(2)-O(26)	2,45(2)
Dy(1)-N(9)	2,51(2)	Dy(2)-O(16)	2,44(2)
Dy(1)-N(27)	2,470(12)	Dy(2)-O(75)	2,40(2)
Dy(1)-O(3)	2,321(11)	Dy(2)-O(18)	2,36(2)
Dy(1)-O(5)	2,438(12)	Dy(2)-O(10)	2,42(2)
Dy(1)-N(8)	2,678(12)	Dy(2)-O(33)	2,471(13)
Dy(1)-O(6)	2,320(11)	Dy(2)-O(22)	2,430(12)
Dy(1)-N(32)	2,51(2)	Dy(2)-O(22)	2,430(12)
		Dy(2)-O(14)	2,44(2)
		Dy(2)-O(20)	2,42(2)
		Dy(2)-O(41)	2,43(2)
O(4)-Dy(1)-N(9)	90,4	O(10)-Dy(2)-O(22)	76,8(5)
O(3)-Dy(1)-N(27)	84,6(4)	O(41)-Dy(2)-O(14)	101,2(7)
O(3)-Dy(1)-O(4)	78,2(4)	O(22)-Dy(2)-O(14)	112,4(6)
N(9)-Dy(1)-N(32)	84,2(5)	O(18)-Dy(2)-O(16)	121,8(6)
O(5)-Dy(1)-O(6)	75,9(4)	O(75)-Dy(2)-O(16)	99,0(9)
O(4)-Dy(1)-O(6)	87,4(4)	O(20)-Dy(2)-O(16)	164,8(6)
N(32)-Dy(1)-N(8)	66,7(5)	O(10)-Dy(2)-O(16)	52,5(6)
O(3)-Dy(1)-N(8)	123,9(4)	O(41)-Dy(2)-O(16)	71,6(7)
O(6)-Dy(1)-N(9)	139,9(4)	O(22)-Dy(2)-O(16)	112,9(6)
O(5)-Dy(1)-N(9)	139,4(4)	O(14)-Dy(2)-O(16)	71,2(7)
N(27)-Dy(1)-N(8)	67,9(4)	O(18)-Dy(2)-O(26)	120,8(6)
O(6)-Dy(1)-N(32)	132,5(4)	O(20)-Dy(2)-O(14)	119,6(6)
O(4)-Dy(1)-N(32)	72,7(4)	O(10)-Dy(2)-O(14)	119,8(6)
O(4)-Dy(1)-O(5)	114,5(4)	O(18)-Dy(2)-O(75)	79,4(7)
O(3)-Dy(1)-O(6)	69,7(4)	O(18)-Dy(2)-O(20)	72,0(6)
N(27)-Dy(1)-N(9)	98,0(4)	O(75)-Dy(2)-O(20)	76,3(10)
N(9)-Dy(1)-N(8)	66,6(4)	O(18)-Dy(2)-O(10)	148,5(6)
O(6)-Dy(1)-N(8)	135,6(4)	O(75)-Dy(2)-O(10)	130,4(7)
O(4)-Dy(1)-N(8)	134,6(4)	O(20)-Dy(2)-O(10)	119,9(7)
O(3)-Dy(1)-N(9)	70,6(4)	O(18)-Dy(2)-O(41)	128,7(6)
O(5)-Dy(1)-O(27)	71,6	O(75)-Dy(2)-O(41)	49,4(7)
O(5)-Dy(1)-N(8)	73,4(4)	O(20)-Dy(2)-O(41)	95,0(8)
O(41)-Dy(2)-O(22)	145,9(6)	O(10)-Dy(2)-O(41)	81,4(6)
O(18)-Dy(2)-O(14)	52,7(6)	O(18)-Dy(2)-O(22)	79,5(5)
O(75)-Dy(2)-O(14)	72,1(9)	O(75)-Dy(2)-O(22)	147,7(8)
O(75)-Dy(2)-O(26)	95,3(9)	O(20)-Dy(2)-O(22)	74,2(7)
O(20)-Dy(2)-O(26)	50,0(6)	O(10)-Dy(2)-O(26)	72,3(6)
O(22)-Dy(2)-O(26)	75,3(6)	O(41)-Dy(2)-O(26)	73,2(7)
O(14)-Dy(2)-O(26)	166,3(6)	O(16)-Dy(2)-O(26)	117,3(7)
O(18)-Dy(2)-O(33)	73,7(6)	O(20)-Dy(2)-O(33)	120,0(6)
O(75)-Dy(2)-O(33)	140,8(8)	O(10)-Dy(2)-O(33)	75,4(5)
O(41)-Dy(2)-O(33)	144,3(6)	O(22)-Dy(2)-O(33)	52,1(4)
O(14)-Dy(2)-O(33)	68,9(5)	O(16)-Dy(2)-O(33)	72,8(5)

Los cristales del complejo de itrio, de composición $[\text{YL}^1(\text{NO}_3)][\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}] \cdot (\text{NO}_3)_2 \cdot \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} \cdot \text{CH}_3\text{CN}$, también contienen al catión complejo $[\text{LnL}^1(\text{NO}_3)]^{2+}$ ($\text{Ln} = \text{Y}$). En la red cristalina están presentes, además, dos aniones nitrato no coordinados a ningún centro metálico, una molécula de etanol, otra de acetonitrilo y el complejo neutro $[\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}]$.

En la fig. IV.6 se presenta la estructura del complejo neutro $[\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}]$ que contiene al Y^{3+} coordinado a nueve átomos de oxígeno de los cuales seis corresponden a tres nitratos que actúan como bidentados, otros dos a sendas moléculas de agua y el noveno a una molécula de etanol. El poliedro de coordinación, fig. IV.8, se puede describir como un prisma trigonal con las tres caras cuadrangulares piramidadas.

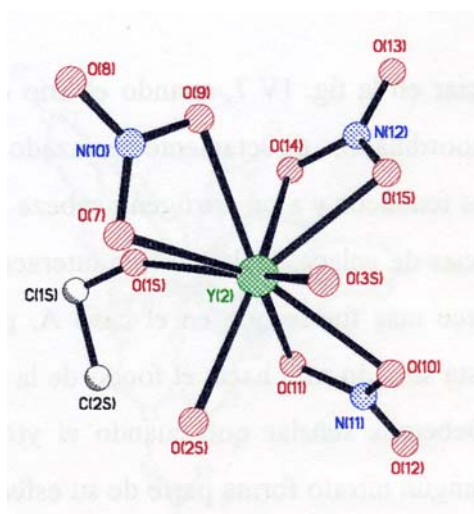


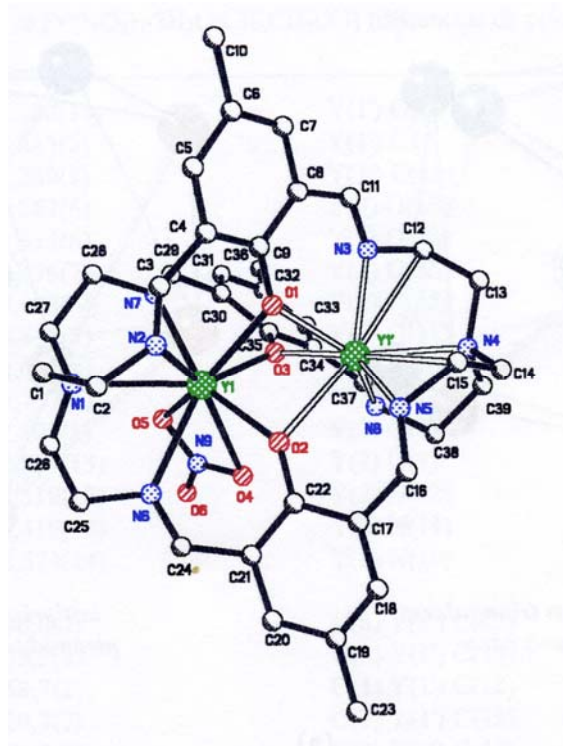
Figura IV.6. Estructura del complejo neutro $[\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}]$.

Por lo que respecta al complejo catiónico, que se muestra en la fig. IV.7, en el cristal medido aparecen dos tipos de unidades estructurales diferentes en las que el

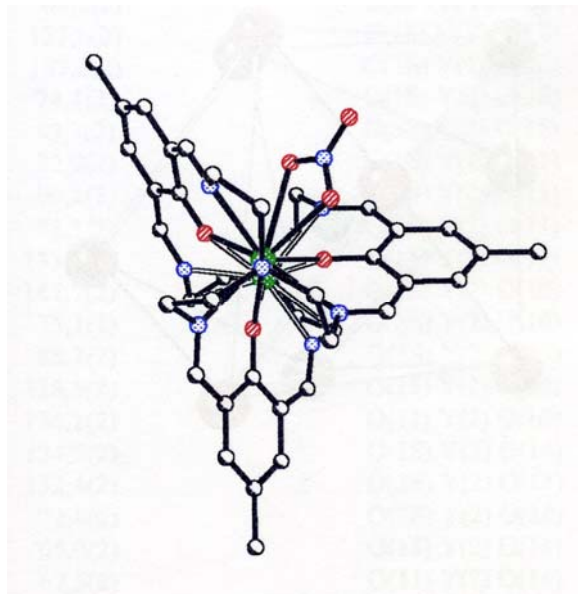
Y^{3+} ocupa posiciones diferentes: en un 95% de los casos ocupa la posición A y en el 5% de los casos ocupa la posición B.

En general, la estructura del complejo catiónico de itrio con éste en la posición A es muy similar a la del $[DyL^1(NO_3)]^{2+}$. El macrobicyclo L^1 se pliega en torno al ion metálico de modo similar al comentado en el complejo de disprosio y los ángulos ente los planos que contienen a los anillos fenólicos toman valores de $62,6^\circ$, $95,3^\circ$ y $113,9^\circ$. A diferencia del complejo de Dy, en el complejo de itrio, el metal presenta índice de coordinación 9, ya que el ion nitrato actúa como bidentado y el poliedro de coordinación se puede describir como un dodecaedro de caras triangulares distorsionado con una cara piramidada, aunque la distorsión es tan grande que cabría la posibilidad de describirlo, también, como un antiprisma cuadrado piramidado en una cara. En la tabla IV.3 se recogen las dimensiones de la esfera de coordinación. Las distancias de enlace Y-O(nitrato) son de 2,413 y 2,738 Å, mientras que las Y-O (fenólico) caen en los intervalos de 2,244-2,382 Å para los oxígenos fenólicos, y las Y-N(imínico) en 2,475-2,532 Å. Las distancias Y-N(cabeza de puente) tiene un valor de 2,694 Å.

Como se puede apreciar en la fig. IV.7, cuando el itrio ocupa la posición B, éste se encuentra heptacoordinado, directamente enlazado a tres nitrógenos imínicos, a los tres oxígenos fenólicos y a un nitrógeno cabeza de puente. A la vista de los valores de las distancias de enlace, tabla IV.3, la interacción del ion metálico con este último dador parece más fuerte que en el caso A, por lo que se puede considerar que el ion Y^{3+} está situado más hacia el fondo de la cavidad del receptor en un 5% de los casos. Debemos señalar que cuando el ytrio se dispone en la posición B aparentemente ningún nitrato forma parte de su esfera de coordinación si bien esta afirmación debe tomarse con cierta cautela ya que únicamente un 5% de los criptatos en el cristal presentan esta disposición para el catión y la densidad electrónica debida a ese grupo nitrato pudiera quedar enmascarada con la residual.

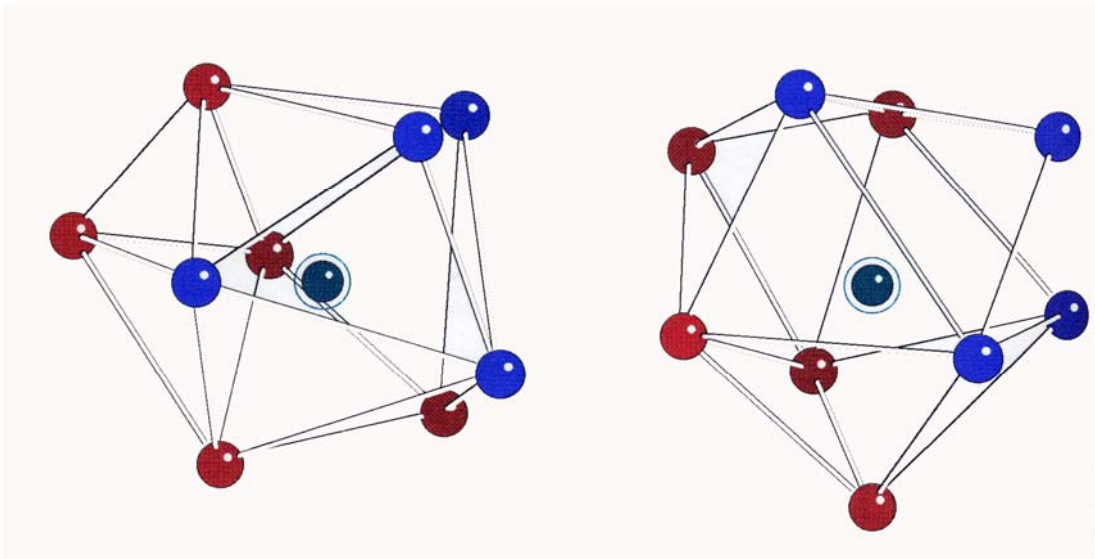


(a)



(b)

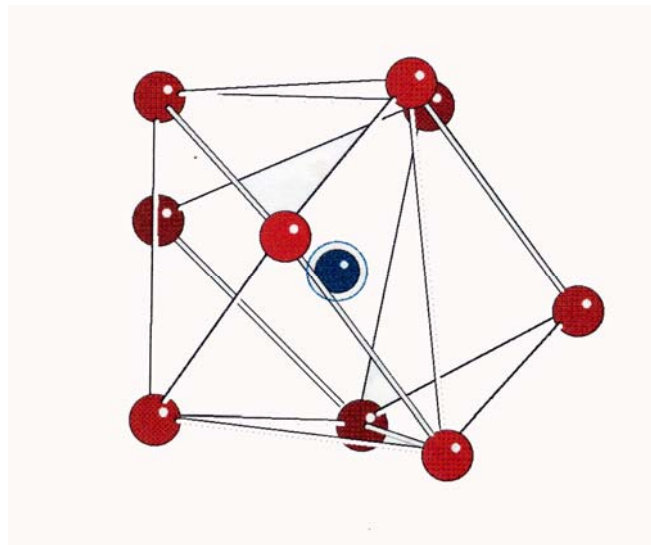
Figura IV.7. Estructura del catión complejo $[YL^1(NO_3)]^{2+}$: a) vista frontal, b) vista a lo largo del eje N-N cabeza



*dodecaedro de caras triangulares
piramidado en una cara*

*antiprisma cuadrado
piramidado en una cara*

(a)



*prisma trigonal con las tres caras
cuadrangulares piramidadas*

(b)

Figura IV.8. Poliedros de coordinación del catión complejo $[YL^1(NO_3)]^{2+}$ (a) y del complejo neutro $[Y(NO_3)_3 \cdot 2H_2O \cdot CH_3CH_2OH]$ (b)

Tabla IV.3. Distancias y ángulos de enlace seleccionados de los complejos $[\text{YL}^1(\text{NO}_3)]^{2+}$ e $[\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}]$ (distancias de enlace (Å) y ángulos (°)).

Y(1) N(3)	2,320(14)	Y(1') O(2)	2,613(13)
Y(1) O(2)	2,245(5)	Y(1') C15	2,863(15)
Y(1) O(3)	2,289(5)	Y(1') C(12)	3,026(14)
Y(1) O(1)	2,382(6)	Y(2) O(1S)	2,328(11)
Y(1) O(5)	2,413(6)	Y(2) O(2S)	2,353(7)
Y(1) N(2)	2,476(7)	Y(2) O(3S)	2,353(8)
Y(1) N(7)	2,483(6)	Y(2) O(15)	2,380(7)
Y(1) N(6)	2,532(7)	Y(2) O(11)	2,403(7)
Y(1) N(1)	2,695(6)	Y(2) O(10)	2,417(9)
Y(1) O(4)	2,737(6)	Y(2) O(14)	2,430(7)
Y(1') O(1)	2,207(1)	Y(2) O(9)	2,451(7)
Y(1') O(3)	2,287(13)	Y(2) O(7)	2,456(8)
Y(1') N(5)	2,319(13)	Y(2) N(12)	2,823(8)
Y(1') N(4)	2,419(13)	Y(2) N(11)	2,839(9)
Y(1') N(8)	2,574(14)	Y(2) N(10)	2,868(8)
O(2) Y(1) O(3)	90,0(2)	N(8) Y(1') C(15)	118,3(5)
O(2) Y(1) O(1)	75,2(2)	O(2) Y(1') C(15)	95,0(4)
O(3) Y(1) O(1)	68,7(2)	O(1) Y(1') C(12)	102,6(5)
O(2) Y(1) O(5)	120,7(2)	O(3) Y(1') C(12)	92,9(4)
O(3) Y(1) O(5)	76,2(2)	N(5) Y(1') C(12)	121,1(5)
O(1) Y(1) O(5)	141,6(2)	N(3) Y(1') C(12)	28,3(3)
O(2) Y(1) N(2)	90,4(2)	N(4) Y(1') C(12)	52,3(3)
O(3) Y(1) N(2)	136,5(2)	N(8) Y(1') C(12)	80,9(4)
O(1) Y(1) N(2)	69,3(2)	O(2) Y(1') C(12)	172,6(5)
O(5) Y(1) N(2)	137,6(2)	C(15) Y(1') C(12)	90,5(4)
O(2) Y(1) N(7)	157,2(2)	O(1S) Y(2) O(2S)	87,9(4)
O(3) Y(1) N(7)	74,1(2)	O(1S) Y(2) O(3S)	146,5(4)
O(1) Y(1) N(7)	83,7(2)	O(3S) Y(2) O(15)	76,0(3)
O(5) Y(1) N(7)	72,0(2)	O(1S) Y(2) O(11)	77,5(3)
N(2) Y(1) N(7)	90,2(2)	O(2S) Y(2) O(11)	81,0(3)
O(2) Y(1) N(6)	74,3(2)	O(3S) Y(2) O(11)	129,1(4)
O(3) Y(1) N(6)	133,2(2)	O(15) Y(2) O(11)	99,5(2)
O(1) Y(1) N(6)	141,7(2)	O(1S) Y(2) O(10)	130,1(3)
O(5) Y(1) N(6)	75,1(2)	O(2S) Y(2) O(10)	79,7(3)
N(2) Y(1) N(6)	88,3(2)	O(3S) Y(2) O(10)	77,6(4)
N(7) Y(1) N(6)	128,5(2)	O(15) Y(2) O(10)	75,2(3)
O(3) Y(1) N(1)	136,2(2)	O(11) Y(2) O(10)	53,0(3)
O(1) Y(1) N(1)	124,9(2)	O(1S) Y(2) O(14)	72,5(4)
O(2) Y(1) N(1)	132,4(2)	O(2S) Y(2) O(14)	153,9(2)
O(5) Y(1) N(1)	72,6(2)	O(3S) Y(2) O(14)	127,1(3)
N(2) Y(1) N(1)	65,0(2)	O(15) Y(2) O(14)	53,1(2)
N(7) Y(1) N(1)	67,5(2)	O(11) Y(2) O(14)	78,0(3)
N(6) Y(1) N(1)	65,5(2)	O(10) Y(2) O(14)	99,6(3)
O(2) Y(1) O(4)	71,8(2)	O(1S) Y(2) O(9)	79,1(4)
O(3) Y(1) O(4)	66,4(2)	O(2S) Y(2) O(9)	124,3(2)
O(1) Y(1) O(4)	123,2(2)	O(3S) Y(2) O(9)	83,6(3)
O(5) Y(1) O(4)	49,5(2)	O(15) Y(2) O(9)	72,7(2)
N(2) Y(1) O(4)	152,3(2)	O(11) Y(2) O(9)	144,5(3)
N(7) Y(1) O(4)	114,5(2)	O(10) Y(2) O(9)	145,8(3)
N(6) Y(1) O(4)	66,8(2)	O(14) Y(2) O(9)	69,7(2)

Tabla IV.3. *Continuación*

N(1) Y(1) O(4)	111,5(2)	O(1S) Y(2) O(7)	74,2(3)
O(1) Y(1') O(3)	71,9(4)	O(2S) Y(2) O(7)	72,8(3)
O(1) Y(1') N(5)	98,9(5)	O(3S) Y(2) O(7)	72,6(4)
O(3) Y(1') N(5)	146,0(6)	O(15) Y(2) O(7)	117,5(3)
O(1) Y(1') N(3)	74,3(4)	O(11) Y(2) O(7)	141,8(3)
O(3) Y(1') N(3)	84,9(5)	O(10) Y(2) O(7)	142,6(3)
N(5) Y(1') N(3)	125,1(6)	O(14) Y(2) O(7)	116,2(3)
O(1) Y(1') N(4)	143,0(6)	O(9) Y(2) O(7)	51,5(2)
O(3) Y(1') N(4)	128,4(6)	O(1S) Y(2) N(12)	98,0(4)
N(5) Y(1') N(4)	78,7(4)	O(2S) Y(2) N(12)	168,6(2)
N(3) Y(1') N(4)	77,2(4)	O(3S) Y(2) N(12)	101,1(3)
O(1) Y(1') N(8)	136,5(6)	O(15) Y(2) N(12)	26,7(2)
O(3) Y(1') N(8)	64,6(4)	O(11) Y(2) N(12)	90,6(2)
N(5) Y(1') N(8)	116,5(5)	O(10) Y(2) N(12)	89,1(3)
N(3) Y(1') N(8)	101,8(5)	O(14) Y(2) N(12)	26,6(2)
N(4) Y(1') N(8)	72,3(4)	O(9) Y(2) N(12)	66,7(2)
O(1) Y(1') O(2)	71,2(4)	O(7) Y(2) N(12)	118,1(2)
O(3) Y(1') O(2)	81,4(4)	O(1S) Y(2) N(11)	103,5(3)
N(5) Y(1') O(2)	64,7(4)	O(2S) Y(2) N(11)	79,2(2)
N(3) Y(1') O(2)	145,3(6)	O(3S) Y(2) N(11)	103,7(4)
N(4) Y(1') O(2)	135,1(5)	O(15) Y(2) N(11)	87,3(2)
O(2S) Y(2) O(3S)	78,6(3)	O(11) Y(2) N(11)	26,2(3)
O(1S) Y(2) O(15)	124,3(4)	O(10) Y(2) N(11)	26,8(3)
O(2S) Y(2) O(15)	147,4(3)	O(14) Y(2) N(11)	88,6(2)
N(8) Y(1') O(2)	100,8(4)	O(9) Y(2) N(11)	156,5(2)
O(1) Y(1') C(15)	105,1(5)	O(7) Y(2) N(11)	152,0(3)
O(3) Y(1') C(15)	175,9(6)	N(12) Y(2) N(11)	89,9(2)
N(5) Y(1') C(15)	30,8(3)	O(1S) Y(2) N(10)	75,7(3)
N(3) Y(1') C(15)	97,0(5)	O(2S) Y(2) N(10)	98,6(3)
N(4) Y(1') C(15)	55,7(3)	O(3S) Y(2) N(10)	76,3(4)
O(15) Y(2) N(10)	94,9(2)	N(5) C(15) Y(1')	53,7(4)
O(11) Y(2) N(10)	153,2(3)	C(14) C(15) Y(1')	84,8(5)
O(10) Y(2) N(10)	153,6(3)	C(26) N(1) Y(1)	107,2(4)
N(12) Y(2) N(10)	92,3(2)	C(27) N(1) Y(1)	108,7(4)
N(11) Y(2) N(10)	177,8(2)	C(1) N(1) Y(1)	112,2(4)
C(9) O(1) Y(1')	137,8(6)	C(3) N(2) Y(1)	131,1(5)
O(14) Y(2) N(10)	93,2(2)	C(2) N(2) Y(1)	111,1(5)
O(9) Y(2) N(10)	25,7(2)	C(11) N(3) Y(1')	130,1(6)
O(7) Y(2) N(10)	25,8(2)	C(12) N(3) Y(1')	103,5(6)
C(9) O(1) Y(1)	130,1(5)	C(13) N(4) Y(1')	105,5(6)
C(22) O(2) Y(1)	137,9(5)	C(39) N(4) Y(1')	111,3(6)
C(22) O(2) Y(1')	124,5(5)	C(14) N(4) Y(1')	103,2(6)
C(35) O(3) Y(1')	135,4(6)	C(16) N(5) Y(1')	127,3(6)
C(35) O(3) Y(1)	133,0(5)	C(15) N(5) Y(1')	95,5(6)
N(9) O(4) Y(1)	88,9(4)	C(24) N(6) Y(1)	125,9(5)
N(9) O(5) Y(1)	104,2(4)	C(25) N(6) Y(1)	120,0(5)
N(10) O(7) Y(2)	95,7(5)	C(29) N(7) Y(1)	127,9(5)
N(10) O(9) Y(2)	96,1(6)	C(28) N(7) Y(1)	113,5(5)
N(11) O(10) Y(2)	95,2(7)	C(37) N(8) Y(1')	126,5(7)
N(11) O(11) Y(2)	96,6(6)	C(38) N(8) Y(1')	96,9(6)
N(12) O(14) Y(2)	94,3(5)	O(8) N(10) Y(2)	179,2(7)
N(12) O(15) Y(2)	96,4(5)	O(9) N(10) Y(2)	58,2(5)
C(12) Y(1')	48,2(4)	O(7) N(10) Y(2)	58,5(5)

Tabla IV.3. Continuación

C(13) C(12) Y(1)	79,8(5)	O(11) N(11) Y(2)	57,2(5)
O(12) N(11) Y(2)	179,3(7)	O(10) N(11) Y(2)	58,0(5)
O(13) N(12) Y(2)	171,5(6)	O(14) N(12) Y(2)	59,1(4)

La conformación del receptor macrobicclico L¹ en ambos complejos (Dy, Y) es similar: en cada una de las tres cadenas los dos grupos imínicos se encuentran orientados hacia el mismo lado con respecto al anillo fenólico (*sss*) y tanto el nitrógeno cabeza de puente que forma parte de la esfera de coordinación del metal, como el otro se disponen con su par electrónico orientado hacia el interior de la cavidad macrobicclica, esto es, en disposición *endo*. Si se compara esta conformación con la que presenta el macrobicclico libre, a la luz del modelo molecular de mínima energía obtenido y antes discutido (*aaa*, *endo-exo*), es claro que la presencia del catión metálico en el interior de la cavidad macrobicclica tiene una enorme influencia sobre la conformación que adopta el receptor en los complejos.

Debemos destacar también que, tal como se ha comentado anteriormente, la conductividad molar medida en DMF para los complejos M₂L¹(NO₃)₆·xH₂O indican que se comportan como electrolitos 3:1 en este disolvente. A la vista de la estructura de rayos X de los complejos de disprosio e itrio es evidente que en DMF las moléculas de disolvente han desplazado a dos grupos nitrato en el primero, ya que de otro modo debería de comportarse como un electrolito 1:1, y un grupo nitrato en el caso del complejo de itrio, que debería ser de un electrolito 1:2.

IV.1.1.b. Espectroscopía Infrarroja y Espectrometría de Masas

En la tabla IV.4 se resumen las bandas más importantes, desde el punto de vista de la caracterización estructural, de los espectros IR, en KBr, para estos complejos. Todos los espectros muestran una banda en torno a 1650 cm⁻¹ asignable a la tensión ν(C=N) y en ningún caso se observan bandas debidas a grupos amina o

aldehído lo que confirma la formación del macrobicyclo y la presencia del mismo en estos compuestos.

Los espectros de infrarrojo también pueden suministrar información sobre la naturaleza del enlace en el que se encuentran implicados los grupos nitrato^[309, 375 - 377] Con ayuda de esta técnica se puede decidir, aunque no siempre de forma inequívoca, si estos grupos se encuentran en el compuesto como contraiones libres o si están coordinados y, si este fuese el caso, se puede incluso sugerir el modo de coordinación (monodentado o bidentado).

En nuestro caso contamos con las estructuras cristalinas, anteriormente descritas, lo cual nos permite confirmar las evidencias obtenidas por infrarrojo en esos dos casos y extenderla a los demás. Un nitrato iónico tendrá una simetría D_{3h} , por lo que debe mostrar tres modos infrarrojo activos que aparecen en torno a 1390 cm^{-1} , 830 cm^{-1} y 720 cm^{-1} . Cuando el nitrato está coordinado, la simetría disminuye pasando a ser, aproximadamente, C_{2v} cuando actúa como monodentado y C_s si el nitrato actúa como ligando bidentado de modo que, en ambos casos, las vibraciones de mayor y menor energía se desdoblan en dos componentes dando lugar a cuatro modos de vibración activos en el infrarrojo y se podrían observar hasta seis bandas debidas a los nitratos coordinados.^[378] ν_5 a 1500 cm^{-1} , ν_1 a 1300 cm^{-1} , ν_2 a 1030 cm^{-1} , ν_6 a 820 cm^{-1} , ν_3 a 740 cm^{-1} y ν_4 a 710 cm^{-1} . La distinción entre los iones nitrato mono y bidentados es bastante difícil aunque, en general, se puede aceptar que si los complejos que se comparan son similares, la separación entre las dos bandas de mayor frecuencia es menor cuando el nitrato coordina a través de un único átomo de oxígeno (115 cm^{-1}) que cuando actúa como ligando quelatante (186 cm^{-1}).^[379]

En la región $1500\text{-}1300\text{ cm}^{-1}$, todos los espectros presentan tres bandas en torno a 1480 , 1450 y 1300 cm^{-1} lo que sugiere la presencia de nitratos bidentados y monodentados, como efectivamente veíamos en las estructuras obtenidas por difracción de rayos X.

En todos los casos, cuando el espectro se obtiene de las muestras preparadas como pastillas de KBr, se observa una banda muy intensa a 1385 cm^{-1} , característica del nitrato iónico. Sin embargo, cuando el espectro se registra en fluorolube esta banda no aparece, observándose únicamente las bandas debidas a nitratos coordinados. Este hecho sugiere que el ion bromuro es capaz de desplazar al menos un nitrato de la esfera de coordinación de los metales durante el proceso de sinterización.

Tabla IV.4. Datos de IR, en KBr y en fluorolube, para los complejos $\text{M}_2\text{L}^1(\text{NO}_3)_6 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, en cm^{-1} .

M	muestras	$\nu(\text{C}=\text{N})$	$\nu(\text{NO}_3^-)$
Y	KBr	1651(f)	1488(m a), 1385(f), 1299(m), 1028(d), 815(d)
Y	fluorolube	1649(f)	1485(f, a), 1290(f a), 1027(d), 813(d)
La	KBr	1652(f)	1484(f a), 1447(m a), 1385(f), 1229(d), 820(d)
La	fluorolube	1653(f)	1451(f a), 1284(f a), 1039(d), 820(d), 734(d)
Ce	fluorolube	1651(f)	1452(f a), 1284(f a), 1038(d), 819(d), 735(d)
Pr	KBr	1645(f)	1481(m), 1449(m), 1384(f), 1296(d), 1228(d)
Nd	KBr	1649(f)	1481(m), 1451(m), 1384(f), 1304(d), 1228(d)
Nd	fluorolube	1651(f)	1455(f a), 1288(f a), 1038(f a), 817(m), 737(m)
Eu	KBr	1650(f)	1483(m), 1450(m), 1384(f), 1300(m), 1229(d), 813(d)
Eu	fluorolube	1652(f)	1482(f a), 1291(f a), 1036(d), 816(d), 717(d)
Gd	KBr	1649(f)	1483(m), 1450(d), 1385(f), 1300(m), 812(d)
Tb	KBr	1649(f)	1483(m), 1451(m), 1384(f), 1300(m), 1217(d)
Tb	fluorolube	1648(f)	1483(f), 1452(f), 1284(f), 1017(d), 814, 722(d)
Dy	KBr	1650(f)	1482(d), 1450(d), 1384(f), 1300(d), 1229(d), 840(d)
Dy	fluorolube	1651(f)	1485(f a), 1287(f a), 1038(d), 816(d), 720(d)
Ho	KBr	1648(f)	1483(m), 1450(m), 1301(m), 1239(d), 814(d)
Ho	fluorolube	1650(f)	1484(f a), 1283(f), 1039(d), 815(d), 745(m)
Er	KBr	1649(f)	1484(m), 1453(m), 1384(f), 1301(d), 814(d)
Er	fluorolube	1650(f)	1486(f a), 1037(d), 815(d), 746(d)
Tm	KBr	1649(f)	1487(m), 1453(m), 1384(f), 1303(d), 1231(m)
Tm	fluorolube	1651(f)	1485(f), 1451(f), 1384(f), 1281(f), 1038(d), 815(d)
Yb	KBr	1657(f)	1483(m), 1450(m), 1384(f), 1294(m), 1230(m)
Yb	fluorolube	1652(f)	1490(f a), 1384(f), 1284(f a), 1039(d), 828(d a)

Los espectros de masas FAB de estos complejos se resumen en la tabla IV.5. Todos ellos exhiben un pico muy intenso correspondiente a $[\text{M}(\text{L}^1-2\text{H})]^+$, que

confirma la presencia del ligando macrobicclico complejado. Asimismo, y con la excepci3n del de lantano e itrio, se puede observar tambi3n otro pico de menor intensidad debido a la entidad $[M_2(L^1-3H)(NO_3)_2]^+$. En aquellos casos en donde los cationes lant3nidos son poliisot3picos, se han calculado y observado los patrones isot3picos resultando id3nticos a los de los picos experimentales.

Tabla IV.5. Datos de los espectros de masas FAB, en tioglicerol, de los complejos $M_2L^1(NO_3)_6 \cdot xH_2O$

M	Pico (m/z)	Asignaci3n	%Pico base
Y	764	$[Y(L^1-2H)]^+$	89,05
	975	$[Y_2(L^1-3H)(NO_3)_2]^+$	100
La	813	$[La(L^1-2H)]^+$	35
Ce	814	$[Ce(L^1-2H)]^+$	82,67
	1077	$[Ce_2(L^1-3H)(NO_3)_2]^+$	10
Pr	815	$[Pr(L^1-2H)]^+$	80,25
	1079	$[Pr_2(L^1-3H)(NO_3)_2]^+$	18,44
Nd	818	$[Nd(L^1-2H)]^+$	59,64
	1085	$[Nd(L^1-3H)(NO_3)_2]^+$	10
Eu	826	$[Eu(L^1-2H)]^+$	100
	977	$[Eu(L^1-3H)]^+$	6,04
	1039	$[Eu(L^1-3H)(NO_3)]^+$	8,17
	1101	$[Eu(L^1-3H)(NO_3)_2]^+$	<5
Gd	832	$[Gd(L^1-2H)]^+$	89,44
	1111	$[Gd(L^1-3H)]^+$	22
Tb	833	$[Tb(L^1-2H)]^+$	100
	1115	$[Tb_2(L^1-3H)(NO_3)_2]^+$	6,31
Dy	837	$[Dy(L^1-2H)]^+$	47
	1122	$[Dy_2(L^1-3H)(NO_3)_2]^+$	<5
Ho	839	$[Ho(L^1-2H)]^+$	100
	1127	$[Ho(L^1-3H)(NO_3)_2]^+$	89
Er	841	$[Er(L^1-2H)]^+$	65,59
	1131	$[Er(L^1-3H)(NO_3)]^+$	29
Tm	843	$[Tm(L^1-2H)]^+$	21,68
	1135	$[Tm(L^1-3H)(NO_3)_2]^+$	<5
Yb	848	$[Yb(L^1-2H)]^+$	10,46

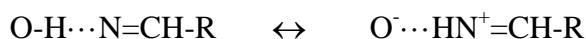
En general, el pico correspondiente a la especie con dos iones met3licos, se atribuye a la presencia del par i3nico entre el an3n complejo y el cat3n en la disoluci3n de tioglicerol,^[380] pero tambi3n puede considerarse la posibilidad de que

en el ligando desprotonado formado durante el proceso de ionización pueda acomodarse dentro otro ion metálico, que está muy cerca debido a la presencia del par iónico, aunque este no sea el producto mayoritario. Esta idea nos llevó a intentar la síntesis *template* con el ligando desprotonado y los resultados obtenidos se comentan más adelante. Debemos destacar que en ningún caso se observa el pico debido al macrobicio libre $[L^{1+} 1]^+$ lo que sugiere una alta estabilidad cinética para estos compuestos y sugiere que el metal sólo puede salir de la cavidad una vez que el macrobicio se ha roto.

IV.1.1.c. Espectroscopía de RMN

El complejo diamagnético de itrio, de fórmula empírica $Y_2L^1(NO_3)_6 \cdot 2H_2O \cdot 2EtOH$, se ha caracterizado por espectroscopía de resonancia magnética nuclear de protón. El espectro en CD_3CN , a temperatura ambiente, muestra una señal muy ancha a δ 12,93 debida a los protones fenólicos, dos señales para los hidrógenos azometina [δ 8,47 (d), ($J = 15$ Hz); 8,29 (s)], dos señales debidas a los hidrógenos aromáticos [δ 7,64 (d), ($J = 3$ Hz), 7,46 (d), ($J = 3$ Hz)], un singlete a δ 2,31 del grupo metilo y las señales de los protones etilénicos entre δ 3,90 y 2,77. La simplicidad y estructura del espectro en la zona de campo bajo está de acuerdo con la localización del metal en uno de los extremos de la cavidad del macrobicio, así como con la presencia de un eje de simetría C_3 que atraviesa los nitrógenos cabeza de puente y que hace que los tres protones fenólicos, los protones aromáticos tres a tres y los protones azometina, también tres a tres, sean equivalentes.

La estructura doblete de una de las señales de los protones azometina se debe al acoplamiento con el hidrógeno fenólico que se encuentra interaccionando por enlace de hidrógeno con el nitrógeno imínico. En este tipo de sistemas se ha descrito la transferencia del oxígeno fenólico al nitrógeno azometina según el equilibrio:



Para decidir si había tenido lugar la transferencia protónica desde los grupos fenólicos a los nitrógenos imínicos se realizó un experimento espectroscópico de correlación (COSY) que, sin embargo, no fue suficiente para decidir si el doblete estaba acoplado con la señal a δ 12,93 debido a la anchura de la señal de los OH y a la baja solubilidad del compuesto. Obtuvimos más información de un experimento de desacoplamiento selectivo de espín. Este muestra que la señal ancha a δ 12,93 y el doblete a δ 8,47 están acoplados. Este hecho, junto con la naturaleza ancha de la primera señal, indica que en disolución de acetonitrilo, a 298 °K, la transferencia protónica se produce y que el enlace de hidrógeno puede describirse acertadamente como $\text{O}\cdots\text{H}-\text{N}^+$. A baja temperatura la situación es ligeramente diferente; el espectro de RMN de protón a 231 °K muestra tres señales para los protones OH (o NH^+), y una señal complicada para los hidrógenos azometina, lo cual quiere decir que los tres protones implicados en el enlace de hidrógeno no son equivalentes, como tampoco lo son los seis protones $\text{CH}=\text{N}$. Desafortunadamente, a la temperatura de congelación del acetonitrilo el espectro no se puede resolver completamente y no es posible decidir si sólo uno, dos, tres o ninguno de los protones se transfieren del oxígeno fenólico al nitrógeno imínico bajo estas condiciones. Algunos autores han encontrado la misma conducta y consideran que esto se debe a la movilidad conformacional.^[130, 371] No obstante, también puede deberse a cambios que afecten al equilibrio. Asimismo deberíamos preguntarnos si el doblete observado a temperatura ambiente significa que los tres nitrógenos imínicos están protonados o si en el tiempo de resolución del RMN únicamente se puede ver un promedio de las tres señales pero no todos los nitrógenos imínicos están protonados.

Hemos tratado de identificar esta transferencia protónica en las estructuras de estado sólido, concretamente en la del complejo de Dy. Para ello se ha intentado localizar la posición de los tres hidrógenos fenólicos pero debido a la insuficiente calidad del cristal la posición de los átomos de hidrógeno no son del todo fiables. Para los hidrógenos en posiciones geométricas, tabla IV.6, las distancias

O(dador)···N(aceptor) caen en el intervalo 2,625 – 2,2647 Å y son mayores que las encontradas en un complejo de Cd (2,59-2,62 Å) a pesar de que nuestros metales tienen una carga más grande (+3).^[371] Se ha intentado refinar la estructura liberando los átomos de hidrógeno más importantes para intentar confirmar si tiene lugar la transferencia de los protones. Cuando esto se hace así, las desviaciones más importantes que se encuentran son para el H(4), el cual colapsa cerca del Dy central y H(3) el cual migra desde O(3) a N(19) con distancias: N(19)-H(3) 0,84(2) Å y O(3)-H(3) 2,00(2) Å.

Tabla IV.6. Posibles enlaces de hidrógeno en el catión complejo [DyL¹(NO₃)]²⁺.

Dador-H/ Å	Dador···Aceptor/ Å	H···Aceptor/ Å	Dador- H···Aceptor/ ^o
O(3)-H(3) 0,820(18)	O(3)···N(19) 2,625(19)	H(3)···N(19) 1,889(19)	O(3)-H(3)···N(19) 148,8(15)
O(4)-H(4) 0,820(13)	O(4)···N(25) 2,647(16)	H(4)···N(25) 1,895(15)	O(4)-H(4)···N(25) 152,0(14)
O(6)-H(6) 0,820(15)	O(6)···N(13) 2,643(19)	H(6)···N(13) 1,906(19)	O(6)-H(6)···N(13) 149,1(14)

Debemos indicar que, en disolución, el enlace de hidrógeno está implicado en equilibrios dinámicos que son afectados por diferentes factores como: la temperatura, concentración, naturaleza del disolvente, pH, ... y que la situación en disolución no tiene por qué ser igual a la que se encuentra en estado sólido.

En DMSO, el espectro de RMN ¹H del complejo de itrio es virtualmente idéntico al descrito en CD₃CN tanto en el número de señales como en la estructura de las mismas, únicamente se observan muy ligeras diferencias en los valores de los desplazamientos químicos que se ven afectados por la naturaleza del disolvente. Por su parte, en D₂O el espectro no muestra la señal para los protones OH, como era de esperar, y además los protones azometina aparecen como dos singletes [δ 8,46, 8,16].

IV.1.2. Complejos de Fórmula: $ML^1(NO_3)_3 \cdot xH_2O$

Con el fin de comprobar si la presencia del contraión complejo tiene influencia directa en sobre la estructura del catión complejo $[ML^1(NO_3)]^{2+}$, se prepararon y estudiaron complejos mononucleares. Así, de la reacción entre TREN, 2,6-diformil-4-metilfenol y $M(NO_3)_3 \cdot xH_2O$ en relación molar 3:2:1, empleando etanol absoluto como disolvente y siguiendo las condiciones descritas en la parte experimental, se aislaron sólidos pulverulentos de color amarillo cuyos análisis elementales, recogidos en la tabla IV.7, se ajustan a fórmulas elementales $ML^1(NO_3)_3 \cdot xH_2O$ ($M = Y, La - Lu$, excepto Pm). Los rendimientos oscilaron entre el 20 y el 60%.

Los compuestos obtenidos son estables al aire, muy solubles en DMSO y DMF, solubles en agua, acetonitrilo, etanol y metanol, y poco solubles en cloroformo y diclorometano. Las conductividades molares, medidas en DMF, indicadas también en la tabla anterior, se sitúan en el intervalo generalmente aceptado en este disolvente para poder considerar a estos complejos como electrolitos 2:1.^[373]

Se obtuvieron monocristales de los complejos de cerio, neodimio y europio. Aunque los cristales presentaban una gran tendencia a resquebrajarse cuando se aislaban de la disolución en la que habían crecido, fueron lo suficientemente estables como para caracterizarlos por difracción de rayos X.

Tabla IV.7. Datos analíticos, rendimientos y conductividades molares, en DMF, para los complejos $ML^1(NO_3)_3 \cdot xH_2O$.

M	x	Análisis (%)*			Rdto. (%)	$\Lambda_M (\Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1})$
		%C	%N	%H		
Y	3	46,9 (46,6)	15,0 (15,3)	5,2 (5,4)	30	142
La	4	42,2 (42,9)	13,9 (14,3)	4,7 (5,3)	43	145
Ce	1	45,8 (45,9)	15,1 (15,1)	5,3 (4,9)	35	127
Pr	1	45,8 (45,8)	14,7 (15,1)	4,9 (4,9)	34	142
Nd	4	43,7 (43,4)	14,0 (14,3)	4,9 (5,2)	23	149
Sm	1	45,4 (45,4)	15,0 (14,9)	4,9 (4,9)	32	151
Eu	2	44,8 (44,6)	14,3 (14,7)	4,6 (5,0)	29	127
Gd	6	41,1 (41,5)	13,8 (13,7)	4,7 (5,4)	49	150
Tb	2	44,6 (44,3)	14,6 (14,6)	4,9 (4,9)	41	134
Dy	1	44,9 (44,9)	14,8 (14,8)	5,1 (4,8)	30	148
Ho	1	44,7 (44,8)	14,7 (14,7)	5,0 (4,8)	57	146
Er	2	44,4 (43,9)	14,6 (14,5)	4,9 (4,9)	26	153
Tm	2	44,2 (43,9)	14,5 (14,4)	4,8 (4,9)	47	161
Yb	2	44,0 (43,7)	14,2 (14,4)	4,9 (4,9)	30	161
Lu	4	42,2 (42,2)	13,7 (13,9)	4,7 (5,1)	23	147

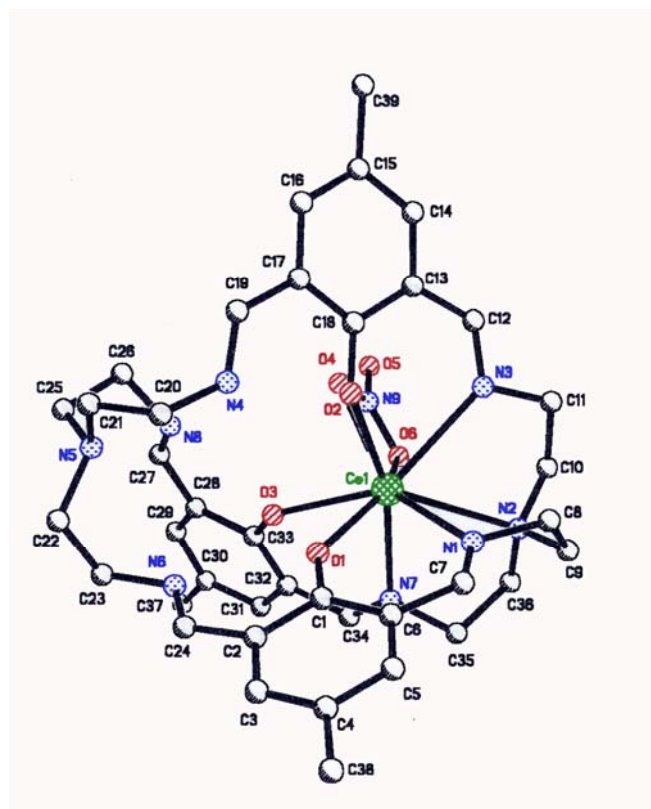
* Entre paréntesis se indican los valores teóricos.

IV.1.2.a. Caracterización Estructural por Difracción de Rayos X

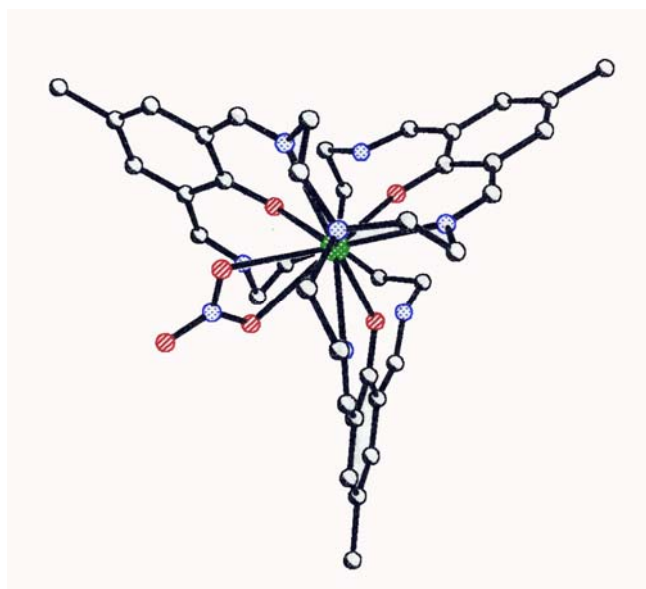
Los monocristales de los complejos de cerio, neodimio y europio, de fórmulas: $[CeL^1(NO_3)](NO_3)_2 \cdot H_2O \cdot CH_3OH \cdot 0,5CH_3CN$, $[NdL^1(NO_3)](NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ y $[EuL^1(NO_3)](NO_3)_2 \cdot H_2O \cdot CH_3CN$ son isomorfos; los tres cristalizan en el sistema triclinico y pertenecen al grupo espacial $P\bar{1}$, además poseen dos moléculas de complejo en la celda elemental.

Los tres cristales medidos contienen el catión complejo $[\text{LnL}^1(\text{NO}_3)]^{2+}$ y dos contraiones NO_3^- perfectamente separados. Asimismo, todos cristalizan con moléculas de agua, al tiempo que los de cerio y europio presentan también moléculas del disolvente empleado para su recristalización (acetonitrilo y/o etanol) en la red cristalina. La pérdida de dichas moléculas de disolvente parece ser la razón de la tendencia de estos cristales a quebrarse.

En las figs. IV.9, IV.10 y IV.11 se muestran, respectivamente, las estructuras de los cationes complejos $[\text{CeL}^1(\text{NO}_3)]^{2+}$, $[\text{NdL}^1(\text{NO}_3)]^{2+}$ y $[\text{EuL}^1(\text{NO}_3)]^{2+}$. Como puede observarse, en los tres casos el ion metálico está colocado asimétricamente al final de la cavidad del macrobiciclo L^1 y directamente enlazado a tres átomos de nitrógeno imínicos, tres oxígenos fenólicos y a uno de los átomos de nitrógeno cabeza. Las posiciones de coordinación octava y novena están ocupadas por los dos oxígenos de un ion nitrato que actúa como bidentado dando lugar a un poliedro de coordinación que se puede describir como un dodecaedro de caras triangulares distorsionado piramidado en una cara (fig. IV.11). En las tablas IV.8, IV.9 y IV.10 se indican las dimensiones (distancias y ángulos) de las tres esferas de coordinación. Las distancias de enlace Ln—átomo dador están en el intervalo de 2,58-2,71 Å para los nitrógenos azometina, 2,32-2,43 Å para los oxígenos fenólicos, 2,71-2,76 Å para los átomos de nitrógeno cabeza puente y 2,55-2,70 Å para los oxígenos del nitrato, lo que permite apreciar nuevamente, la débil interacción entre estos iones lantánidos y el nitrógeno amina cabeza de puente en contraste con la fuerte interacción que muestran con los nitrógenos imínicos y los oxígenos fenólicos.

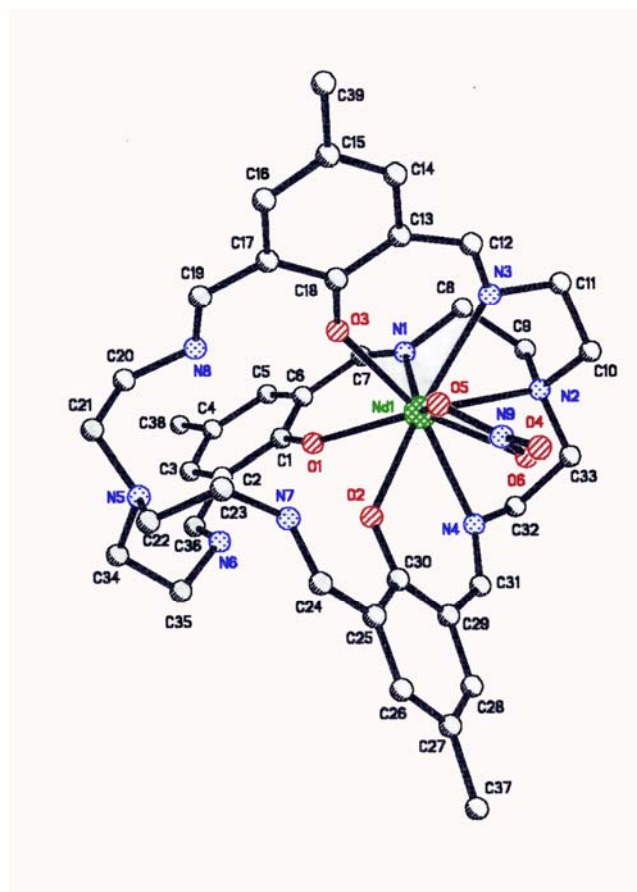


(a)

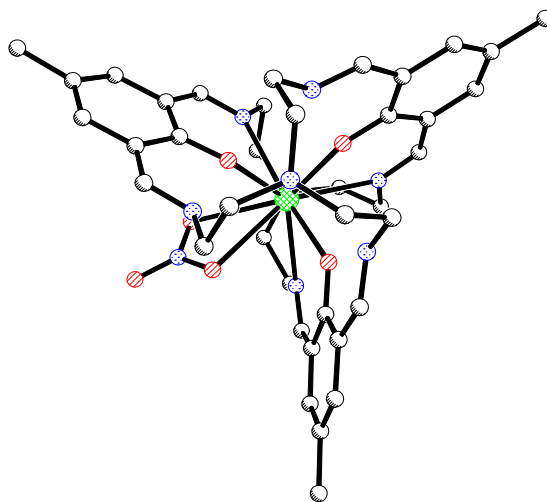


(b)

Figura IV.9. Estructura del catión complejo $[\text{CeL}^1(\text{NO}_3)_2]^+$: a) vista frontal, b) vista a lo largo del eje N-N cabeza

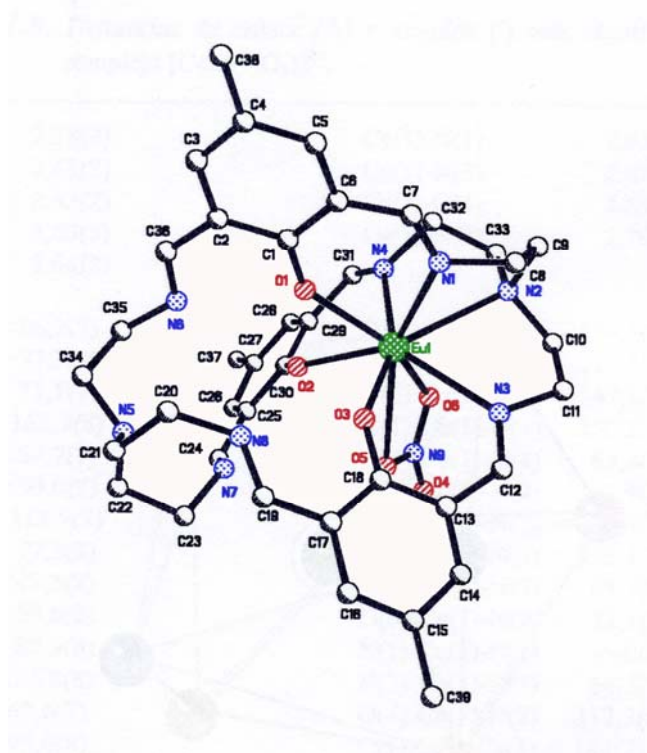


(a)

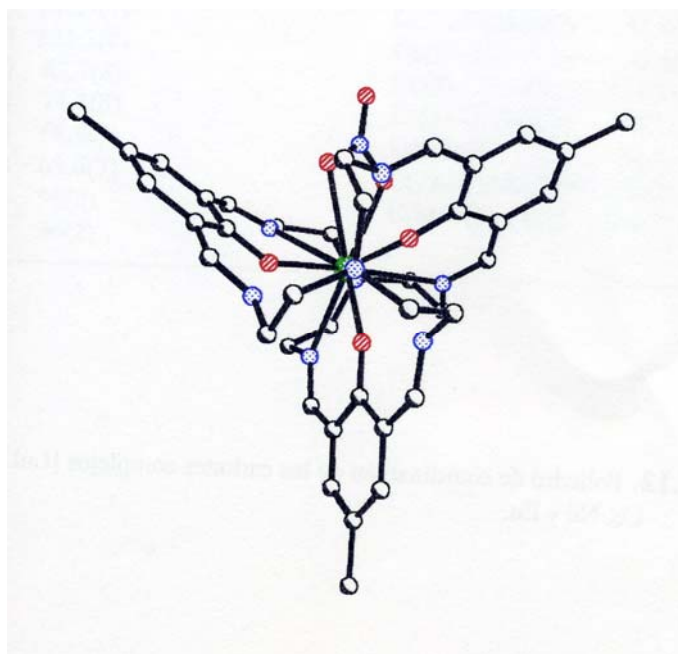


(b)

Figura IV.10. Estructura del catión complejo $[\text{NdL}^1(\text{NO}_3)]^{2+}$: a) vista frontal, b) vista a lo largo del eje N-N cabeza



(a)



(b)

Figura IV.11. Estructura del catión complejo $[\text{EuL}^1(\text{NO}_3)]^{2+}$: a) vista frontal, b) vista a lo largo del eje N-N cabeza

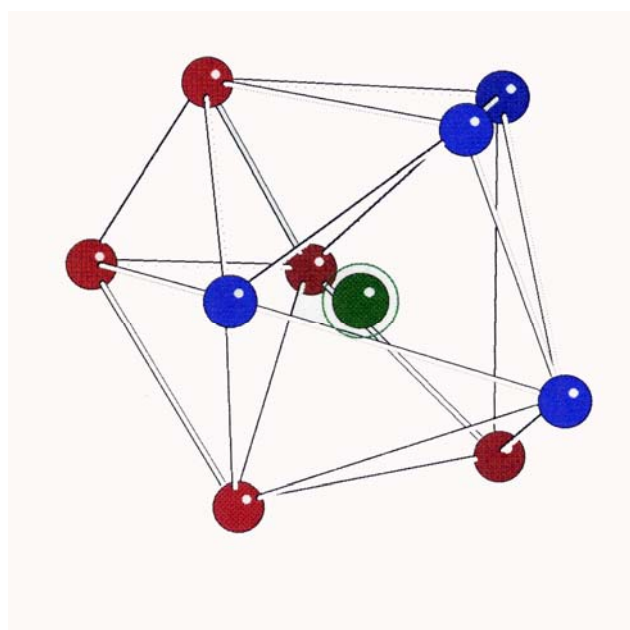


Figura IV.12. Poliedro de coordinación de los cationes complejos $[\text{LnL}^1(\text{NO}_3)]^{2+}$ Ln = Ce, Nd y Eu.

Tabla IV.8. Distancias de enlace (Å) y ángulos (°) más significativos para el catión complejo $[\text{CeL}^1(\text{NO}_3)]^{2+}$.

Ce(1)-O(2)	2,38(2)	Ce(1)-N(1)	2,65(3)
Ce(1)-O(3)	2,43(2)	Ce(1)-N(3)	2,68(3)
Ce(1)-O(1)	2,43(2)	Ce(1)-O(4)	2,69(2)
Ce(1)-N(7)	2,63(3)	Ce(1)-N(2)	2,76(2)
Ce(1)-O(6)	2,64(2)		
O(2)-Ce(1)-O(3)	96,2(7)	O(1)-Ce(1)-O(4)	124,2(7)
O(2)-Ce(1)-O(1)	77,7(7)	N(7)-Ce(1)-O(4)	111,2(7)
O(3)-Ce(1)-O(1)	71,1(7)	O(6)-Ce(1)-O(4)	47,8(7)
O(2)-Ce(1)-N(7)	163,9(8)	N(1)-Ce(1)-O(4)	150,2(8)
O(3)-Ce(1)-N(7)	69,7(7)	N(3)-Ce(1)-O(4)	69,8(8)
O(1)-Ce(1)-N(7)	90,0(7)	O(2)-Ce(1)-N(2)	129,9(8)
O(2)-Ce(1)-O(6)	114,9(7)	O(3)-Ce(1)-N(2)	132,4(7)
O(3)-Ce(1)-O(6)	77,5(8)	O(1)-Ce(1)-N(2)	123,4(7)
O(1)-Ce(1)-O(6)	47,5(8)	N(7)-Ce(1)-N(2)	65,7(8)
N(7)-Ce(1)-O(6)	70,8(8)	O(6)-Ce(1)-N(2)	73,1(8)
O(2)-Ce(1)-N(1)	89,9(8)	N(1)-Ce(1)-N(2)	65,0(8)
O(3)-Ce(1)-N(1)	135,8(8)	N(3)-Ce(1)-N(2)	64,5(8)
O(1)-Ce(1)-N(1)	67,6(7)	O(4)-Ce(1)-N(2)	112,3(7)
N(7)-Ce(1)-N(1)	95,0(8)	C(1)-O(1)-Ce(1)	144(2)
O(6)-Ce(1)-N(1)	137,9(8)	Ce(1)-O(1)-O(3)	54,4(6)
O(2)-Ce(1)-N(3)	70,5(8)	Ce(1)-O(1)-O(2)	50,4(5)
O(3)-Ce(1)-N(3)	139,3(8)	C(18)-O(2)-Ce(1)	137(2)
O(1)-Ce(1)-N(3)	136,9(7)	Ce(1)-O(2)-O(1)	51,9(6)
N(7)-Ce(1)-N(3)	125,3(8)	Ce(1)-O(2)-O(3)	42,4(5)
N(1)-Ce(1)-N(3)	83,7(8)	C(33)-O(3)-Ce(1)	133(2)
O(6)-Ce(1)-N(3)	74,3(8)	Ce(1)-O(3)-O(1)	54,5(6)
O(2)-Ce(1)-O(4)	68,9(7)	Ce(1)-O(3)-O(2)	41,4(5)
O(3)-Ce(1)-O(4)	69,6(7)	C(7)-N(1)-Ce(1)	134(2)
N(9)-O(6)-Ce(1)	98(2)	C(8)-N(1)-Ce(1)	109(2)
N(9)-O(4)-Ce(1)	96(2)		

Tabla IV.9. Distancias de enlace (Å) y ángulos (°) más significativos para el catión complejo $[\text{NdL}^1(\text{NO}_3)]^{2+}$.

Nd(1)-O(3)	2,348(5)	Nd(1)-O(6)	2,614(5)
Nd(1)-O(2)	2,383(5)	Nd(1)-N(1)	2,615(6)
Nd(1)-O(1)	2,394(4)	Nd(1)-N(3)	2,632(6)
Nd(1)-N(4)	2,594(6)	Nd(1)-O(5)	2,697(5)
Nd(1)-N(2)	2,739(5)		
O(3)-Nd(1)-O(2)	95,1(2)	O(2)-Nd(1)-N(2)	132,9(2)
O(3)-Nd(1)-O(1)	77,4(2)	O(1)-Nd(1)-N(2)	123,1(2)
O(2)-Nd(1)-O(1)	71,5(2)	N(4)-Nd(1)-N(2)	66,2(2)
O(3)-Nd(1)-N(4)	162,4(2)	O(6)-Nd(1)-N(2)	74,3(2)
O(2)-Nd(1)-N(4)	70,3(2)	N(1)-Nd(1)-N(2)	65,0(2)
O(1)-Nd(1)-N(4)	88,4(2)	N(3)-Nd(1)-N(2)	64,9(2)
O(3)-Nd(1)-O(6)	115,3(2)	O(5)-Nd(1)-N(2)	13,1(2)
O(2)-Nd(1)-O(6)	75,7(2)	C(1)-O(1)-Nd(1)	144,2(4)
O(1)-Nd(1)-O(6)	145,8(2)	Nd(1)-O(1)-O(2)	54,05(13)
N(4)-Nd(1)-O(6)	71,5(2)	Nd(1)-O(1)-O(3)	50,61(12)
O(3)-Nd(1)-N(1)	89,3(2)	C(30)-O(2)-Nd(1)	134,5(4)
O(2)-Nd(1)-N(1)	137,1(2)	Nd(1)-O(2)-O(1)	54,45(13)
O(1)-Nd(1)-N(1)	68,0(2)	Nd(1)-O(2)-O(3)	42,08(11)
N(4)-Nd(1)-N(1)	95,0(2)	C(18)-O(3)-Nd(1)	137,4(4)
O(6)-Nd(1)-N(1)	139,1(2)	Nd(1)-O(3)-O(1)	52,01(13)
O(3)-Nd(1)-N(3)	71,2(2)	Nd(1)-O(3)-O(2)	42,85(11)
O(2)-Nd(1)-N(3)	137,9(2)	C(7)-N(1)-Nd(1)	134,3(5)
O(1)-Nd(1)-N(3)	137,5(2)	C(8)-N(1)-Nd(1)	110,3(4)
N(4)-Nd(1)-N(3)	126,2(2)	Nd(1)-N(1)-N(3)	48,38(13)
O(6)-Nd(1)-N(3)	75,2(2)	Nd(1)-N(1)-N(4)	42,31(12)
N(1)-Nd(1)-N(3)	83,6(2)	C(10)-N(2)-Nd(1)	106,1(4)
O(3)-Nd(1)-O(5)	68,9(2)	C(33)-N(2)-Nd(1)	109,4(4)
O(2)-Nd(1)-O(5)	68,3(2)	C(9)-N(2)-Nd(1)	112,5(4)
O(1)-Nd(1)-O(5)	123,7(2)	Nd(1)-N(2)-N(5)	5,58(9)
N(4)-Nd(1)-O(5)	112,3(2)	C(12)-N(3)-Nd(1)	127,0(5)
O(6)-Nd(1)-O(5)	47,9(2)	C(11)-N(3)-Nd(1)	118,7(4)
N(1)-Nd(1)-O(5)	149,6(2)	Nd(1)-N(3)-N(4)	26,67(10)
N(3)-Nd(1)-O(5)	69,7(2)	Nd(1)-N(3)-N(1)	47,98(13)
O(3)-Nd(1)-N(2)	130,6(2)	C(31)-N(4)-Nd(1)	129,5(5)
		C(32)-N(4)-Nd(1)	112,2(4)

Tabla IV.10. Distancias de enlace (Å) y ángulos(°) más significativos para el catión complejo $[\text{EuL}^1(\text{NO}_3)]^{2+}$.

Eu(1)-O(3)	2,32(6)	Eu(1)-N(1)	2,58(8)
Eu(1)-O(2)	2,36(6)	Eu(1)-N(3)	2,59(8)
Eu(1)-O(1)	2,37(6)	Eu(1)-O(5)	2,70(8)
Eu(1)-N(4)	2,55(8)	Eu(1)-N(2)	2,71(7)
Eu(1)-O(6)	2,55(7)	Eu(1)-N(9)	3,07(9)
O(3)-Eu(1)-O(2)	92(2)	N(3)-Eu(1)-O(5)	69(2)
O(3)-Eu(1)-O(1)	77(2)	O(3)-Eu(1)-N(2)	132(2)
O(2)-Eu(1)-O(1)	71(2)	O(2)-Eu(1)-N(2)	134(2)
O(3)-Eu(1)-N(4)	160(2)	O(1)-Eu(1)-N(2)	123(2)
O(2)-Eu(1)-N(4)	71(2)	N(4)-Eu(1)-N(2)	67(2)
O(1)-Eu(1)-N(4)	87(2)	O(6)-Eu(1)-N(2)	74(2)
O(3)-Eu(1)-O(6)	116(2)	N(1)-Eu(1)-N(2)	66(2)
O(2)-Eu(1)-O(6)	76(2)	N(3)-Eu(1)-N(2)	65(2)
O(1)-Eu(1)-O(6)	145(2)	O(5)-Eu(1)-N(2)	112(2)
N(4)-Eu(1)-O(6)	71(2)	O(3)-Eu(1)-N(9)	93(2)
O(3)-Eu(1)-N(1)	89(2)	O(2)-Eu(1)-N(9)	71(2)
O(2)-Eu(1)-N(1)	138(2)	O(1)-Eu(1)-N(9)	140(2)
O(1)-Eu(1)-N(1)	68(2)	N(4)-Eu(1)-N(9)	92(2)
N(4)-Eu(1)-N(1)	96(3)	O(6)-Eu(1)-N(9)	24(2)
O(6)-Eu(1)-N(1)	139(2)	N(1)-Eu(1)-N(9)	152(2)
O(3)-Eu(1)-N(3)	72(2)	N(3)-Eu(1)-N(9)	70(2)
O(2)-Eu(1)-N(3)	136(2)	O(5)-Eu(1)-N(9)	24(2)
O(1)-Eu(1)-N(3)	139(2)	N(2)-Eu(1)-N(9)	93(2)
N(4)-Eu(1)-N(3)	127(2)	C(1)-O(1)-Eu(1)	145(6)
O(6)-Eu(1)-N(3)	75(2)	Eu(1)-O(1)-O(2)	55(2)
N(1)-Eu(1)-N(3)	84(2)	Eu(1)-O(1)-O(3)	51(2)
N(4)-Eu(1)-O(5)	112(2)	C(30)-O(2)-Eu(1)	133(6)
O(6)-Eu(1)-O(5)	48(2)	Eu(1)-O(2)-O(1)	55(2)
N(1)-Eu(1)-O(5)	149(2)	Eu(1)-O(2)-O(3)	43(2)
O(3)-Eu(1)-O(5)	69(2)	C(18)-O(3)-Eu(1)	137(6)
O(2)-Eu(1)-O(5)	68(2)	Eu(1)-O(3)-O(1)	52(2)
O(1)-Eu(1)-O(5)	124(2)	Eu(1)-O(3)-O(2)	44(2)
C(7)-N(1)-Eu(1)	135(6)	C(8)-N(1)-Eu(1)	111(6)

Al igual que en los cationes complejos $[\text{LnL}^1(\text{NO}_3)]^{2+}$ ($\text{Ln} = \text{Dy}, \text{Y}$), cuya estructura se ha descrito en la sección anterior, IV.1.1, el macrobicyclo se encuentra plegado en torno al ion metálico, adoptando una conformación de triple hélice y una disposición (*sss, endo-endo*) sin que la naturaleza del/los contraíón/es o de las moléculas de disolvente presentes en el cristal parezca tener influencia en ella. En la tabla IV.11 se indican los ángulos que forman entre sí los planos que contienen a los anillos fenólicos, así como las desviaciones medias de la planaridad de los grupos $\text{N}=\text{CH}-\text{Ph}-\text{CH}=\text{N}$.

Tabla IV.11. Desviaciones medias de la planaridad y ángulos entre planos de los grupos aromáticos.

Complejo	Desviaciones medias de la planaridad de los grupos $\text{N}=\text{CH}-\text{Ph}-\text{CH}=\text{N}$ (Å)			Ángulos entre planos de los grupos aromáticos (°)		
Ce	0,0053	0,0066	0,0153	66,6	84,0	111,5
Nd	0,0052	0,0073	0,0119	77,2	84,4	112,5
Eu	0,0046	0,0122	0,0124	80,4	84,0	111,6

Debemos hacer notar que, mientras que los complejos de los iones lantánidos más grandes, esto es, Ce, Nd, Eu completan sus esferas de coordinación enlazándose a dos átomos de oxígeno de un nitrato que actúa como bidentado dando lugar a números de coordinación nueve y poliedros que se describen como dodecaedros de caras triangulares distorsionados piramidados en una cara, el Dy, mucho menor en tamaño, completa su esfera de coordinación enlazándose sólo a uno de los átomos de oxígeno del nitrato dando lugar a un poliedro de coordinación que se puede describir como un dodecaedro de caras triangulares distorsionado. Puede decirse que debido a que el ligando se flexiona en torno al ion metálico, a medida que disminuye el tamaño de este la “ventana” que queda para que coordine el nitrato es cada vez más pequeña y se ve forzado a entrar como monodentado.

En la tabla IV.12 se dan distancias entre átomos no enlazados que pueden dar una idea sobre las dimensiones de la cavidad del macrobicyclo L^1 en estos complejos. Aunque no se dispone de datos para el macrobicyclo libre ya que no se ha podido cristalizar, con los datos de que disponemos se puede comprobar como la distancia entre los nitrógenos cabeza va siendo menor a medida que disminuye el tamaño del ion metálico encapsulado lo que muestra como L^1 puede expandir o contraer su cavidad en función del tamaño del ion metálico que encapsula. Este hecho hace que sea un buen ligando para coordinar a todos los iones lantánidos pero también es el responsable de su falta de selectividad.

Tabla IV.12. Distancias entre átomos no enlazados directamente.

Complejo	Distancia N···N cabeza puente (Å)	Distancias entre los oxígenos fenólicos (Å)
$[CeL^1(NO_3)](NO_3)_2 \cdot H_2O \cdot CH_3OH \cdot 0,5CH_3CN$	8,485	2,825; 3,018; 3,577
$[NdL^1(NO_3)](NO_3)_2 \cdot 2H_2O$	8,463	2,791; 2,965; 3,490
$[EuL^1(NO_3)](NO_3)_2 \cdot H_2O \cdot CH_3CN$	8,463	2,741; 2,924; 3,378
$[DyL^1(NO_3)](Dy(NO_3)_5) \cdot 2CH_3CN$	8,361	2,651; 2,886; 3,161

IV.1.2.b. Espectroscopía Infrarroja y Espectrometría de Masas

Los espectros de IR de los complejos se registraron como suspensión en fluorolube y se resumen en la tabla IV.13. En todos los casos muestran una banda en torno a 1650 cm^{-1} atribuible a la tensión $\nu(C=N)$. La presencia de ésta y la ausencia de las bandas correspondientes a $\nu(CO)$ y a $\nu(NH_2)$ indican que la condensación y la ciclación han tenido lugar formándose el macrobicyclo hexaimínico L^1 esperado. En la zona comprendida entre 1500 y 1300 cm^{-1} , los espectros presentan bandas en las regiones 1480 - 1450 , 1300 y $(1030)\text{ cm}^{-1}$ debido a la presencia de nitratos coordinados. La separación de las dos bandas a 1480 y 1450

cm⁻¹ con respecto a la de 1330 cm⁻¹ indica que es posible la coexistencia de nitratos bidentados y monodentados.

Tabla IV.13. Datos de espectroscopía IR (cm⁻¹), en fluorolube, para los complejos ML¹(NO₃)₃·xH₂O

M	$\nu(\text{C}=\text{N})_{\text{imi}}$	$\nu(\text{NO}_3)^-$
Y	1651(f)	1487(m), 1452(m), 1344(f, a), 1044(d), 814(d), 743(d)
La	1651(f)	1480(m), 1449(m), 1346(f, a), 814(d), 743(d)
Ce	1649(f)	1480(d), 1447(m), 1341(f, a), 812(d), 741(d)
Pr	1649(f)	1481(m), 1346(f, a), 812(d)
Nd	1651(f)	1481(m), 1446(m), 1346(f, a), 812(d), 743(d)
Sm	1651(f)	1483(m), 1448(m), 1344(f, a), 812(d), 740(d)
Eu	1649(f)	1481(d), 1448(m), 1334(f, a), 812(d), 741(d)
Gd	1651(f)	1485(d), 1449(m), 1344(f, a), 814(d), 743(d)
Tb	1651(f)	1485(m), 1452(m), 1344(f, a), 814(d)
Dy	1649(f)	1487(m), 1451(m), 1343(m, a), 812(d), 739(d)
Ho	1649(f)	1487(m), 1451(m), 1341(f, a), 814(d)
Er	1649(f)	1487(m), 1451(m), 1343(f, a), 1057(d), 814(d), 743(d)
Tm	1651(f)	1487(d), 1449(d), 1342(m, a), 740(d)
Yb	1649(f)	1489(m), 1451(m), 1343(f, a), 1042(d), 814(d), 738(d)
Lu	1649(f)	1489(m), 1449(m), 1337(f, a), 814(d), 742(d)

f: fuerte; m: intensidad media; d: intensidad débil; a: ancha

Los espectros de masas (FAB), resumidos en la tabla IV.14, se registraron empleando tioglicerol como matriz líquida. Todos ellos exhiben un pico intenso correspondiente a $[\text{M}(\text{L}^1-2\text{H})]^+$ que confirma la presencia del macrobicyclo L¹ en los compuestos. Este pico es el más intenso del espectro en el caso de los complejos de Y, Pr, Tb, Tm e Yb, siendo también bastante intenso en el resto de complejos de la serie. Al igual que en los complejos descritos en la sección IV.1.1., en ningún caso se observa el pico debido a L¹+1, confirmando la elevada estabilidad cinética de las especies.

Tabla IV.14. Datos de los espectros de masas FAB, en tioglicerol, de los complejos $ML^1(NO_3)_3 \cdot xH_2O$

M	Pico (m/z)	Asignación	%Pico base
Y	763	$[Y(L^1-2H)]^+$	100
	826	$[Y(L^1-H)(NO_3)]^+$	8,59
La	813	$[La(L^1-2H)]^+$	72,24
Ce	814	$[Ce(L^1-2H)]^+$	10,24
Pr	815	$[Pr(L^1-2H)]^+$	100
Nd	818	$[Nd(L^1-2H)]^+$	50,35
Eu	827	$[Eu(L^1-2H)]^+$	61,21
Gd	832	$[Gd(L^1-2H)]^+$	89,44
Sm	826	$[Sm(L^1-2H)]^+$	41,86
	889	$[Sm(L^1-H)(NO_3)]^+$	5,31
Tb	833	$[Tb(L^1-2H)]^+$	100
Dy	838	$[Dy(L^1-2H)]^+$	82,51
Ho	839	$[Ho(L^1-2H)]^+$	91,69
Er	842	$[Er(L^1-2H)]^+$	72,30
Tm	843	$[Tm(L^1-2H)]^+$	100
Yb	848	$[Yb(L^1-2H)]^+$	100
Lu	849	$[Lu(L^1-2H)]^+$	61,87

IV.1.2.c. Espectroscopía de RMN

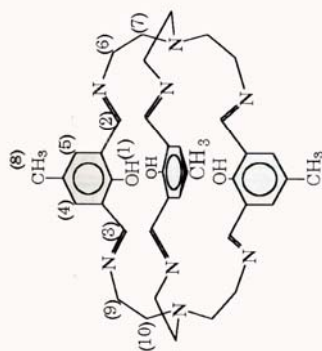
Los complejos diamagnéticos se caracterizaron también por espectroscopía de resonancia magnética nuclear de protón, tabla IV.15. Como disolvente se emplearon DMSO- d_6 y CD_3CN , y los espectros se registraron inmediatamente después de preparada la disolución.

En la zona de campo bajo, donde aparecen las señales debidas a los protones aromáticos, imínicos y fenólicos, los tres espectros presentan únicamente cinco señales: dos señales debidas a los protones azometina, de las cuales la más

desapantallada se presenta como doblete mientras la otra lo hace como singlete, una única señal ancha debida a los protones fenólicos y otras dos debidas a los protones aromáticos, singletes o dobletes dependiendo del complejo. En ningún caso se observan señales debidas a grupos amina o aldehido

En la zona de campo alto, entre valores de δ de 4 y 2,5 ppm donde aparecen las señales debidas a los protones etilénicos (fig. IV.13), se observan claras diferencias entre el espectro del La y los otros dos. El primero muestra únicamente dos singletes, a δ 3,76 y 2,9, mientras que los de Y y Lu presentan un mayor número de señales en ese intervalo. Los tres presentan una única señal singlete entre 2,23 - 2,28 ppm debida a los grupos metilo unidos al anillo aromático. A medida que disminuye el tamaño del ion metálico se puede apreciar como las señales de los grupos $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ están cada vez mejor resueltas lo que indica una mayor rigidez y, por lo tanto, inexistencia de equilibrios entre conformaciones que es lo que complica el espectro en disolución. La mayor rigidez que presenta la estructura en disolución del complejo de Lu frente a la del de Y, y la de éste frente a la del de La, se puede racionalizar considerando que al disminuir el tamaño del catión metálico el macrobicyclo se flexiona más sobre el metal y los equilibrios entre conformaciones en el macrobicyclo se ven más impedidas estéricamente.

Tabla IV.15. Asignación parcial de los espectros de RMN ¹H de los complejos **ML¹(NO₃)₃·xH₂O** (M = Y, La y Lu)



Complejo	Disolvente	H(1)	H(2)	H(3)	H(4)	H(5)	H(6)	H(7)	H(8)	H(9)	H(10)
YLa ¹ (NO ₃) ₃ ·3H ₂ O	DMSO-d ₆	12,48(s, a)	8,85(d), 3H,	8,43(s),	7,73(s),	7,55(d), 3H,	3,52(m), 3H,	3,06(m), 3H	2,27(s),	3,82(s, a), 3H	3,23(m), 3H
		3H	J ₂₅ = 14,65 Hz	3H	3H	J _{52,654} = 1,96 Hz	2,85(m), 3H	2,94 (m), 3H	9H	3,62(m), 3H	2,85(m), 3H
	CD ₃ CN	12,95(s, a)	8,53(d), 3H,	8,30(s),	7,64(d), 3H,	7,47(d), 3H,	3,50(t), 3H,	3,50(t), 3H,	3,14(s, a),	2,31(s)	3,87(m), 3H
		3H	J ₂₅ = 14,65 Hz	3H	J ₄₅ = 1,97 Hz	J _{52,654} = 1,97 Hz	2,82(m), 3H	6H	9H	3,50(m), 3H	2,82(m), 3H
LaL ¹ (NO ₃) ₃ ·4H ₂ O	DMSO-d ₆	12,47(s, a)	8,75(d), 3H,	8,30(s),	7,64(s),	7,43(s),	3,75(s, a), 3H,	2,93(s, a),	2,23(s),	3,75(s, a),	3,75(s, a), 3H,
		3H	J ₂₅ = 11,72 Hz	3H	3H	3H	2,93(s, a) 3H	6H	3H	3H	2,93(s, a) 3H
	CD ₃ CN	12,80(s, a)	8,54(d), 3H	8,28(s),	7,64(d), 3H,	7,45(d), 3H,	3,83(s, a), 3H,	3,00(s, a)	2,31(s),	3,83(s, a),	3,83(s, a), 3H,
		3H	J ₂₅ = 14,65 Hz	3H	J ₄₅ = 2,45 Hz	J _{52,654} = 1,97 Hz	3,00(s, a) 3H	6H	9H	3H	3,00(s, a) 3H
LuL ¹ (NO ₃) ₃ ·4H ₂ O	DMSO-d ₆	12,49(s, a)	8,85(d), 3H,	8,43(s),	7,73(d, a),	7,59(d), 3H,	3,60(d), 3H,	3,09(m), 3H,	2,27(s),	3,82(s, a), 3H,	3,26(m), 3H
		3H	J ₂₅ = 13,67 Hz	3H	3H	J _{52,654} = 1,96 Hz	2,81(m), 3H	2,94(m), 3H	9H	3,68(s, a), 3H	2,81(m), 3H
	CD ₃ CN	12,92(s, a)	8,52(d), 3H,	8,29(s),	7,64(d), 3H,	7,49(d), 3H,	3,49(m), 3H,	3,30(m), 3H,	2,32(s),	3,84(m), 3H	3,33(m), 3H
		3H	J ₂₅ = 14,65 Hz	3H	J ₄₅ = 2,44 Hz	J _{52,654} = 1,95 Hz	2,81(m), 3H	3,15(m), 3H	9H	3,65(m), 3H	2,81(m), 3H

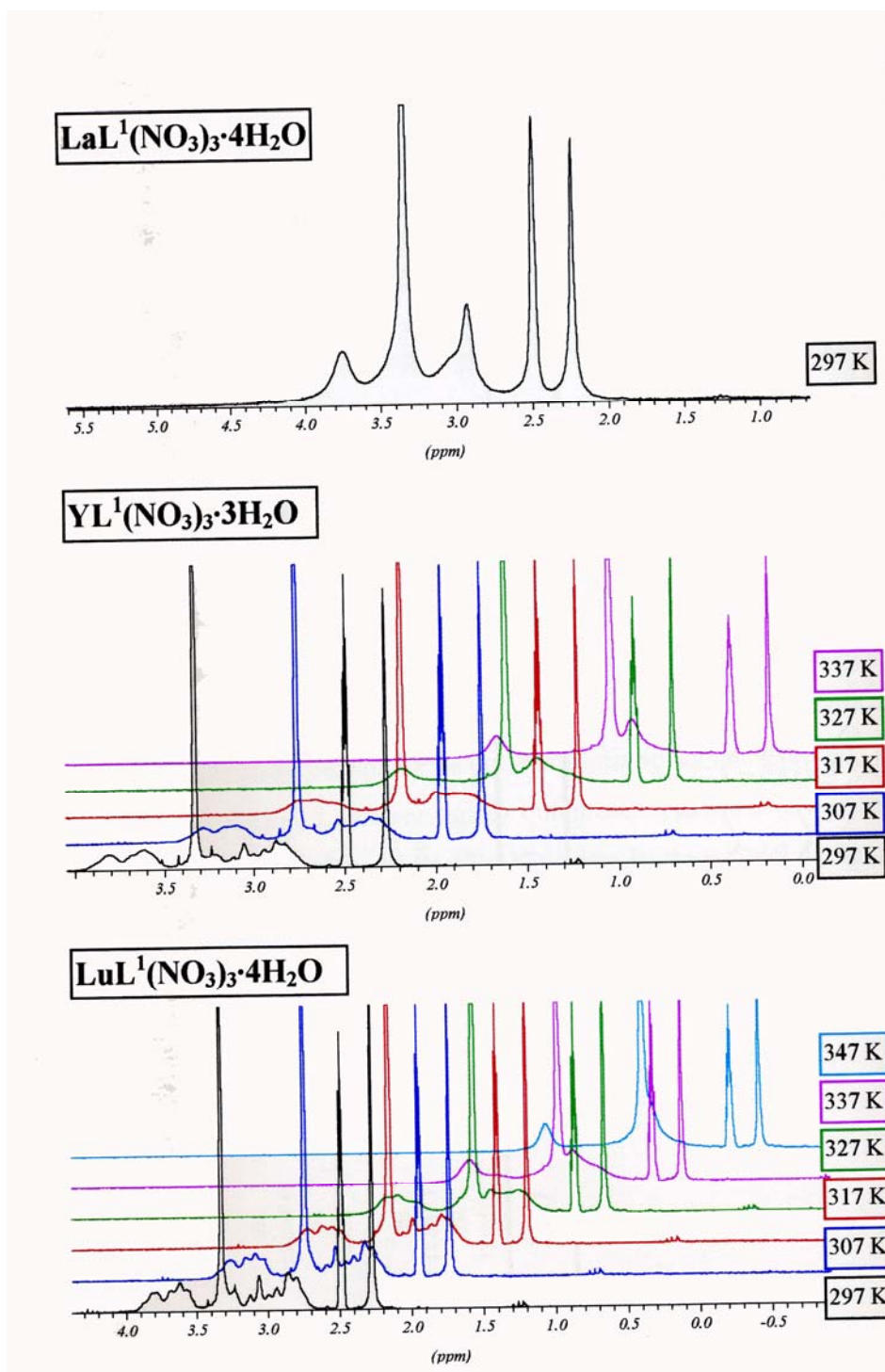


Figura IV.13. Gráfica comparativa de los espectros de RMN ^1H , en DMSO, de los complejos de $\text{LaL}^1(\text{NO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{YL}^1(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, y $\text{LuL}^1(\text{NO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ a distintas temperaturas.

Las señales de los protones aromáticos presentan también una estructura diferente según la naturaleza del metal, en el complejo de La son singletes, en el de Y una sigue siendo singlete pero la otra se desdobra ($J = 2$ Hz) y en el caso del complejo de Lu ambas se muestran como dobletes ($J = 2$ Hz). La estructura doblete en estos casos tiene su origen en el acoplamiento de los protones en meta del anillo.

IV.1.2.d. Caracterización por Espectroscopía UV-Visible

Los espectros UV-Vis se realizaron a temperatura ambiente en disoluciones de acetonitrilo y, debido a la elevada absorbancia de estos compuestos, fue necesario trabajar con concentraciones del orden de 10^{-5} M.

En el espectro del ligando libre L^1 se observan cuatro bandas correspondientes a las transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$ (E_1 , E_2 , B y a los tránsitos de los grupos imínicos) que aparecen a λ_{\max} de 227, 236, 277 y 438 nm, respectivamente. No se observa la estructura fina.

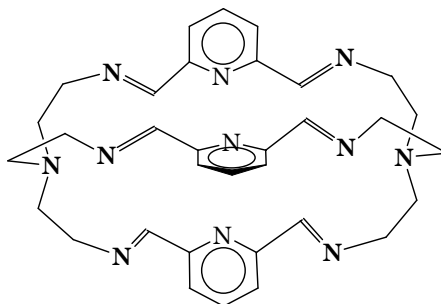
Para los complejos de itrio, praseodimio, samario, europio, terbio y tulio, se puede apreciar que se mantiene la presencia de cuatro bandas, correspondientes a las transiciones $n \rightarrow \pi^*$ $\pi \rightarrow \pi^*$ (E_1 , E_2 , B y a los tránsitos asociados a los grupos imínicos) si bien, aparecen desplazadas debido a la coordinación con el metal. Para todos los complejos los valores de λ_{\max} son 218, 249, 275 y 406 nm, respectivamente, y no se aprecian bandas de transferencia de carga entre el ligando y el metal.

Se han determinado los coeficientes de extinción molar (ϵ) de cada una de las bandas del espectro para todos los complejos y los valores se indican en la tabla IV.16. Se puede apreciar que aunque todos los complejos absorben fuertemente, para los complejos de Pr y Sm, el valor de ϵ es del orden de un 30% más alto que para los complejos de Eu y Tm y un 40% mayor que para los complejos de Y y Tb.

Tabla IV.16. Coeficientes de extinción molar de las bandas de los espectros de UV-Visible de los complejos $ML^1(NO_3)_3 \cdot xH_2O$.

Complejo	Coeficiente de extinción molar (ϵ , en $dm^3 mol^{-1} cm^{-1}$)			
	218nm	249nm	275nm	406nm
$YL^1(NO_3)_3 \cdot xH_2O$	80329,38 $\pm 1346,62$	40427,60 $\pm 623,22$	35131,08 $\pm 551,53$	19789,67 $\pm 350,10$
$PrL^1(NO_3)_3 \cdot xH_2O$	134747,55 $\pm 1277,03$	55945,39 $\pm 361,95$	55945,39 $\pm 361,95$	32033,58 $\pm 167,32$
$SmL^1(NO_3)_3 \cdot xH_2O$	128994,91 $\pm 2011,07$	65255,81 $\pm 871,78$	56436,22 $\pm 768,93$	31705,18 $\pm 866,95$
$EuL^1(NO_3)_3 \cdot xH_2O$	95678,83 $\pm 926,46$	46835,91 $\pm 412,62$	41931,72 $\pm 365,05$	23517,71 $\pm 159,85$
$TbL^1(NO_3)_3 \cdot xH_2O$	71974,97 $\pm 1225,57$	35945,33 ± 51914026	30891,16 $\pm 426,40487$	17545,19 $\pm 195,89$
$TmL^1(NO_3)_3 \cdot xH_2O$	94729,01 $\pm 1214,50$	48880,01 $\pm 504,09$	42349,0 $\pm 435,94$	23849,33 $\pm 308,29$

IV.2. COMPLEJOS DE ITRIO Y LANTANIDOS CON L^2



L^2

IV.2.1. Complejos de Fórmula: $M_2L^2(NO_3)_6 \cdot xH_2O$.

La reacción de 2,6 diformilpiridina con TREN en presencia de $M(NO_3)_3 \cdot xH_2O$ ($M = Y, La-Lu$, excepto $Pm.$) en relación molar 3:2:2 empleando una mezcla de etanol/acetonitrilo (2:1) como disolvente dio lugar a productos sólidos de fórmula molecular $M_2L^2(NO_3)_6 \cdot xH_2O$ con rendimientos que varían entre el 18% para el Lu y el 84% para el Pr. Algunos de ellos contienen moléculas de disolvente. Los datos analíticos, de conductividad molar y rendimientos se presentan en la tabla IV.17. Todos estos compuestos sólidos son estables al aire y solubles en disolventes fuertemente dadores como el DMSO y la DMF. También son bastante solubles en agua, si bien las disoluciones acuosas no son estables y se descomponen con el tiempo dando lugar a la aparición de un precipitado gelatinoso.

Las medidas de conductividad molar de los complejos, en DMF a 20 °C, caen dentro del intervalo aceptado para los electrolitos 3:1, excepción hecha de los

complejos de europio y terbio que estarían dentro del rango establecido para electrolitos 2:1.^[373]

Tabla IV.17. Datos analíticos, rendimientos y conductividades molares, en DMF, para los complejos $M_2L^2(NO_3)_6 \cdot xH_2O \cdot yEtOH$.

Ln	x	y	Análisis (%)			Rdto. (%)	$\Lambda_M (\Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1})$
			%C	%N	%H		
Y	10	0,5 ^a	30,5 (31,0)	16,9 (17,5)	4,2 (4,7)	73	223
La	6	–	28,8 (29,4)	18,3 (17,7)	3,7 (3,8)	72	224
Ce	12	–	27,0 (27,2)	15,9 (16,3)	3,9 (4,3)	83	220
Pr	9	–	27,5 (28,2)	16,3 (16,9)	3,6 (4,0)	84	210
Nd	13	–	26,3 (26,7)	16,1 (16,0)	4,1 (4,4)	56	252
Sm	11	–	26,9 (27,1)	16,6 (16,3)	3,9 (4,2)	79	220
Eu	9	2	28,7 (29,2)	15,1 (15,7)	4,1 (4,5)	71	179
Gd	8	3 ^b	30,2 (30,3)	18,2 (18,2)	4,2 (4,2)	83	247
Tb	9	3	30,0 (29,7)	14,4 (15,0)	4,1 (4,8)	62	164
Dy	7	–	28,4 (28,0)	16,7 (16,8)	3,6 (3,8)	34	222
Ho	7	–	27,9 (27,9)	16,8 (16,8)	3,6 (3,8)	42	215
Er	7	–	28,0 (27,9)	16,6 (16,7)	3,7 (3,7)	27	222
Tm	4	1 ^a + 0,5 ^b	31,1 (31,5)	17,2 (16,7)	4,0 (4,1)	19	210
Yb	8	–	27,5 (27,3)	16,6 (16,4)	4,1 (3,8)	31	212
Lu	9	1 ^b	27,5 (27,7)	16,6 (16,6)	4,2 (4,0)	18	215

* Entre paréntesis se indican los valores teóricos

^a Et₂O

^b CH₃CN

Debido a la imposibilidad de obtener monocristales aptos para su estudio por difracción de rayos X, esta serie de compuestos se ha caracterizado únicamente por técnicas espectroscópicas.

Tabla IV.18. Datos de espectroscopía IR (cm^{-1}) para los complejos $\text{M}_2\text{L}^2(\text{NO}_3)_6 \cdot x\text{H}_2\text{O}$

M	$\nu(\text{C}=\text{N})_{\text{py}}$	$\nu(\text{C}=\text{N})_{\text{imi}}$	$\nu(\text{NO}_3^-)$
Y [⌘]	1590(m)	1640(m)	1160 (m) 1120 (m) 1075 (m) 1030 (m) 970 (d) 730(m)
La [*]	1589(m)	1616(m)	1445 (m) 1384 (f) 1165 (d) 1038 (m) 1012 (m) 775 (m) 734(m)
Ce [*]	1590(f)	1646(f)	1436 (m) 1384 (f) 1160 (d) 1070 (m) 1039 (m) 1012 (m) 773 (m) 732 (m)
Pr [*]	1591(m)	1626(m)	1460 (m) 1384 (f) 1164 (d) 1074 (m) 1039 (m) 1012 (m) 774 (m) 735 (m)
Nd [*]	1589(f)	1621(f)	1434 (m) 1384 (f) 1156 (d) 1052 (a, m) 1017 (m) 772 (m) 729 (m)
Sm [◇]	1591(m)	1626(m)	1279 (f) 1040 (m) 966 (f) 901 (f) 741 (m) 654 (f) 596 (f)
Eu [*]	1595(m)	1628(m)	1462 (m) 1384 (f) 1160 (d) 1073 (m) 1049 (m) 1016 (m) 776(m) 739 (m)
Gd [◇]	1592(m)	1621(m)	1458 (m) 1371 (m) 1281 (f) 1198 (f) 1126 (a ,f) 1040 (m) 1015 (d) 966 901 (f)
Tb [*]	1598(m)	1641(m)	1460 (m) 1384 (f) 1240 (d) 1158 (d) 1086(m) 1054 (m) 1015 (m) 746 (d)
Dy [*]	1598(m)	1641(m)	1464 (m) 1384 (f) 1306 (m) 1169 (d) 1124 (d) 1072 (d) 1035 (m,f) 1015 (m) 744
Ho [*]	1597(m)	1639(m)	1465 (m) 1384 (f) 1170 (d) 1126(d) 1072 (d) 1034(m) 1015 (m) 746 (d)
Er [*]	1597(m)	1638(m)	1465 (m) 1384 (f) 1161 (d) 1074 (m) 1035 (m) 1016 (m) 745 (d)
Tm [◇]	1595(m)	1633(m)	1464 (m) 1384 (f) 1160 (d) 1074 (m) 1016 (m) 745 (d)
Yb [*]	1592(m)	1641(m)	1465 (m) 1384 (f) 1163 (d) 1080 (m) 1015 (m) 746 (d)
Lu [*]	1598(m)	1641(m)	1465 (m) 1384 (f) 1163 (d) 1080 (m) 1015 (m) 746 (d)

⌘Datos del espectro en nujol

*Datos en KBr

◇Datos del espectro en fluorolube

f: fuerte; m: intensidad media; d: intensidad débil; a: ancha

Los espectros de IR de los complejos son muy parecidos entre sí y las bandas más significativas se recogen en la tabla IV.18. Nuevamente la presencia de la banda debida a la tensión $\nu(\text{C}=\text{N})$ de los grupos imínicos, que en estos casos aparece en la región $1616\text{-}1646\text{ cm}^{-1}$, y la ausencia de bandas debidas a los grupos amina o carbonilo permiten confirmar la formación del macrobicyclo hexaimínico

esperado, en este caso L^2 , y su presencia en los complejos. Por lo que respecta a las bandas debidas a los grupos nitrato, en todos los casos se observan al menos seis bandas de las cuales las que aparecen en las regiones 1470-1450, 1310-1290 y 1055-1035 cm^{-1} se pueden asignar a los modos de tensión $\nu(\text{N}=\text{O})$, $\nu_a(\text{NO}_2)$ y $\nu_s(\text{NO}_2)$, respectivamente.^[379] La magnitud de separación entre las dos bandas de mayor energía es de aproximadamente 160 cm^{-1} lo que parece demostrar que existen grupos nitrato que actúan como bidentados,^[381, 382] si bien la existencia de más de seis bandas en muchos casos hace pensar en la presencia, también, de iones nitrato que actúan como monodentados. Debemos indicar que cuando los espectros se registran en KBr, aparece una banda muy intensa a 1384 cm^{-1} , que podría asignarse al nitrato iónico, pero que no aparece cuando el espectro se realiza en fluorolube. Tal como hemos comentado con anterioridad, este hecho se atribuye al intercambio que se produce entre los iones bromuro y los iones nitrato durante el proceso de sinterización.

Desde el punto de vista de la asignación estructural, otra banda importante es la correspondiente a la tensión $\nu(\text{C}=\text{N})$, del anillo de piridina, que en el ligando libre aparece a 1578 cm^{-1} y en los complejos se mueve hacia valores de 1590 cm^{-1} sugiriendo que los nitrógenos piridínicos pudieran estar comprometidos en la coordinación al metal.^[383]

En la tabla IV.19 se indican los picos más significativos de los espectros de masas, FAB, para estos complejos. En la mayoría de los casos se observa el pico del ligando libre L^2 a m/z 590 o bien el ligando libre asociado a una molécula de agua $L^2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ a m/z 608, lo cual confirma la presencia del macrobicyclo L^2 en los complejos. Además, en todos los casos, excepto para el complejo de Sm, se pueden encontrar picos de menor intensidad que corresponden a fragmentos $[\text{ML}^2]^+$, e incluso alguno debido a especies en las que el complejo original retiene uno o dos iones metálicos y hasta cuatro iones nitrato. La presencia de los picos asociados al macrobicyclo libre L^2 , que no se observan en los espectros de masas FAB de los complejos del macrobicyclo L^1 discutidos en las secciones anteriores, sugiere una menor estabilidad cinética para los complejos $\text{M}_2\text{L}^2(\text{NO}_3)_6 \cdot x\text{H}_2\text{O} \cdot y\text{disolv}$.

Tabla IV.19. Datos de espectrometría de masas FAB para los complejos $M_2L^2(NO_3)_6 \cdot xH_2O$.

Metal	Pico observado (uma)	Asignación	%Pico base
Y	678	$[YL^2]^+$	<5
	802	$[YL^2(NO_3)_2]^+$	<5
	882	$[YL^2(NO_3)_3 \cdot (H_2O)]^+$	<5
La	608	$[L^2(H_2O)]^+$	8,33
	728	$[LaL^2]^+$	<5
	791	$[LaL^2(NO_3)]^+$	<5
Ce	608	$[L^2(H_2O)]^+$	<5
	729	$[CeL^2]^+$	<5
Pr	609	$[L^2(H_2O)+H]^+$	<5
	730	$[PrL^2]^+$	9,60
	854	$[PrL^2(NO_3)_2 (H_2O)]^+$	<5
Nd	756	$[NdL^2 \cdot H_2O]^+$	<5
	818	$[NdL^2(NO_3) \cdot (H_2O)]^+$	<5
Sm	591	$[L^2+H]^+$	<5
	610	$[L^2+H (H_2O)]^+$	<5
Eu	591	$[L^2+H]^+$	8,12
	762	$[EuL^2 (H_2O)]^+$	<5
Gd	609	$[L^2(H_2O)+H]^+$	<5
	767	$[GdL^2 (H_2O)]^+$	<5
Tb	749	$[TbL^2]^+$	<5
Dy	591	$[L^2+H]^+$	<5
	608	$[L^2(H_2O)+H]^+$	<5
	878	$[DyL^2(NO_3)_2]^+$	<5
	958	$[DyL^2(NO_3)_3 (H_2O)]^+$	<5
Ho	591	$[L^2+H]^+$	14,93
	757	$[HoL^2]^+$	9,19
	879	$[HoL^2(NO_3)_2]^+$	<5
Er	608	$[L^2(H_2O)]^+$	<5
Tm	778	$[TmL^2 (H_2O)]^+$	<5
Yb	781	$[YbL^2 (H_2O)]^+$	<5
	1185	$[Yb_2L^2(NO_3)_4]^+$	<5
Lu	608	$[L^2(H_2O)]^+$	<5
	889	$[LuL^2(NO_3)_2]^+$	<5
	908	$[LuL^2(NO_3)_2 \cdot (H_2O)]^+$	<5
	970	$[LuL^2(NO_3)_3 \cdot (H_2O)]^+$	<5

Debido a la existencia de dificultades de solubilidad y de estabilidad de los compuestos en disolución, únicamente se han podido estudiar con cierta profundidad los espectros de RMN de protón de los complejos diamagnéticos de

lantano y lutecio y de los paramagnéticos de cerio y praseodimio. Los espectros se registraron en D₂O inmediatamente después de preparada la disolución con el fin de tratar de salvar los problemas derivados de la estabilidad en este medio. A pesar de ello, los espectros de los complejos de lantano y lutecio son relativamente complicados y muestran más señales que las esperadas, posiblemente debido a una hidratación parcial o a la hidrólisis de los enlaces imínicos.^[302]

Por su parte, de todos es conocido el hecho de que los protones de compuestos paramagnéticos dan lugar a señales anchadas con valores de δ muy variables, lo que dificulta enormemente su asignación. En nuestro caso, sin embargo, la relativa simplicidad de los espectros de los complejos paramagnéticos de cerio y praseodimio nos permitió realizar una asignación tentativa. Dicha asignación se llevó a cabo en base a las integraciones y al análisis de la estructura de las señales. Comparando estos espectros con los de los complejos diamagnéticos se observa que las señales de todos los protones se desplazan a campo bajo si bien la variación en el valor de δ va siendo menor a medida que los protones se van distanciando de los átomos directamente unidos al metal. Esto es, aquellos protones que se encuentren muy próximos a los átomos implicados en la coordinación al metal darán lugar a señales con mayor $\Delta\delta$ respecto del valor del desplazamiento en el complejo diamagnético que los que se encuentren más alejados. En nuestro caso, los cambios más significativos los experimentan las señales de los protones imínicos y piridínicos que se desplazan, respectivamente, del orden de 5 y 2,5 ppm en el espectro del complejo de cerio y del orden de 12,5 y 4,5 ppm para el de praseodimio respecto del valor de δ en los espectros de los compuestos de lantano y lutecio. Por lo que respecta a las señales debidas a los protones etilénicos, no se observan grandes diferencias en el valor de δ y en los cuatro espectros aparecen como dos tripletes bien resueltos, lo que contrasta con el espectro del receptor L² libre en el que se presentan como una señal ancha y un triplete mal resuelto debido a la fluxionalidad que tienen el criptando libre en disolución. Todos estos datos permiten confirmar la coordinación del metal a los nitrógenos imínicos y piridínicos lo que limita, a su vez, la movilidad del ligando, particularmente, para

los puentes etilénicos. Los datos de los espectros de RMN ^1H , en D_2O , de los complejos de lantano, cerio, praseodimio y lutecio se resumen en la tabla IV.20.

TablaIV.20. Datos de espectroscopía de RMN para complejos $\text{M}_2\text{L}^2(\text{NO}_3)_6 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ en D_2O .

Metal	Desplazamiento (δ)	Asignación
La	8,6 (m)	H imínico
	7,7 (m)	H aromáticos
	2,8 (t), 2,5 (t)	H etilénicos
Ce	13,6(s)	H imínico
	10,2 (t); 10,0 (d)	H aromáticos
	3,9 (t); 2,7 (t)	H etilénicos
Pr	21,2 (s);	H imínico
	12,6(d); 12,0 (t)	H aromáticos
	3,0 (t); 2,7 (t)	H etilénicos
Lu	8,5 (m)	H imínico
	7,9 (m)	H aromáticos
	2,9 (t), 2,7 (t)	H etilénicos

A la luz de los datos espectroscópicos para los complejos $\text{M}_2\text{L}^2(\text{NO}_3)_6 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ se pueden sugerir estructuras similares a las de los complejos de L^1 arriba discutidas en las que sólo uno de los iones metálicos se encontraría en el interior de la cavidad del receptor macrobiccíclico, mientras que el otro se encontraría fuera coordinado a varios grupos nitrato bidentados y/o monodentados. En algunos casos, el ion metálico que se encontraría en el interior de la cavidad podría completar su esfera de coordinación con una molécula de agua en lugar de hacerlo con un grupo nitrato, tal como sugiere la presencia de picos asignables a fragmentos $[\text{ML}^2(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})]^+$ o $[\text{ML}^2(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})]^+$ en los espectros de masas FAB.

IV.2.2. Complejos de Fórmula: $M_2L^2(ClO_4)_6 \cdot xH_2O \cdot ydisolv.$

Con objeto de estudiar la influencia del contraión, tanto en el proceso de síntesis como en la estabilidad del complejo, se optó por incorporar como tal grupos perclorato, menos coordinantes que el nitrato. Empleando percloratos metálicos, y siguiendo un proceso sintético similar al descrito para los nitratos, se aislaron sólidos cuyos análisis elementales, recogidos en la tabla IV.21, concuerdan con la fórmula $M_2L^2(ClO_4)_6 \cdot xH_2O \cdot ydisolv.$ (M = Y, La - Er, excepto Pm). En algunos casos parecen cristalizar con moléculas adicionales de éter etílico. A diferencia de los complejos de los nitratos, estos nuevos compuestos de L^2 no son solubles en agua y sólo ligeramente solubles en DMF lo que ha limitado enormemente sus estudios en disolución.

Tabla IV.21. Datos analíticos, rendimientos y conductividades molares en DMF para los complejos $M_2L^2(ClO_4)_6 \cdot xH_2O \cdot yCH_3CN \cdot zEt_2O$

Ln	x	y	z	Análisis (%)			Rdto. (%)	$\Lambda(\Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1})$
				%C	%N	%H		
La	9	2	1,5	28,4 (28,4)	10,1 (10,0)	4,1 (4,3)	32	340
Ce	6	1	–	27,2 (26,0)	9,8 (10,4)	3,8 (3,4)	43	301
Pr	8	1,5	0,75	27,1 (27,1)	10,1 (10,0)	3,7(3,9)	55	301
Nd	14	5	1	28,2 (28,1)	11,3 (11,2)	4,0 (4,6)	59	358
Sm	2	6	1	31,9 (31,9)	12,8 (12,9)	4,0 (3,9)	47	320
Eu	11	1		24,1 (24,3)	9,7 (9,7)	3,6 (3,7)	42	330
Gd	9	2	0,5	26,2 (26,3)	10,1 (10,2)	3,9 (3,9)	62	295
Tb	10	4	–	26,8 (26,6)	11,3 (11,4)	3,8 (3,9)	71	346
Dy	9	1	0,5	25,3 (25,4)	9,6 (9,7)	3,8 (3,8)	56	315
Ho	10	3	0,5	26,8 (26,5)	10,6 (10,6)	4,0 (4,0)	58	349
Er	15	–	–	22,3 (22,0)	8,6 (8,8)	3,5 (3,9)	54	335

* Entre paréntesis se indican los valores teóricos

Los valores de conductividades molares en DMF, tabla IV.21, están por encima del intervalo, generalmente aceptado en este disolvente, para considerar a estos complejos como electrolitos 3:1 a 20°C.^[373] Dado que no es posible que nuestros compuestos se comporten como electrolitos 4:1, la elevada conductividad debe ser atribuida a otros factores.

Tabla IV.22. Datos de espectrometría de masas, FAB, para los complejos $M_2L^2(ClO_4)_6 \cdot ydisolv.$

Metal	Pico observado (uma)	Asignación	%BPI
La	846	$[LaL^2(ClO_4) \cdot H_2O]^+$	<5
Pr	749	$[PrL^2 H_2O]^+$	<5
	848	$[PrL^2(ClO_4) H_2O]^+$	<5
	948	$[PrL^2(ClO_4)_2 H_2O]^+$	<5
Nd	609	$[(L^2 \cdot H_2O) + H]^+$	<5
	750	$[NdL^2 \cdot H_2O]^+$	<5
Sm	608	$[L^2 \cdot H_2O]^+$	<5
	858	$[SmL^2(ClO_4) H_2O]^+$	<5
Eu	609	$[(L^2 \cdot H_2O) + H]^+$	<5
	762	$[EuL^2 H_2O]^+$	<5
Gd	609	$[(L^2 \cdot H_2O) + H]^+$	<5
	748	$[GdL^2]^+$	<5
Tb	751	$[TbL^2]^+$	<5
	766	$[TbL^2 H_2O]^+$	<5
	965	$[TbL^2(ClO_4)_2 H_2O]^+$	<5
Dy	608	$[L^2 H_2O]^+$	<5
	754	$[DyL^2]^+$	<5
Ho	591	$[L^2 + H]^+$	15,6
	757	$[HoL^2]^+$	11,40
	775	$[HoL^2 H_2O]^+$	18,71
Er	591	$[L^2 + H]^+$	<5
	608	$[L^2 H_2O]^+$	<5

Los espectros de masas FAB para estos complejos, tabla IV.22, muestran los picos del ligando libre (m/z 590) y/o el criptando asociado a una molécula de agua (m/z 608). Además, con la excepción del Er, se observan picos menos intensos de

masa superior que corresponden a especies $[\text{LnL}^2]^+$, que también puede estar asociado a una molécula de agua, e incluso retener uno o dos iones perclorato.

Los espectros IR de estos complejos se registraron en KBr y las bandas más interesantes desde un punto de vista de la determinación estructural de los complejos se recogen en la tabla IV.23. En ella se pueden estudiar, en primer lugar, las bandas características de los grupos perclorato.^[384, 385] Un grupo perclorato iónico, no coordinado, tiene simetría T_d y, por lo tanto, presenta dos modos IR activos: ν_3 que corresponde al modo de tensión asimétrico ν (Cl-O) y aparece en torno a 1100 cm^{-1} y ν_4 , atribuible al modo de flexión asimétrico, que se presenta sobre 630 cm^{-1} . Cuando el ion perclorato se une a un metal a través de uno de los átomos de oxígeno, éste deja de ser equivalente a los otros tres, de modo que la simetría disminuye, pasando a ser C_{3v} . Como resultado de esta disminución de la simetría las bandas antes mencionadas se desdoblan, observándose hasta cinco. Cuando el ion perclorato actúa como bidentado la simetría pasa a ser C_{2v} y cada una de las frecuencias originales se desdoblan siendo todavía mayor el número de bandas.

La interpretación del espectro infrarrojo, en este caso, es difícil. En primer lugar, pueden coexistir iones perclorato de diferentes tipos: iónicos, monodentados y bidentados, y en segundo lugar, la asignación inequívoca de las bandas no siempre es sencilla. Al contrario de lo que ocurría con los nitratos donde tenemos la referencia de una estructura cristalina que nos pueda orientar, en este caso no disponemos de ella. Nuestros compuestos muestran tres bandas de intensidad media o fuerte y agudas en la región $1000 - 1200\text{ cm}^{-1}$; para los complejos de Gd, Dy y Ho se observa, incluso, otra banda más a 1109 cm^{-1} . Todas ellas están presentes tanto si el espectro se realiza en KBr como si se registra como suspensión de nujol. La banda ν_4 también aparece desdoblada en otras dos próximas a 636 y 626 cm^{-1} . Todo esto nos hace pensar que en estado sólido puedan coexistir iones perclorato libres junto con iones perclorato coordinados, si bien no es posible decidir inequívocamente si su carácter es monodentado o bidentado.

Tabla IV.23. Datos de espectroscopía IR (cm^{-1}), en KBr, para los complejos $\text{Ln}_2\text{L}^2(\text{ClO}_4)_6 \cdot x\text{H}_2\text{O} \cdot y\text{disolv}$.

M	$\nu(\text{C}=\text{N})_{\text{py}}$	$\nu(\text{C}=\text{N})_{\text{imi}}$	$\nu(\text{ClO}_4^-)$
La	1591(m)	1626(f)	1140(f), 1086(f), 1008(m), 636(f), 626(f)
Ce	1590(f)	1636(f)	1138(f), 1087(f), 1010(m), 636(f), 625(f)
Pr	1590(f)	1608(m)	1141(f), 1088(f), 1011(m), 636(f), 626(f)
Nd	1591(f)	1643(f)	1153, 1090(f), 1011(f), 636(f), 625(f)
Sm	1590(m)	1642(m)	1170(m), 1088(f), 1013(m), 636(f), 625(f)
Eu	1591(f)	1623(m)	1140(f), 1088(f), 1013(m), 636(f) 626(f)
Gd	1592(m)	1638(m)	1144(f), 1109(f), 1089(f), 1015(m), 636(f), 627(f)
Tb	1591(m)	1628(m)	1135(f), 1087(f), 1014(m), 636.(f), 626(f)
Dy	1591(m)	1631(m)	1143(f), 1109(f), 1088(f), 1015(m), 636(m), 627(m)
Ho	1591(m)	1637(m)	1144(f), 1108(f), 1088(f), 1016(f), 636(m), 627(m)
Er	1592(m)	1627(m)	1139(f), 1087(f), 1022(m), 667(m), 627(m)

f: fuerte; m: media; d: débil; a: ancha

De nuevo, otra banda importante desde el punto de vista de la asignación estructural es la correspondiente al modo de tensión de los grupos imínicos, $\nu(\text{C}=\text{N})$, que se presenta entre 1610 y 1645 cm^{-1} como una banda de intensidad media, también desplazada hacia números de onda menores en comparación con la del macrobicyclo libre. La presencia de esta banda unida a la ausencia de bandas características del grupo carbonilo y de los grupos amina primaria demuestran que, también en presencia de perclorato de lantánidos, la condensación y la ciclación han tenido lugar.

Dada la imposibilidad de obtener cristales de los complejos adecuados para su resolución por difracción de rayos X, pensamos en la posibilidad de preparar un compuesto similar de sodio del cual pudiésemos extraer información estructural hasta cierto punto extrapolable a los compuestos anteriores. La razones de que se

haya elegido el catión sodio para este fin, y no otro ion metálico, vienen, tal como hemos comentado en la introducción, de:

- la similitud de su radio iónico (102 pm (NC=6)) con el del cerio (102 pm (NC=6)), y
- la naturaleza electrostática, no direccional, de sus enlaces.

Así, cuando se hizo reaccionar 2,6-diformilpiridina con TREN, en relación molar 3:2, en presencia de $\text{NaClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (el mismo número de moles que de TREN) empleando como disolvente una mezcla etanol absoluto/metanol (2:1) tal como se detalla en la parte experimental, se aisló un sólido incoloro cuyo análisis elemental (%C: 43,18; %H: 5,22; %N: 17,25) concuerda con la fórmula empírica $\text{Na}_2\text{L}^2(\text{ClO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Los espectros IR y de masas FAB demuestran que la condensación y la ciclación han tenido lugar y que el macrobicyclo L^2 formado permanece en los complejos ya que en el primero no aparecen bandas debidas a grupos amina o carbonilo mientras que se observa una banda de intensidad media a 1649 cm^{-1} debida a los grupos imino. El espectro de masas FAB, en tioglicerol, presenta el pico del macrobicyclo libre L^2 a m/z 590 además de otros de masa superior debidos a las especies NaL^2 a m/z 612, $\text{NaL}^2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ a m/z 630, Na_2L^2 a m/z 635, $\text{Na}_2\text{L}^2(\text{ClO}_4)$ a m/z 736 y $\text{Na}_2\text{L}^2(\text{ClO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ a m/z 866. Con objeto de determinar si los dos iones metálicos se encuentran en el interior del macrobicyclo o si sólo está presente uno de ellos, se procedió a la cristalización del compuesto en metanol/éter etílico. Se obtuvieron cristales aparentemente válidos para difracción de rayos X. Una vez montados, sin embargo, se encontró que presentaban un alto grado de desorden que imposibilitó que la estructura pudiese ser resuelta.

Tal como se ha indicado en la sección I.1.4 de la introducción, en la bibliografía se describen complejos mononucleares de calcio, estroncio, bario, sodio, potasio y cesio,^[108, 110, 111] con L^2 , así como binucleares de cobre y plata de los cuales se han resuelto las estructuras cristalinas de los complejos de bario, sodio y cobre.^[99, 126] Realmente, sin disponer de la estructura cristalina es muy difícil confirmar si, en nuestro complejo binuclear de sodio, ambos iones se encuentran en

el interior de la cavidad, o sólo está presente uno de ellos. J. Nelson^[106] ha descrito la estructura cristalina del complejo mononuclear de sodio con el macrobicyclo L^2 , así como la de otro similar conteniendo anillos de furano en lugar de los de piridina, que se muestran en la fig. IV.13. En ambos casos, el sodio se encuentra asimétricamente situado, si bien en el primero, el ion metálico se encuentra coordinado a tres nitrógenos imínicos y a los tres nitrógenos de los anillos piridínicos, mientras que en el segundo muestra una pentacoordinación, resultado del enlace a tres de los nitrógenos imínicos, al nitrógeno trípode más próximo a ellos y a un oxígeno de una molécula de agua que también se sitúa en el interior de la cavidad e interacciona por enlace de hidrógeno con los nitrógenos imínicos no implicados en la coordinación al metal. Esta molécula de agua provoca que el ion sodio se sitúe próximo a la unidad trípode y coordine al N cabeza de puente, lo que no sucede en el complejo de L^2 .

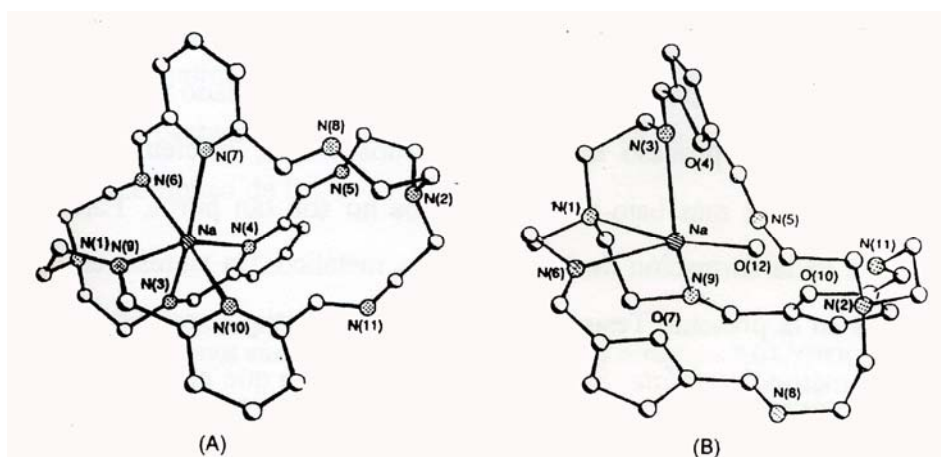


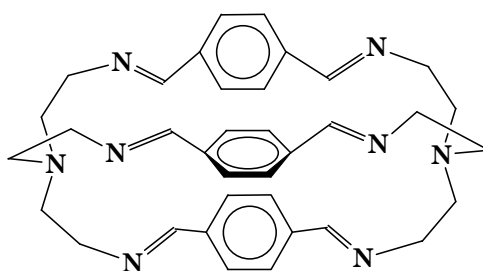
Figura IV.14. (A) estructura cristalina del complejo $[NaL^2]^+$; (B) Estructura cristalina del complejo similar con el macrobicyclo conteniendo anillos de furano en lugar de piridina.

A la luz de lo comentado, y teniendo en cuenta el tamaño de la cavidad del macrobicyclo L^2 , el radio iónico del catión sodio y sus necesidades coordinativas,

no hay razón aparente por la que ambos iones metálicos no puedan encontrarse en el interior de la cavidad de L^2 en nuestro complejo binuclear $Na_2L^2(ClO_4)_2 \cdot 4H_2O$. Diferente, sin embargo, puede ser la situación de los complejos de los lantánidos ya que, a pesar de la similitud en los radios iónicos del Na^+ y el Ce^{3+} (el resto de los Ln^{3+} muestran radios iónicos aún menores con excepción del La^{3+} que tiene un valor de 103.2 pm (NC=6)), otros factores también deben ser tenidos en cuenta: la mayor necesidad coordinativa de los iones Ln^{3+} que muestran números de coordinación superiores a 8, y la enorme repulsión electrostática que supone la presencia de dos iones con carga 3+ en una zona próxima del espacio.

Debemos indicar que el receptor macrobicíclico L^2 se puede preparar por síntesis directa a partir de los precursores orgánicos en ausencia de iones metálicos. Nosotros hemos empleado acetonitrilo como disolvente, obteniéndose mejores rendimientos que con metanol, disolvente previamente utilizado en esta misma síntesis por T. Tsubomura^[108] y J. Nelson.^[111] Asimismo, hemos podido comprobar que los complejos de itrio y lantánidos aquí discutidos también se forman por reacción entre el ligando libre previamente preparado y aislado y la sal metálica en lo que constituye un proceso de síntesis en dos etapas, si bien el rendimiento es considerablemente más bajo y los productos no son tan puros. Parece claro, por tanto, que en la formación de los complejos metálicos, la síntesis en un solo paso propuesta en la presente Tesis Doctoral no debería etiquetarse estrictamente como síntesis o método *template*. Sin embargo, el hecho de que el proceso de síntesis en un solo paso conduzca a productos de mayor pureza y en altos rendimientos hace que el termino síntesis *template* también pueda emplearse en este caso sin que resulte incorrecto.

IV.3. COMPLEJOS DE ITRIO Y LANTANIDOS CON EL MACROBICICLO L³



L³

Se han preparado complejos de fórmula $M_2L^3(NO_3)_6 \cdot xH_2O$ con La, Ce, Pr y Nd siguiendo el método de síntesis en un solo paso a partir de TREN, tereftaldehído y $M(NO_3)_3 \cdot xH_2O$ en relación estequiométrica 2:3:2. Los datos de los análisis elementales y los rendimientos de los procesos se pueden consultar en la tabla IV.24. Estos últimos son bastante elevados y oscilan entre el 79 % para el complejo de Y y el 92 % para el complejo de Pr.

Tabla IV.24. Datos analíticos y rendimientos para los complejos $M_2L^3(NO_3)_6 \cdot xH_2O$.

M	x	Análisis(%)*			Rdto.(%)
		C	N	H	
La	4	32,8 (33,0)	15,1 (15,0)	3,7 (3,9)	85
Ce	1	34,9 (34,4)	15,6 (15,6)	3,7 (3,5)	89
Pr	1	34,6 (34,3)	15,2 (15,6)	3,5 (3,5)	92
Nd	2	33,2 (33,7)	15,1 (15,3)	3,6 (3,6)	87

* Entre paréntesis se indican los valores teóricos

Los compuestos, estables al aire, se caracterizan por su baja solubilidad en la práctica totalidad de los disolventes habitualmente utilizados como son agua, acetonitrilo, metanol, etanol, acetona, cloroformo e incluso DMF, lo que ha limitado enormemente su caracterización en disolución e impedido la realización de medidas de conductividad molar. Tampoco hemos podido obtener monocristales aptos para su estudio por difracción de rayos X de monocristal. Estos compuestos son únicamente solubles en DMSO.

La ausencia de bandas correspondientes a $\nu(\text{CO})$ y a $\nu(\text{NH}_2)$ en su espectro IR así como la presencia de una banda a 1649 cm^{-1} asignable a la $\nu(\text{C}=\text{N})_{\text{imi}}$ indica que la condensación ha tenido lugar y el macrobicyclo se ha formado. La ausencia de una estructura cristalina de referencia, y las dificultades anteriormente comentadas hacen muy difícil una correcta asignación sobre la naturaleza iónica o covalente de los grupos nitrato. Los datos de los espectros de IR, en KBr, se indican en la tabla IV.25.

Tabla IV.25. Datos de espectroscopía IR (cm^{-1}), en KBr, para los complejos $\text{M}_2\text{L}^3(\text{NO}_3)_6 \cdot x\text{H}_2\text{O}$

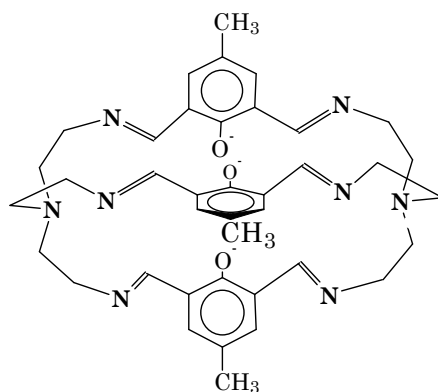
M	$\nu(\text{C}=\text{N})_{\text{imi}}$	$\nu(\text{NO}_3^-)$
La	1645(f)	1456(f a), 1301(f a), 1219(m), 1036(m), 819(m), 733(m)
Ce	1645(f)	1462(f a), 1302(f a), 1220(d), 1036(m a), 821(m), 737(d)
Pr	1645(f)	1463(f a), 1302(f), 1220(d), 1053(d), 820(m), 738(d)
Nd	1646(f)	1473(f a), 1301(f), 1220(m), 1036(m), 818(m), 738(m)

f: fuerte; m: media, d:débil a: ancha

Por su parte, todos los espectros de masas FAB presentan el pico correspondiente al macrobicyclo hexaimínico L^3 libre a m/z 588, lo que confirma su formación en el medio de reacción. El hecho de que no se observen picos debidos a fragmentos que contengan metal es indicativo de una baja estabilidad cinética para estos complejos. Ello se corrobora con los estudios de RMN. Cuando los complejos

se disuelven en DMSO, se observa la aparición de un precipitado casi de inmediato y los espectros de RMN de protón de todas las disoluciones resultantes son idénticos correspondiendo al del macrobicyclo L³ libre protonado con señales a valores de δ 8,57(s) que se asigna a los protones imínicos, 7,55(s), debida a los aromáticos y 4,04 y 3,78 debidas a los protones etilénicos, lo cual demuestra que una vez disueltos, inmediatamente se descomponen, perdiendo el metal.

IV.4. COMPLEJOS DE ITRIO Y LANTANIDOS CON EL MACROBICICLO ANIONICO (L¹-3H)



(L¹-3H)

El objetivo fundamental de la presente Tesis Doctoral se ha centrado en la preparación de criptatos binucleares con iones lantánidos. Tal como se ha indicado en la introducción, en la bibliografía no se recoge ningún ejemplo de los mismos, lo que resulta sorprendente ya que desde mediados de los años 80 se han venido publicando ejemplos de complejos homo y hetero binucleares e incluso polinucleares con ligandos macromonocíclicos, fundamentalmente del tipo calixareno.

A la hora de diseñar criptandos adecuados para incorporar dos iones lantánidos en el interior de su cavidad, se deben de tener en cuenta los siguiente hechos:

- los altos números de coordinación que suelen preferir estos cationes,
- las elevadas cargas que presentan,
- su gran tamaño.

Por lo tanto, los criptandos adecuados para esta función deberán ser apreciablemente grandes y tener un número suficiente de átomos dadores adecuadamente dispuestos. Además, es necesaria la presencia de grupos aniónicos a fin de disminuir las repulsiones eléctricas entre cationes con cargas tan altas y situados tan próximos entre sí. Conviene, además, que estos grupos aniónicos formen parte del propio criptando y coordinen fuertemente a los cationes, esto es, que sean preferiblemente duros.

El macrobicyclo L^1 posee tres grupos fenólicos que se pueden desprotonar dando lugar al macrobicyclo aniónico (L^1-3H), arriba mostrado, que cumple con las condiciones descritas.

IV.4.1. Complejos de Fórmula: $M_2(L^1-3H)(ClO_4)_3 \cdot xH_2O \cdot ydisolv.$ y $M_2(L^1-2H)(ClO_4)_4 \cdot xH_2O \cdot ydisolv.$

Por reacción de TREN con 2,6-diformil-4-metilfenolato de trietilamonio (preparado *in situ* por reacción entre 2,6-diformil-4-metilfenol y trietilamina) en presencia de $M(NO_3)_3 \cdot xH_2O$ en relación molar 2:3:2 empleando etanol absoluto como disolvente, se obtuvieron complejos de fórmulas $M_2(L^1-3H)(ClO_4)_3 \cdot xH_2O \cdot yEtOH$ ($L_n=Pr, Nd, Eu, Er$) y $M_2(L^1-2H)(ClO_4)_4 \cdot xH_2O \cdot yEtOH$ ($L_n=La, Ce, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho$). Todos ellos son estables al aire, solubles en DMSO y DMF. Los datos de conductividad molar, en DMF, se sitúan en el intervalo, generalmente aceptado en este disolvente, para poder considerarlos como electrolitos 2:1.^[373] Los datos de los análisis, rendimientos y conductividades molares se muestran en las tablas IV.26 y IV.27.

Tabla IV.26. Datos analíticos, rendimientos y conductividades molares para los complejos $M_2(L^1-3H)(ClO_4)_3 \cdot xH_2O \cdot yEtOH$

M	x	y	Análisis(%)*				Rdto. (%)	$\Lambda_M (\Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1})$
			C	N	H	Cl		
Pr	6	–	34,5 (34,4)	8,3 (8,2)	4,3 (4,2)	7,6 (7,8)	89	177
Nd	3	1	36,0 (36,2)	7,8 (8,2)	4,5 (4,2)	8,0 (7,8)	94	147
Eu	10	–	30,9 (31,4)	7,3 (7,5)	4,3 (4,7)	7,7 (7,1)	96	190
Er	13	–	30,2 (30,4)	6,9 (7,3)	4,2 (4,6)	7,3 (6,9)	93	195

* Entre paréntesis se indican los valores teóricos

Tabla IV.27. Datos analíticos, rendimientos y conductividades molares para los complejos $M_2(L^1-2H)(ClO_4)_4 \cdot xH_2O \cdot yCH_3CH_2OH$

M	x	y	Análisis(%)*				Rdto. (%)	$\Lambda_M (\Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1})$
			C	N	H	Cl		
La	3	1	33,7 (33,9)	7,8 (7,7)	4,2 (4,0)	9,4 (9,8)	87	177
Ce	6	2	33,4 (33,3)	7,4 (7,2)	4,3 (4,5)	8,8 (9,1)	88	159
Sm	8	-	31,1 (30,9)	7,4 (7,4)	4,3 (4,1)	9,3 (9,3)	78	220
Gd	8	0,5	31,2 (30,9)	7,0 (7,2)	4,4 (4,2)	9,2 (9,1)	91	143
Tb	4	2	33,2 (33,2)	7,5 (7,2)	4,4 (4,2)	9,1 (9,1)	93	160
Dy	8	1	30,8 (31,0)	6,9 (7,1)	4,3 (4,3)	9,1 (8,9)	93	160
Ho	9	1,5	30,9 (30,9)	6,7 (6,9)	4,2 (4,5)	8,6 (8,7)	86	162

* Entre paréntesis se indican los valores teóricos

Los espectros de IR de estos productos, realizados en KBr, (tabla IV.28) muestran una banda en torno a 1650 cm^{-1} atribuible a la tensión $\nu(C=N)$, lo que

unido a la desaparición de la banda $\nu(\text{CO})$ del grupo carbonilo a 1720 cm^{-1} , indican que la condensación y la ciclación han tenido lugar.

Tabla IV.28. Datos de espectroscopía IR (cm^{-1}), en KBr, para los complejos $\text{M}_2(\text{L}^1\text{-3H})(\text{ClO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O} \cdot y\text{disolv}$ y $\text{M}_2(\text{L}^1\text{-2H})(\text{ClO}_4)_4 \cdot x\text{H}_2\text{O} \cdot y\text{disolv}$.

M	$\nu(\text{C=N})_{\text{imi}}$	$\nu(\text{ClO}_4^-)$
La	1651(f a)	1145(f), 1112(f), 1094(f), 640(m), 628(m)
Ce	1642(f a)	1145(f), 1115(f), 1098(f), 639(m), 628(m)
Pr	1650(f)	1143(f), 1121(f), 1091(f), 636(m), 626(m)
Nd	1650(f)	1144(f), 1122(f), 1089(f), 636(m), 626(m)
Sm	1642(f)	1150(f), 1118(f), 1088(f), 638(m), 627(m)
Eu	1641(f)	1150(f), 1118(f), 1088(f), 638(m), 627(m)
Gd	1642(f)	1145(f), 1121(f), 1089(f), 626(m)
Tb	1639(f)	1143(f), 1121(f), 1089(f), 636(m), 627(m)
Dy	1639(f)	1145(f), 1121(f), 1088(f), 638(m), 626(m)
Ho	1638(f)	1145(f), 1120(f), 1088(f), 636(m), 627(m)
Er	1640(f)	1148(f), 1114(f), 1088(f), 638(m), 627(m)

f: fuerte; m: intensidad media; d: intensidad débil

En cuanto a las bandas debidas a los grupos perclorato,^[384, 385] el perclorato iónico (simetría T_d) muestra dos bandas activas en el infrarrojo asignables a la tensión asimétrica $\nu(\text{Cl-O})$ y al modo de flexión simétrico, apareciendo éstas sobre 1100 y 630 cm^{-1} , respectivamente. En general, el ion perclorato ClO_4^- es un ligando que coordina débilmente. Cuando el anión perclorato coordina al metal, la simetría del sistema disminuye y se produce un desdoblamiento de las bandas debidas al perclorato coordinado: dos bandas si la coordinación es monodentada (C_{3v}) y tres bandas si el perclorato actúa como bidentado quelato (C_{2v}). Sin embargo, en la mayoría de los casos, es muy difícil distinguir entre percloratos coordinados en modo monodentado o bidentado. En nuestro caso, las tres bandas que aparecen entre 1145 y 1089 cm^{-1} y las dos bandas que aparecen en torno a 627 y 640 cm^{-1} , indican que estos percloratos coordinan de forma efectiva al metal, y que esta

coordinación podría ser bidentada, aunque no disponemos de una estructura cristalina que pueda corroborar esta afirmación.

Los espectros de masas FAB, en tioglicerol, se recogen en la tabla IV.29 y en todos ellos aparece señales debidas a las entidades $[M(L^1-2H)]^+$, si bien de baja intensidad. En algunos casos se observan picos que se corresponden con especies $[M(L^1-2H)(ClO_4)]^+$.

Tabla IV.29. Datos de los espectros de masas FAB, en tioglicerol, de los complejos $M_2(L^1-3H)(ClO_4)_3 \cdot xH_2O \cdot ydisolv.$ y $M_2(L^1-2H)(ClO_4)_4 \cdot xH_2O \cdot ydisolv.$

M	Pico (m/z)	Asignación	%Pico base
La	813	$[La(L^1-2H)]^+$	8,84
	913	$[La(L^1-2H)(ClO_4)]^+$	6,82
	1013	$[La(L^1-2H)(ClO_4)_2]^+$	<5
Ce	814	$[Ce(L^1-2H)]^+$	<5
Pr	815	$[Pr(L^1-2H)]^+$	11,06
	915	$[Pr(L^1-2H)(ClO_4)]^+$	5,89
Nd	819	$[Nd(L^1-2H)]^+$	<5
Sm	826	$[Sm(L^1-2H)]^+$	<5
	928	$[Sm(L^1-2H)(ClO_4)]^+$	<5
Eu	827	$[Eu(L^1-2H)]^+$	38,8
	927	$[Eu(L^1-2H)(ClO_4)]^+$	8,64
	1176	$[Eu_2(L^1-3H)(ClO_4)_2]^+$	<5
Gd	832	$[Gd(L^1-2H)]^+$	<5
	932	$[Gd(L^1-H)(ClO_4)]^+$	<5
Tb	833	$[Tb(L^1-2H)]^+$	7,83
	933	$[Tb(L^1-H)(ClO_4)]^+$	<5
Dy	837	$[Dy(L^1-2H)]^+$	<5
Ho	839	$[Ho(L^1-2H)]^+$	<5
	939	$[Ho(L^1-H)(ClO_4)]^+$	<5
Er	842	$[Er(L^1-2H)]^+$	6,24

El espectro de RMN ^1H del complejo de lantano, de fórmula $\text{La}_2(\text{L}^1-2\text{H})(\text{ClO}_4)_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \cdot \text{EtOH}$, presenta una señal ancha a δ 12,41(s) que corresponde al H fenólico, dos señales también anchas a δ 8,70(d) y 8,29(s) que corresponden a los H imínicos y otras dos señales a δ 7,67 (s) y 7,45(s) que pertenecen a los H aromáticos, confirmando que el macrobicyclo no se encuentra desprotonado en su totalidad y que sólo uno de los cationes metálicos se encuentra en el interior de la cavidad. Las señales de los grupos CH_2CH_2 aparecen entre 2 y 4 ppm y la señal para los H de los metilos de los grupos aromáticos a δ 2,22(s).

Los datos espectroscópicos parecen confirmar que en los complejos de fórmula $\text{M}_2(\text{L}^1-2\text{H})(\text{ClO}_4)_4 \cdot x\text{H}_2\text{O} \cdot y\text{EtOH}$, en los que el macrobicyclo se encuentra sólo parcialmente desprotonado únicamente uno de los cationes metálicos se encuentra en el interior de la cavidad del macrobicyclo. En ausencia de una estructura cristalina no podemos asegurar que en los complejos de fórmula $\text{M}_2(\text{L}^1-3\text{H})(\text{ClO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O} \cdot y\text{EtOH}$ ambos cationes metálicos se encuentren en la cavidad.

IV.4.2. Complejos de Fórmula: $\text{M}_2(\text{L}^1-3\text{H})(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O} \cdot y\text{disolv}$.

Empleando nitratos como sales metálicas, y siguiendo un método de síntesis en un solo paso similar al seguido en el apartado IV.4.1, se obtuvieron sólidos de color naranja que responden a fórmulas generales $\text{M}_2(\text{L}^1-3\text{H})(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O} \cdot y\text{disolv}$. ($\text{M} = \text{Y}, \text{Gd-Lu}$), tabla IV.27. Algunos contienen una molécula de etanol adicional. A partir de la disolución madre se obtuvieron monocristales de los complejos de Yb y Lu que, a pesar de comenzar a resquebrajarse cuando se aíslan de la misma, pudieron medirse por difracción de rayos X.

Todos los compuestos preparados son estables al aire, muy solubles en DMSO y DMF, moderadamente solubles en acetonitrilo, etanol y metanol e insolubles en cloroformo y diclorometano. Los datos de conductividad molar, en

DMF, se sitúan en el intervalo, generalmente aceptado en este disolvente, para poder considerarlos como electrolitos 2:1.^[373]

Tabla IV.30. Datos analíticos, rendimientos y conductividades molares para los complejos $M_2(L^1-3H)(NO_3)_3 \cdot xH_2O \cdot ydisolv.$

M	x	y	Análisis(%)*			Rdto. (%)	$\Lambda_M (\Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1})$
			C	N	H		
Y	5	-	40,9 (41,5)	14,0 (13,7)	4,7 (4,9)	30	176
Gd	1	1	39,6 (39,8)	12,8 (12,4)	4,1 (4,3)	30	152
Tb	1	1	39,7 (39,7)	12,5 (12,4)	4,3 (4,3)	34	163
Dy	1	1	39,5 (39,9)	12,4 (12,3)	4,4 (4,3)	11	169
Ho	1	1	39,8 (39,3)	12,8 (12,3)	4,4 (4,3)	16	160
Tm	4	-	36,3 (36,9)	12,3 (12,1)	4,0 (4,2)	29	170
Yb	2	1	38,3 (38,2)	12,0 (12,0)	4,3 (4,3)	12	181
Lu	2	1	38,5 (38,1)	12,1 (11,9)	4,3 (4,3)	11	182

* Entre paréntesis se indican los valores teóricos.

IV.4.2.a. Caracterización Estructural por Difracción de Rayos X

La resolución de las estructuras cristalinas de los complejos de Yb y Lu confirman la presencia de ambos cationes metálicos en el interior de la cavidad del receptor macrobíclico. Ambos complejos cristalizan en el sistema tetragonal y en la red cristalina están presentes: el catión complejo binuclear $[Ln_2(L^1-3H)(NO_3)_2]^+$, un grupo nitrato no coordinado y moléculas de disolvente y/o agua altamente desordenadas, lo que ha dificultado enormemente la resolución.

En las figs. IV.15 y IV.16 se representan la estructuras de ambos cationes complejos. Desde el punto de vista cristalográfico, los dos iones metálicos tienen idénticos entornos de coordinación y cada uno está directamente enlazado a uno de los nitrógenos cabeza de puente, tres átomos de nitrógeno imínicos y los tres

átomos de oxígeno fenolato que actúan como puente entre los dos iones metálicos. La octava posición de coordinación está ocupada por el átomo de oxígeno de un ion nitrato monodentado. Los poliedros de coordinación se pueden describir como dodecaedros de caras triangulares distorsionados (fig. IV.17).

En las tablas IV.31 y IV.32 se indican las distancias y ángulos de las esferas de coordinación de ambos iones metálicos en ambos complejos. Las distancias Lu-N(imínicos), con valores entre 2,359 y 2,445 Å, son similares e incluso menores que las que se describen en la bibliografía^[386] sugiriendo fuertes interacciones entre los iones metálicos y los nitrógenos imínicos al igual que entre aquellos y los oxígenos de los grupos fenolato cuyas distancias caen en el rango 2,286-2,363 Å. En el complejo binuclear de yterbio, las distancias Yb-N(imínicos) toman valores entre 2,30 y 2,47 Å, las distancias Yb-O(fenolato puente) caen en el rango de 2,22 a 2,37 Å, similar al recogido en la bibliografía,^[387] y las distancias de enlace entre los iones metálicos y los nitrógenos cabeza de puente son de 2,6 Å.

Tal y como se recoge en la introducción, únicamente se han descrito en la bibliografía dos estructuras cristalinas de complejos binucleares de lutecio con macrociclos.^[334, 335] En ambos casos, el receptor macrocíclico empleado para encapsular simultáneamente a ambos iones metálicos es un macromonociclo del tipo calixareno y la distancia que separa a los iones Lu³⁺ encerrados en el interior de su cavidad varía entre 3.56 y 3.68 Å. Es claro que la distancia entre los dos iones lantánidos encapsulados en el interior de nuestro criptando aniónico, L¹-3H, con valores de tan sólo 3,443 Å en el complejo de Yb, y de 3,447 Å, en el de Lu, es extraordinariamente pequeña comparada con la encontrada en esos sistemas.

Tabla IV.31. Distancias (Å) y ángulos (°) para el catión complejo [Yb₂(L¹-3H)(NO₃)₂]⁺.

Yb(1) N(5)	2,30(5)	Yb(2) O(2)	2,26(5)
Yb(1) O(5)	2,28(4)	Yb(2) O(1)	2,31(5)
Yb(1) O(1)	2,22(6)	Yb(2) O(3)	2,37(4)
Yb(1) O(2)	2,29(5)	Yb(2) N(2)	2,35(6)
Yb(1) N(3)	2,34(6)	Yb(2) O(8)	2,45(6)
Yb(1) O(3)	2,40(3)	Yb(2) N(6)	2,41(5)
Yb(1) N(1)	2,46(5)	Yb(2) N(4)	2,47(6)
Yb(1) N(7)	2,60(5)	Yb(2) N(8)	2,62(4)
Yb(1) O(4)	2,96(6)	Yb(2) O(7)	2,91(9)
Yb(1) C(20)	3,11(7)	Yb(2) C(36)	3,14(6)
Yb(1) C(21)	3,27(6)	Yb(1) Yb(2)	3,443(4)
N(5) Yb(1) O(5)	75,5(19)	O(3) Yb(1) C(21)	61,3(12)
N(5) Yb(1) O(1)	75,6(20)	N(1) Yb(1) C(21)	107,3(16)
O(5) Yb(1) O(1)	134,7(19)	N(7) Yb(1) C(21)	80,9(15)
N(5) Yb(1) O(2)	143,0(18)	O(4) Yb(1) C(21)	103,1(15)
O(5) Yb(1) O(2)	113,6(17)	C(20) Yb(1) C(21)	40,2(8)
O(1) Yb(1) O(2)	73,7(19)	N(5) Yb(1) Yb(2)	102,6(14)
N(5) Yb(1) N(3)	135,0(20)	O(5) Yb(1) Yb(2)	115,1(11)
O(5) Yb(1) N(3)	75,9(19)	O(1) Yb(1) Yb(2)	41,4(14)
O(1) Yb(1) N(3)	146,2(21)	O(2) Yb(1) Yb(2)	40,5(12)
O(2) Yb(1) N(3)	80,8(18)	N(3) Yb(1) Yb(2)	120,8(14)
N(5) Yb(1) O(3)	74,5(15)	O(3) Yb(1) Yb(2)	43,3(9)
O(5) Yb(1) O(3)	76,5(14)	N(1) Yb(1) Yb(2)	106,4(11)
O(1) Yb(1) O(3)	62,6(16)	N(7) Yb(1) Yb(2)	170,3(12)
O(2) Yb(1) O(3)	73,3(14)	O(4) Yb(1) Yb(2)	81,6(11)
N(3) Yb(1) O(3)	130,0(16)	C(21) Yb(1) Yb(2)	95,2(10)
N(5) Yb(1) N(1)	92,2(18)	C(20) Yb(1) Yb(29)	122,9(13)
O(5) Yb(1) N(1)	138,3(16)	O(2) Yb(2) O(1)	72,6(18)
O(1) Yb(1) N(1)	76,7(18)	O(2) Yb(2) O(3)	74,5(15)
O(3) Yb(1) N(1)	139,0(15)	O(2) Yb(2) N(2)	143,3(17)
O(2) Yb(1) N(1)	100,2(17)	O(1) Yb(2) O(3)	61,9(16)
N(3) Yb(1) N(1)	86,7(19)	O(1) Yb(2) N(2)	71,7(18)
N(5) Yb(1) N(7)	71,6(18)	O(3) Yb(2) N(2)	81,5(16)
O(5) Yb(1) N(7)	71,6(16)	O(1) Yb(2) O(8)	82,4(18)
O(1) Yb(1) N(7)	128,9(18)	O(2) Yb(2) O(8)	109,5(17)
O(2) Yb(1) N(7)	145,2(17)	O(3) Yb(2) O(8)	141,6(15)
N(3) Yb(1) N(7)	66,8(18)	N(2) Yb(2) O(8)	73,7(19)
O(3) Yb(1) N(7)	138,0(15)	O(1) Yb(2) N(6)	128,7(18)
N(1) Yb(1) N(7)	66,7(16)	O(2) Yb(2) N(6)	102,1(17)
N(5) Yb(1) O(4)	117,2(19)	O(3) Yb(2) N(6)	67,4(14)
O(5) Yb(1) O(4)	48,8(17)	N(2) Yb(2) N(6)	93,7(18)
O(1) Yb(1) O(4)	121,7(18)	O(2) Yb(2) N(4)	77,3(18)
O(2) Yb(1) O(4)	65,1(17)	O(8) Yb(2) N(6)	141,7(16)
N(3) Yb(1) O(4)	63,2(17)	O(1) Yb(2) N(4)	137,8(19)
O(3) Yb(1) O(4)	67,2(14)	O(8) Yb(2) N(4)	80,6(19)
N(7) Yb(1) O(4)	107,9(16)	O(3) Yb(2) N(4)	135,4(17)
N(1) Yb(1) O(4)	147,6(17)	N(2) Yb(2) N(4)	137,4(20)
N(5) Yb(1) C(20)	25,9(15)	N(6) Yb(2) N(4)	85,8(19)
O(5) Yb(1) C(20)	82,3(18)	O(3) Yb(2) N(8)	122,4(13)
O(1) Yb(1) C(20)	86,5(20)	O(2) Yb(2) N(8)	150,0(15)
O(2) Yb(1) C(20)	160,0(19)	N(2) Yb(2) N(8)	66,7(16)

Tabla IV.31. Continuación.

N(3) Yb(1) C(20)	116,1(18)	O(1) Yb(2) N(8)	136,2(17)
O(3) Yb(1) C(20)	100,4(13)	O(2) Yb(2) O(7)	77,6(38)
N(1) Yb(1) C(20)	71,7(16)	O(8) Yb(2) N(8)	73,6(16)
C(14) O(2) Yb(1)	131,2(38)	N(2) Yb(2) O(7)	112,0(25)
O(4) Yb(1) C(20)	130,9(18)	N(6) Yb(2) N(8)	68,2(14)
N(7) Yb(1) C(20)	49,4(17)	N(4) Yb(2) N(8)	73,8(17)
O(5) Yb(1) C(21)	66,1(17)	O(8) Yb(2) O(7)	38,3(26)
N(5) Yb(1) C(21)	15,4(15)	O(1) Yb(2) O(7)	92,0(37)
O(1) Yb(1) C(219)	77,2(18)	O(3) Yb(2) O(7)	146,5(43)
O(2) Yb(1) C(21)	133,6(14)	N(6) Yb(2) O(7)	137,5(32)
O(2) Yb(2) Yb(1)	41,1(12)	O(2) Yb(2) C(36)	128,5(17)
N(3) Yb(1) C(21)	136,3(18)	N(4) Yb(2) O(7)	52,2(28)
O(1) Yb(2) Yb(1)	39,5(14)	N(8) Yb(2) O(7)	90,8(43)
O(3) Yb(2) Yb(1)	44,1(8)	O(1) Yb(2) C(36)	140,5(18)
N(2) Yb(2) Yb(1)	103,1(13)	O(8) Yb(2) C(36)	59,9(17)
O(8) Yb(2) Yb(1)	114,0(12)	O(3) Yb(2) C(36)	147,3(14)
N(6) Yb(2) Yb(1)	104,0(11)	N(2) Yb(2) C(36)	85,7(18)
N(4) Yb(2) Yb(1)	118,4(14)	N(6) Yb(2) C(36)	83,6(16)
N(8) Yb(2) Yb(1)	165,8(10)	C(23) O(3) Yb(2)	136,9(32)
O(7) Yb(2) Yb(1)	102,4(42)	N(4) Yb(2) C(36)	51,8(19)
C(36) Yb(2) Yb(1)	167,8(12)	N(8) Yb(2) C(36)	26,4(14)
C(1) O(1) Yb(1)	131,3(43)	O(7) Yb(2) C(36)	66,1(43)
C(1) O(1) Yb(2)	123,2(40)	N(9) O(5) Yb(1)	112,5(43)
Yb(1) O(1) Yb(2)	99,1(21)	C(23) O(3) Yb(1)	129,7(31)
C(14) O(2) Yb(2)	130,3(38)	N(9) O(4) Yb(1)	82,6(41)
Yb(2) O(2) Yb(1)	98,4(18)	O(8) O(7) Yb(2)	56,8(32)
C(21) N(5) Yb(1)	134,5(45)	O(7) O(8) Yb(2)	84,9(39)
C(20) N(5) Yb(1)	110,0(41)	N(10) O(7) Yb(2)	94,4(59)
C(39) N(6) Yb(2)	138,2(45)	N(10) O(8) Yb(2)	119,7(48)
C(38) N(6) Yb(2)	112,1(38)	Yb(2) O(3) Yb(1)	92,5(12)
C(10) N(7) Yb(1)	106,1(42)	C(12) N(3) C(11)	104,2(53)
C(19) N(7) Yb(1)	109,1(38)	C(7) N(1) Yb(1)	125,7(48)
C(9) N(7) Yb(1)	106,9(33)	C(12) N(3) Yb(1)	132,6(48)
C(33) N(8) Yb(2)	113,0(34)	C(11) N(3) Yb(1)	123,2(38)
C(36) N(8) Yb(2)	97,9(33)	C(32) N(2) Yb(2)	113,4(36)
C(37) N(8) Yb(2)	106,5(35)	C(36) N(4) Yb(2)	130,1(48)
C(19) C(20) Yb(1)	81,3(34)	N(8) C(36) Yb(2)	55,8(27)
N(5) C(20) Yb(1)	44,1(31)	C(8) N(1) Yb(1)	110,8(35)
N(5) C(21) Yb(1)	30,2(32)	C(31) N(2) Yb(2)	132,6(37)
C(22) C(21) Yb(1)	91,2(28)	C(35) C(36) Yb(2)	84,3(45)
		C(35) N(4) Yb(2)	110,0(48)

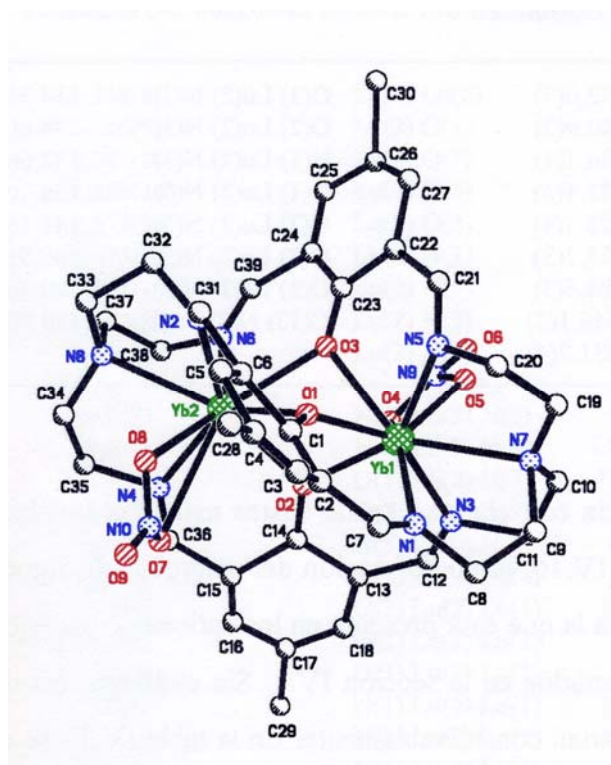
Tabla IV.32. Distancias (Å) y ángulos (°) para el catión complejo $[\text{Lu}_2(\text{L}^1\text{-3H})(\text{NO}_3)_2]^+$.

Lu(1) O(3)	2,288(8)	Lu(1) Lu(2)	3,4470(8)
Lu(1) O(1)	2,316(9)	Lu(2) O(1)	2,286(8)
Lu(1) O(2)	2,347(8)	Lu(2) O(7)	2,329(10)
Lu(1) N(6)	2,359(11)	Lu(2) O(3)	2,329(8)
Lu(1) O(4)	2,372(9)	Lu(2) O(2)	2,363(8)
Lu(1) N(8)	2,675(9)	Lu(2) N(1)	2,363(11)
Lu(1) N(4)	2,421(12)	Lu(2) N(3)	2,414(13)
Lu(1) N(2)	2,445(10)	Lu(2) N(5)	2,420(12)
		Lu(2) N(7)	2,609(10)
O(3) Lu(1) O(1)	66,8(3)	N(1) Lu(2) N(5)	95,7(4)
O(3) Lu(1) O(2)	74,4(3)	N(3) Lu(2) N(5)	85,6(5)
O(1) Lu(1) O(2)	71,8(3)	O(1) Lu(2) N(7)	140,0(3)
O(3) Lu(1) N(6)	76,7(3)	O(7) Lu(2) N(7)	77,3(4)
O(1) Lu(1) N(6)	84,0(4)	N(5) Lu(2) N(7)	67,2(4)
O(2) Lu(1) N(6)	147,8(3)	O(1) Lu(2) Lu(1)	41,8(2)
O(3) Lu(1) O(4)	76,4(3)	O(7) Lu(2) Lu(1)	112,3(3)
O(1) Lu(1) O(4)	140,4(3)	O(3) Lu(2) Lu(1)	41,2(2)
O(2) Lu(1) O(4)	112,4(3)	O(2) Lu(2) Lu(1)	42,8(2)
N(6) Lu(1) O(4)	73,6(4)	N(1) Lu(2) Lu(1)	104,4(2)
O(3) Lu(1) N(4)	132,2(4)	N(3) Lu(2) Lu(1)	121,4(3)
O(1) Lu(1) N(4)	139,7(3)	N(5) Lu(2) Lu(1)	103,5(3)
O(2) Lu(1) N(4)	80,2(3)	N(7) Lu(2) Lu(1)	167,2(3)
N(6) Lu(1) N(4)	130,8(4)	C(1) O(1) Lu(2)	128,4(8)
O(4) Lu(1) N(4)	77,0(4)	C(1) O(1) Lu(1)	134,3(8)
O(3) Lu(1) N(2)	137,2(3)	Lu(2) O(1) Lu(1)	97,0(3)
O(1) Lu(1) N(2)	70,7(3)	C(14) O(2) Lu(1)	132,7(7)
O(2) Lu(1) N(2)	97,3(3)	C(14) O(2) Lu(2)	133,2(7)
N(6) Lu(1) N(2)	94,2(4)	Lu(1) O(2) Lu(2)	94,1(3)
O(4) Lu(1) N(2)	141,6(3)	C(23) O(3) Lu(1)	130,6(8)
N(4) Lu(1) N(2)	85,2(4)	C(23) O(3) Lu(2)	132,2(8)
O(3) Lu(1) N(8)	139,8(3)	Lu(1) O(3) Lu(2)	96,6(3)
O(1) Lu(1) N(8)	126,2(3)	N(9) O(4) Lu(1)	114,1(8)
O(2) Lu(1) N(8)	143,5(3)	N(10) O(7) Lu(2)	130,0(12)
N(6) Lu(1) N(8)	68,4(4)	C(7) N(1) L(2)	125,9(9)
O(4) Lu(1) N(8)	75,2(3)	C(8) N(1) Lu(2)	113,9(8)
N(4) Lu(1) N(8)	66,5(4)	C(31) N(2) Lu(1)	130,6(9)
N(2) Lu(1) N(8)	66,6(3)	C(32) N(2) Lu(1)	110,4(8)
O(3) Lu(1) Lu(2)	42,2(2)	C(12) N(3) Lu(2)	126,5(10)
O(1) Lu(1) Lu(2)	41,2(2)	C(11) N(3) Lu(2)	117,5(10)
O(2) Lu(1) Lu(2)	43,1(2)	C(36) N(4) Lu(1)	125,2(8)
O(4) Lu(1) Lu(2)	114,0(2)	C(35) N(4) Lu(1)	120,9(9)
N(6) Lu(1) Lu(2)	104,9(3)	C(21) N(5) Lu(2)	129,1(10)
N(4) Lu(1) Lu(2)	123,0(3)	C(20) N(5) Lu(2)	110,5(9)
O(3) Lu(2) N(7)	126,0(3)	C(39) N(6) Lu(1)	127,5(9)
N(2) Lu(1) Lu(2)	104,2(2)	C(38) N(6) Lu(1)	115,6(9)
O(2) Lu(2) N(7)	144,9(3)	C(10) N(7) Lu(2)	106,0(8)
N(1) Lu(2) N(7)	69,0(3)	C(9) N(7) Lu(2)	110,1(8)
N(8) Lu(1) Lu(2)	167,3(3)	C(19) N(7) Lu(2)	112,0(7)
N(3) Lu(2) N(7)	68,1(4)	C(34) N(8) Lu(1)	105,2(8)
O(1) Lu(2) O(7)	76,0(3)	C(37) N(8) Lu(1)	107,5(7)
O(1) Lu(2) O(3)	66,6(3)	O(7) Lu(2) N(3)	76,5(4)

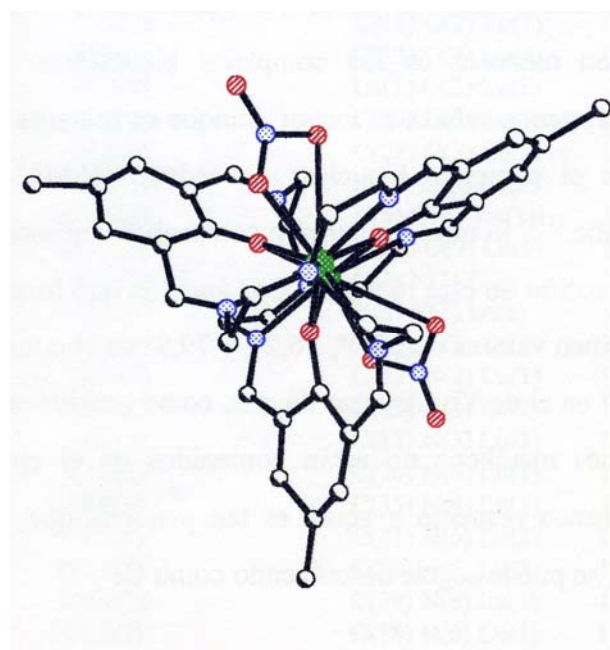
Tabla IV.32. *Continuación*

O(1) Lu(2) O(2)	72,0(3)	O(3) Lu(2) N(3)	138,3(4)
O(7) Lu(2) O(3)	140,9(3)	O(2) Lu(2) N(3)	78,6(4)
O(7) Lu(2) O(2)	106,2(4)	N(1) Lu(2) N(3)	132,6(4)
O(3) Lu(2) O(2)	73,4(3)	O(1) Lu(2) N(5)	136,3(4)
O(7) Lu(2) N(1)	75,3(4)	O(7) Lu(2) N(5)	144,1(4)
O(1) Lu(2) N(1)	75,7(3)	O(3) Lu(2) N(5)	69,9(3)
O(3) Lu(2) N(1)	84,5(3)	O(2) Lu(2) N(5)	100,3(4)
O(2) Lu(2) N(1)	146,1(3)	C(33) N(8) Lu(1)	110,5(8)
O(1) Lu(2) N(3)	131,7(4)		

Como se aprecia con claridad en las vistas axiales a través del eje N··N de ambas figs., IV.15 y IV.16, la conformación del macrobicyclo sigue recordando una triple hélice parecida a la que está presente en los cationes complejos mononucleares $[ML^1(NO_3)]^{2+}$ comentados en la sección IV.1. Sin embargo, las dimensiones de la cavidad del mismo varían considerablemente. En la tabla IV.33 se dan las distancias entre átomos no enlazados que pueden dar una idea sobre las dimensiones de la cavidad del macrobicyclo. Comparando con los valores observados en las estructuras de los complejos mononucleares, se puede ver que las distancias entre cada dos oxígenos fenolato son menores en los complejos binucleares, mientras que la distancia entre los nitrógenos cabeza es mayor, aunque es bastante más corta que la que se encuentra en el complejo binuclear de cadmio $[Cd_2(L^1-3H)]^+$ (9,01 Å) descrito en la bibliografía,^[130] lo que nos permite comprobar nuevamente la capacidad de expansión o contracción de este receptor. Los ángulos que forman los planos de los anillos fenolato tienen valores de 69,9°, 76,2°, y 79,9° en el complejo de Lu, y de 74,2°, 101,8° y 104,0° en el de Yb. A pesar de que, como puede verse claramente en la figura, ambos iones metálicos no están contenidos en el eje de simetría, la desviación de los mismos respecto a aquél es tan pequeña que la simetría de la entidad $[Ln_2(L^1-3H)]$ se puede seguir describiendo como C_3 .

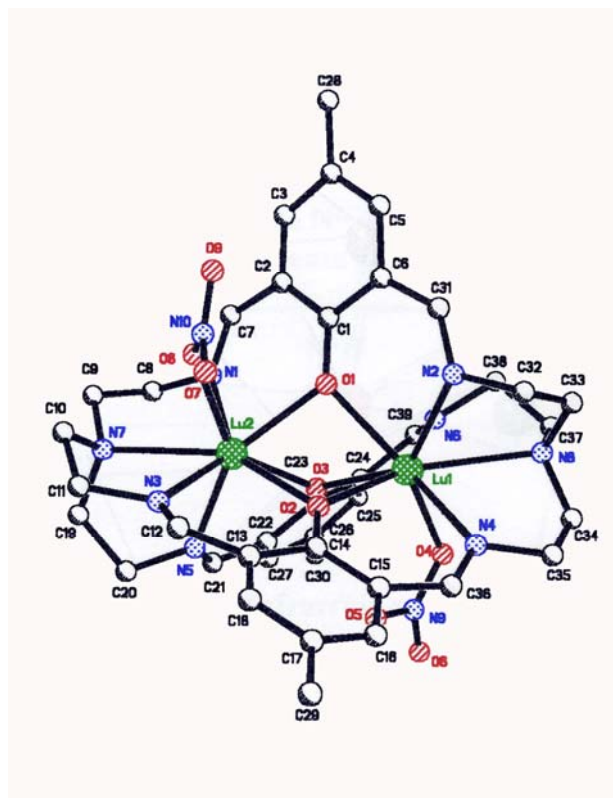


(a)

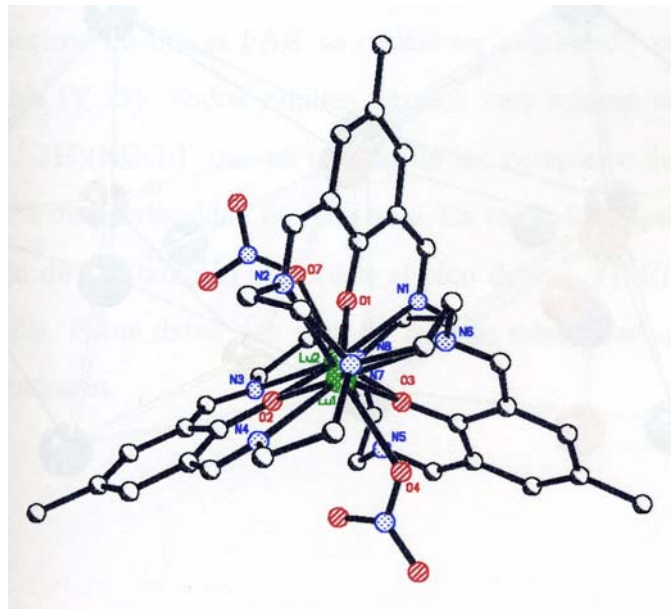


(b)

Figura IV.15. Estructura del catión complejo $[\text{Yb}_2(\text{L}^1\text{-3H})(\text{NO}_3)_2]^+$: a) vista frontal, b) vista a lo largo del eje N-N cabeza.

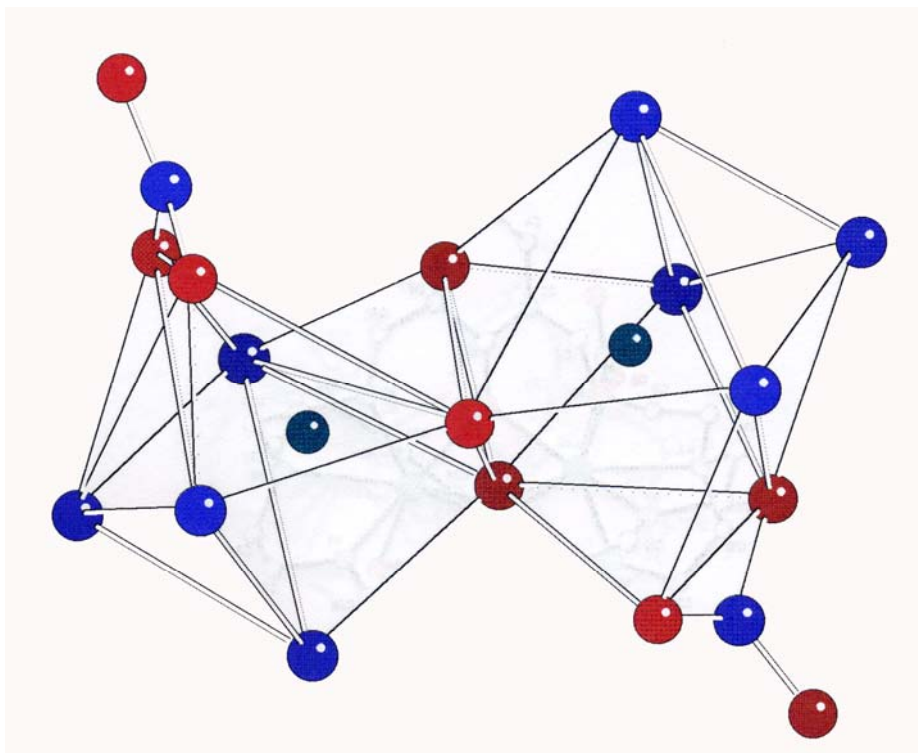


(a)

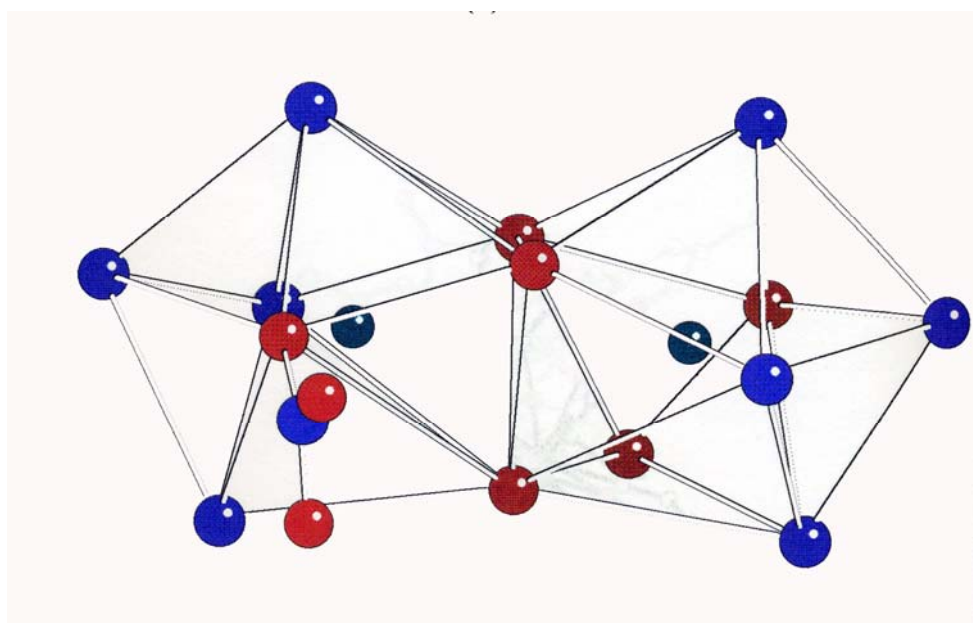


(b)

Figura IV.16. Estructura del catión complejo $[\text{Lu}_2(\text{L}^1\text{-3H})(\text{NO}_3)_2]^+$: a) vista frontal, b) vista a lo largo del eje N-N cabeza.



(a)



(b)

Figura IV. 17. Poliedros de coordinación de los cationes complejos;
 (a) $[\text{Yb}_2(\text{L}^1\text{-3H})(\text{NO}_3)_2]^+$ y (b) $[\text{Lu}_2(\text{L}^1\text{-3H})(\text{NO}_3)_2]^+$.

Tabla IV.33. Distancias entre átomos no enlazados directamente.

Complejo	Distancia N···N cabeza puente (Å)	Distancias entre los oxígenos fenólicos (Å)
$[\text{Yb}(\text{L}^1\text{-3H})(\text{NO}_3)_2]^+$	8,578	2,403; 2,703; 2,801
$[\text{Lu}(\text{L}^1\text{-3H})(\text{NO}_3)_2]^+$	8,647	2,534; 2,733; 2,804

IV.4.2.b. Espectroscopía Infrarroja y Espectrometría de Masas

Los espectros de IR de estos productos, realizados en fluorolube, (tabla IV.34) muestra una banda en torno a 1650 cm^{-1} atribuible a la tensión $\nu(\text{C}=\text{N})$. En la región $1500\text{-}1300\text{ cm}^{-1}$ todos ellos presentan tres bandas en torno a 1460, 1410 y 1280 cm^{-1} debido a la presencia de nitratos coordinados.

Los espectros de masas FAB se realizaron empleando como matriz líquida tioglicerol (tabla IV.35). Todos exhiben un pico muy intenso correspondiente a la entidad $[\text{M}_2(\text{L}^1\text{-3H})(\text{NO}_3)_2]^+$ que en el caso de los complejos de Tb, Ho, Tm y Lu llega a un 100% de la intensidad de pico base. En todos los espectros, excepto para el del complejo de Lu, también se aprecia el pico debido a $[\text{M}(\text{L}^1\text{-2H})]^+$, si bien de intensidad media. Estos datos dan idea de la gran estabilidad que presentan estos complejos binucleares.

Tabla IV.34. Datos de espectroscopía IR (cm^{-1}), en fluorolube, para los complejos $\text{M}_2(\text{L}^1\text{-3H})(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ y disolv

M	Muestra	$\nu(\text{C}=\text{N})_{\text{imi}}$	$\nu(\text{NO}_3^-)$
Y	KBr	1642 (f)	1464(f), 1283(m), 1035(m), 816(m)
Y	Fluorolube	1642(f)	1464(m a) 1411(m), 1283(f), 815(d)
Gd	KBr	1645(f a)	1459(f a), 1411(f a), 1281(d), 1036(m), 820(m), 705(d)
Gd	Fluorolube	1640(f)	1459(f a), 1281(f), 1049(d), 813(d), 740(d)
Tb	KBr	1639(f)	1456(f), 1411(f), 1281(d), 1025(m), 810(d)
Tb	Fluorolube	1639(f)	1456(f a), 1409(f), 1025(d), 814(d), 741(m)
Dy	KBr	1639(f)	1456(f), 1411(f), 1282(m), 1027(m), 812(m)
Ho	KBr	1645(f)	1460(f a), 1411(f), 1291(d), 1028(d), 820(m)
Ho	Fluorolube	1640(f)	1464(f a), 1411(m), 1291(f a), 1027(d), 814(m), 744(d)
Tm	KBr	1645(f)	1460(f a), 1413(f), 1284(d), 1020(m), 821(m)
Tm	Fluorolube	1640(f)	1460(f a), 1413(f), 1049(d), 815(d), 746(d)
Lu	KB	1655(f)	1470(f a), 1312(d), 1013(d), 822(m)
Lu	Fluorolube	1642(f)	1464(m a), 1418(m a), 1323(f), 1049(d), 814(d), 748(d)

f: fuerte; m: intensidad media; d: intensidad débil; a: ancha

Tabla IV.35. Datos de los espectros de masas FAB, en tioglicerol, para los complejos $M_2(L^1-3H)(NO_3)_3 \cdot xH_2O$ y disolv

M	Pico observado(m/z)	Asignación	% pico base
Y	763	$[Y(L^1-2H)]^+$	7,4
	975	$[Y_2(L^1-3H)(NO_3)_2]^+$	18,4
Gd	832	$[Gd(L^1-2H)]^+$	5,5
	1112	$[Gd_2(L^1-3H)(NO_3)_2]^+$	18,2
Tb	833	$[Tb(L^1-2H)]^+$	16,3
	1115	$[Tb_2(L^1-3H)(NO_3)_2]^+$	100,0
Dy	837	$[Dy((L^1-2H))]^+$	8,0
	1122	$[Dy_2(L^1-3H)(NO_3)_2]^+$	17,0
Ho	839	$[Ho(L^1-2H)]^+$	39,4
	1127	$[Ho_2(L^1-3H)(NO_3)_2]^+$	100,0
Tm	843	$[Tm(L^1-2H)]^+$	27,3
	1135	$[Tm_2(L^1-3H)(NO_3)_2]^+$	98,8
Yb	848	$[Yb(L^1-2H)]^+$	<5
	1143	$[Yb_2(L^1-3H)(NO_3)_2]^+$	<5
Lu	1147	$[Lu_2(L^1-3H)(NO_3)_2]^+$	100,0

IV.4.2.c. Espectroscopía de RMN

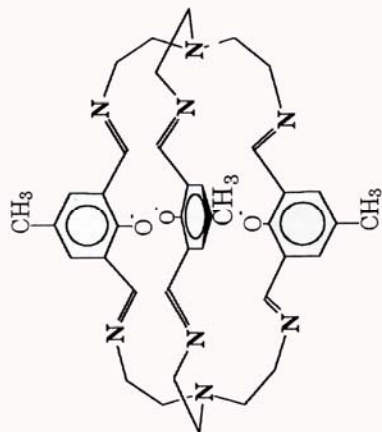
Los espectros de RMN 1H de los complejos diamagnéticos se registraron en disolución de DMSO- d_6 , siendo mucho más sencillos que los de los complejos mononucleares (tabla IV.36). Como era de esperar, no se observa la señal ancha debida a los protones fenólicos presentes en los de éstos últimos. Además, las dos señales debidas a los protones azometina dan lugar ahora a una única señal que aparece en torno a 8,5 ppm; al igual que las debidas a los protones aromáticos que se presentan como un único singlete a $\delta \approx 7,6$, lo que está de acuerdo con la presencia de ambos cationes metálicos en el interior de la cavidad del receptor macrobicclico ocupando entornos similares. En la región de campo alto del

espectro se observa la señal debida a los protones de los grupos metilo; los protones de las cadenas etilénicas dan lugar a un grupo señales anchas que se extienden entre 2 y 4 ppm, de difícil asignación, sugiriendo que los protones de los grupos $-\text{CH}_2-$ de dichas cadenas han dejado de ser equivalentes con motivo de la coordinación metálica.

Estos criptatos binucleares de lantánidos aquí presentados suponen un enorme avance en el campo de la química supramolecular, en general, y en el estudio de la química de los iones lantánidos en particular ya que son los primeros complejos binucleares de lantánidos que se han descrito con receptores del tipo criptando. En ellos, se incorporan dos cationes Ln^{3+} a una distancia extraordinariamente corta y aceptablemente aislados del medio permitiendo, lo que permitirá estudiar el comportamiento magnético y luminiscente de estas especies y conocer la interacción entre ambos núcleos metálicos.

Es importante resaltar que diferentes grupos de investigación han intentado preparar criptatos binucleares de lantánidos como los aquí presentados siguiendo diversas rutas sintéticas que incluyen reacciones de transmetalación^[132, 133] a partir del complejo sódico $[\text{Na}(\text{L}^1-3\text{H})]^{2-}$ o a partir del complejo catiónico $[\text{NaL}^1]^+$ por transmetalación con sales básicas de lantánidos^[131] sin éxito alguno. Incluso algunos de estos autores han llegado a establecer la imposibilidad de que se pudieran preparar criptatos binucleares de lantánidos en razón del gran tamaño, elevada carga y los altos números de coordinación que suelen presentar estos iones.^[132] Es evidente que haciendo uso del método *template*, tal como nosotros hemos seguido, y eligiendo un receptor coordinativa y estéricamente adecuado es posible preparar criptatos binucleares de lantánidos fácilmente.

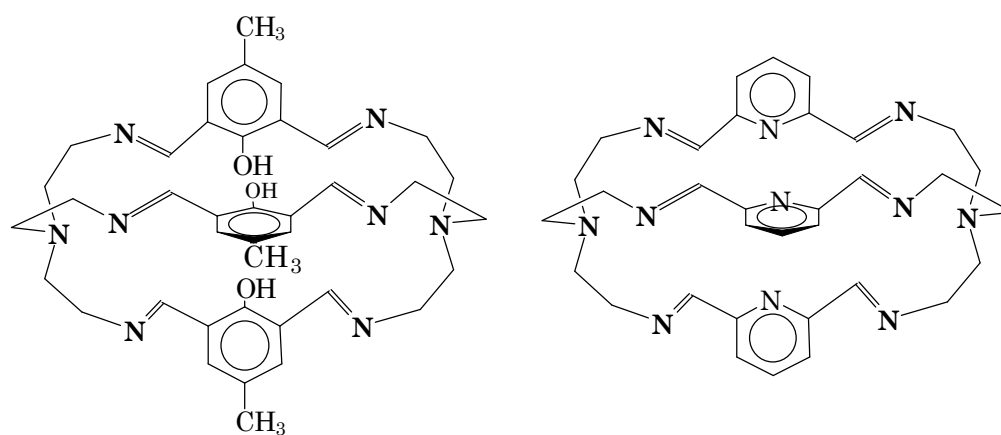
Tabla IV.36. Datos de RMN ^1H , en $\text{DMSO-}d_6$, de los complejos binucleares $[\text{Y}_2(\text{L}^1\text{-3H})(\text{NO}_3)_2](\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O} \cdot y\text{disolv.}$ y



Complejo	H imínicos	H aromáticos	$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	$-\text{CH}_3$
$[\text{Y}_2(\text{L}^1\text{-3H})(\text{NO}_3)_2](\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O} \cdot y\text{disolv.}$	8,47 (s a)	7,57 (s a)	3,73 (s a) y 2,8 (m)	2,28 (s)
$[\text{Lu}_2(\text{L}^1\text{-3H})(\text{NO}_3)_2](\text{NO}_3)_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O} \cdot \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	8,45 (s a)	7,57 (s a)	3,7 (s a) y 2,9 (m)	2,29 (s)

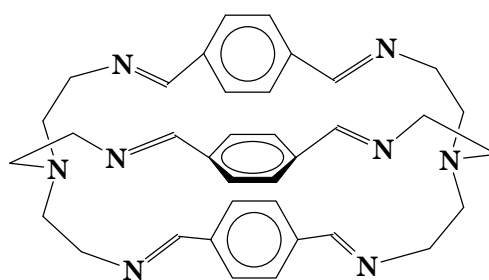
V. CONCLUSIONES

En la presente memoria se han preparado y caracterizado por diferentes técnicas complejo de itrio y de los iones lantánido(III) con los macrobiciclos axiales insaturados del tipo base de Schiff indicados,



L¹

L²



L³

llegando a las siguientes conclusiones:

1. La reacción en un solo paso entre TREN, el nitrato metálico (Y, La-Lu, excepto Pm) y el correspondiente precursor dicarbonílico (2,6-diformil-4-metil-fenol; 2,6-diformilpiridina o tereftaldehído) en relación molar 2:2:3 conduce a compuestos de fórmulas $M_2L^1(NO_3)_6 \cdot xH_2O$ ($M = Y, La-Yb$, excepto Sm); $M_2L^2(NO_3)_6 \cdot xH_2O$ (Y, La-Lu) y $M_2L^3(NO_3)_6 \cdot xH_2O$ (La-Nd), respectivamente.
2. Los complejos del macrobicyclo L^1 son claramente más solubles y estables que los de L^2 y L^3 . Los espectros de masas FAB de los complejos de L^1 sugieren una alta estabilidad cinética para estos compuestos. En las condiciones del experimento, los complejos con L^2 presentan una menor estabilidad cinética. Los complejos del macrobicyclo L^3 son todavía menos estables cinéticamente que los de L^2 y L^1 .
3. Los complejos de L^1 son estables tanto en disolución acuosa como de DMSO o DMF. Los complejos de L^2 son relativamente estables en DMSO y DMF, pero las disoluciones acuosas no son estables y descomponen con el tiempo. Los complejos de L^3 no son solubles ni en agua ni en DMF y en DMSO se desmetalan prácticamente de inmediato.
4. La estructura de rayos X de los complejos $M_2L^1(NO_3)_6 \cdot xH_2O$ ($M = Y, Dy$) demuestran que únicamente uno de los cationes metálicos se encuentra en el interior de la cavidad del macrobicyclo formando parte del complejo catiónico $[ML^1(NO_3)]^{2+}$. El otro ion metálico se encuentra fuera de la cavidad macrobicyclíca coordinado a moléculas de disolvente y/o grupos nitrato.
5. Por reacción en un solo paso de TREN, con el nitrato metálico (Y, La-Lu, excepto Pm) y 2,6-diformil-4-metil-fenol en relación molar 2:1:3 se obtienen compuestos de fórmula $ML^1(NO_3)_3 \cdot xH_2O$ ($M: Y, La-Lu$). La estructura de rayos X ($M = Ce, Nd, Eu$) confirma que el metal se encuentra en el interior de la cavidad del macrobicyclo formando parte de un complejo catiónico $[ML^1(NO_3)]^{2+}$.
6. Independientemente de la naturaleza del/los contraión/es o de las moléculas de disolvente presentes en el cristal, en todos los casos el ion metálico se sitúa en uno de los extremos de la cavidad del macrobicyclo directamente enlazado a uno de los

nitrógenos cabeza, tres de los nitrógenos imínicos, los tres oxígenos fenólicos y un grupo nitrato que se comporta como bidentado en el caso del ytrio y cuando el metal es aún relativamente grande (Ce, Nd, Eu, Y) mientras que lo hace como monodentado en el caso del Dy. Aunque la disposición del receptor macrobiccíclico en los cinco complejos catiónicos es similar, los tres brazos del ligando se flexionan alrededor del eje que pasa a través de los dos nitrógenos ternarios cabeza de puente dando lugar a una conformación que recuerda una triple hélice A medida que disminuye el tamaño del ion metálico encapsulado el ligando se ve obligado a retorcerse más y la “ventana” que queda para que coordine el nitrato es cada vez más pequeña y se ve forzado a entrar en la esfera de coordinación como monodentado.

7. La conformación que adopta el macrobicciclo L^1 en estos complejos catiónicos se describe como *sss*, endo-endo. Estudios de dinámica molecular indican que el receptor L^1 adopta una conformación *aaa*, endo-exo, lo que pone de manifiesto la enorme influencia del ion metálico sobre la orientación de los grupos imínicos y la disposición de los nitrógenos cabeza de puente en este receptor.
8. La distancia entre los nitrógenos cabeza va siendo menor cuanto menor es el tamaño del ion metálico encapsulado, lo que muestra como L^1 puede expandir o contraer su cavidad en función del tamaño del ion metálico que incorpora. Este hecho hace que sea un buen ligando para coordinar a todos los iones lantánidos pero también es el responsable de su falta de selectividad.
9. En disolución, la estructura de los complejos de L^1 se hace cada vez más rígida a medida que disminuye el tamaño del ion metálico encapsulado, lo que se puede racionalizar considerando que al disminuir el tamaño del mismo, el macrobicciclo se flexiona más sobre el metal y los cambios de conformación en el macrobicciclo se ven más impedidas estéricamente.
10. Del estudio comparativo de los complejos de itrio y lantánidos con los tres receptores macrobiccíclicos estudiados se sigue que, en razón del número, naturaleza y disposición de los átomos dadores, L^1 es el que presenta unas mejores

características coordinantes para encapsular este tipo de iones, mientras que L^3 no es, en absoluto, un buen receptor para ellos.

11. El macrobicyclo L^1 posee tres grupos fenólicos que se pueden desprotonar dando lugar al macrobicyclo aniónico (L^1-3H) que permite incorporar dos cationes lantánidos en el interior de la cavidad. Siguiendo un método de síntesis en una sola etapa (reacción entre TREN, 2,6-diformil-4-metil-fenolato y el nitrato metálico correspondiente en relación molar 2:3:2) se han obtenido complejos de fórmula $M_2(L^1-3H)(NO_3)_3 \cdot xH_2O$ ($M = Y, Gd-Lu$) cuyo estudio espectroscópico y estructural por difracción de rayos X confirma la presencia de los dos cationes metálicos en el interior de la cavidad del receptor macrobicyclico. El método de síntesis en un solo paso propuesto parece ser la única ruta adecuada para preparar este tipo de compuestos.
12. Los cristales contienen el catión complejo $[M_2(L^1-3H)(NO_3)_2]^+$ ($M = Yb, Lu$). Cada uno de los iones metálicos presenta un número de coordinación ocho. Desde el punto de vista cristalográfico, ambos iones metálicos tienen idénticos entornos de coordinación y cada uno está directamente enlazado a uno de los nitrógenos cabeza de puente, tres átomos de nitrógeno imínicos, los tres oxígenos fenolato que actúan como puente entre los dos núcleos metálicos y el átomo de oxígeno de un ion nitrato monodentado. La conformación del macrobicyclo sigue recordando una triple hélice siendo bastante similar a la que está presente en los cationes complejos mononucleares $[ML^1(NO_3)]^{2+}$, si bien las dimensiones de la cavidad del mismo varían considerablemente.
13. Receptores del tipo criptando adecuados para encapsular simultáneamente dos o más iones $Ln(III)$ deberán ser suficientemente grandes y tener gran número de átomos dadores, preferiblemente duros, y adecuadamente dispuestos. Además, es necesaria la presencia de grupos aniónicos a fin de disminuir las repulsiones eléctricas entre cationes con cargas tan altas y situados tan próximos entre sí y conviene, además, que estos grupos aniónicos formen parte del propio criptando.
14. Estos complejos de fórmula $M_2(L^1-3H)(NO_3)_3 \cdot xH_2O$ que hemos preparado y caracterizado son el primer ejemplo de criptatos binucleares de iones lantánidos y

suponen un enorme avance en el campo de la química supramolecular ya que incorporan dos iones Ln(III) en zonas muy próximas del espacio al tiempo que se mantienen aceptablemente aislados del medio.

VI. BIBLIOGRAFIA

1. J. M. Lehn, *Pure Appl. Chem.*, **50**, 871 (1978).
2. D. J. Cram, R. C. Helgeson, L. R. Sousa, J. M. Timko, M. Newcomb, P. Moreau, F. DeJong, G. W. Gokel, D. H. Hoffman, L. A. Domeier, S. C. Peacock, K. Madan y L. Kaplan, *Pure Appl. Chem.*, **43**, 327 (1975).
3. V. Prelog, *Pure. Appl. Chem.*, **50**, 893 (1978).
4. J. F. Stoddart, *Chem. Soc. Rev.*, **8**, 85 (1979).
5. H. Adams, R. Bastida, A. de Blas, M. Carnota, D. E. Fenton, A. Macías, A. Rodríguez y T. Rodríguez-Blas, *Polyhedron* **16**, 4, 567 (1997).
6. F. Vögtle, H. Sieger y W. M. Muller, *Top. Curr. Chem.*, **98**, 107 (1981); y en “*Host Guest Complex Chemistry, Macrocycles*”, ed. F. Vögtle y G. Weber, Springer, 319, Berlin (1985).
7. E. Fischer, *Ver. Dtsch. Chem. Ges.* **27**, 2985 (1894)
8. J. M. Lehn, *Leçon Inaugurale, Collège de France, París*, (1980).
9. J. M. Lehn, *Acc. Chem. Res.*, **11**, 49 (1978).
10. J. M. Lehn en Z. I. Yoshida, N. Ise (Eds.): *Biomimetic Chemistry*, Kodansha, Tokyo/Elsevier, pag. 163, Amsterdam (1983).
11. J. M. Lenh, *Science*, **227**, 849 (1985).
12. P. G. Potvin y J. M. Lehn en R. M. Izatt y J. J. Christensen (Eds.): “*Synthesis of Macrocycles: The Design of Selective Complexing Agents*” (*Progress in Macrocyclic Chemistry*, **Vol. 3**), p. 167, Wiley, New York (1987).
13. J. D. Stoddart, *Chem. Soc. Rev.*, **7**, 85, (1979); *Annu. Rep. Prog. Chem. Sect. B*, 353 (1983).

14. D. J. Cram y J. M. Cram, *Acc. Chem. Res.*, **11**, 8 (1978).
15. R. C. Hayward, *Chem. Soc. Rev.*, **12**, 285 (1983).
16. I. O. Sutherland, *Chem. Soc. Rev.*, **15**, 63 (1986).
17. G- van Binst (Ed.): “*Desing and Sythesis of Organic Moleculas Based on Molecular Recognition*,” Springer, Berlin, (1986).
18. a) J. Rebek. Jr., *Acc. Chem. Res.*, **17**, 258 (1984); b) *Science* **235**, 1478 (1987).
19. a) W. Bartmann y K. B. Sharpless (Eds): “*Stereochemistry of Organic and Bioorganic Transformations*”, VCH Verlagsgesellschaft (1987); b) P. B. Dervan, R. S. Youngquist y J. P. Sluka en [18a], pag. 221; c) W. C. Still en [18a], pag. 235.
20. R. M. Izatt y J. J. Christensen (Eds.), “*Progress in Macrocyclic Chemistry*”, **Vol. 1-3**, Wiley, New York (1979, 1981 y 1987).
21. F. Vögtle (Ed.) *Host Guest Chemistry (Top. Curr. Chem.*, 98 (1981), 101, (1982)); F. Vögtle, E. Weber (Eds.), *ibid.*, 121 (1984).
22. J. L. Atwwod, J. E. D. Davies y D. D. MacNicol: *Inclusion Compounds*, **Vol. 1-3**, Academic Press, London (1984).
23. W. Zarges, J. Hall, J. M. Lehn y C. Bolm, *Helv. Chim. Acta*, **74**, 1843 (1991).
24. J. Rebek, *Chemistry in Britain*, **30**, 4, 286 (1994); J. Rebek, *Investigación y Ciencia*, **216**, 20 (1994).
25. a) Yu. A. Ovchinnikov, V. T. Ivanov y A. M. Skrob: *Membrane Active Complexones*, Elsevier, New York (1974); b) B. C. Pressman, *Annu. Rev. Biochem.* **45**, 501 (1976); c) H. Brockmann y H. Geeren, *Justus Liebigs Ann. Chem.*, **603**, 217 (1957); d) M. M. Shemyakin, N. A. Aldanova, E. I. Vinogradova y M. Yu. Feigina, *Tetrahedron Lett.*, 1921 (1963); e) C. Moore y

- B. C. Pressman, *Biochem. Biophys. Res. Commun.*, **15**, 562 (1964); f) B. C. Pressman, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **53**, 1077 (1965); g) J. Beck, H. Gerlach, V. Prelog y W. Voser, *Helv. Chim. Acta*, **74**, 620 (1962); h) Z. Stefanac y W. Simon, *Chimia*, **20**, 436 (1966); *Microchem. J.*, **12**, 125 (1967); i) K. T. Kilbourn, J. D. Dunitz, L. A. R. Pioda y W. Simon, *J. Mol. Biol.* **30**, 559 (1967); j) P. Mueller y D. O. Rudin, *Biochem. Biosphys. Res. Commun.*, **26**, 398 (1967); k) T. E. Andreoli, M. Tieffenberg y D. C. Tosteson, *J. Gen. Biol.* **50**, 2527 (1967); l) M. M. Shemyakin, Yu. A. Ovchinnikov, V. T. Ivanov, V. K. Antonov, A. M. Skrob, I. I. Mikhaleva, A. V. Evstratov y G. G. Malenkov, *ibid.* **29**, 834 (1967); m) B. C. Pressman, E. J. Harris, W. S. Jagger y J. H. Johnson, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **58**, 1949 (1967).
26. C. J. Pedersen. *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 2459, 7017 (1967)
27. G. A. Melson ed., "Coordination Chemistry of Macrocyclic Compounds", Plenum Press, New York (1979).
28. R. G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 3533 (1983).
29. G. Wilkinson, R. D. Gillard y J. A. McCleverty, Eds., "Comprehensive Coordination Chemistry", Vol. 2, Pergamon Press, London (1987).
30. L. F. Lindoy, "The Chemistry of Macrocyclic Ligand Complexes", Cambridge University Press, Cambridge (1989).
31. F. Vögtle, "Supramolecular Chemistry", J. Wiley & Sons (ed.), England (1991)
32. B. Dietrich, P. Viout y J-M. Lehn, "Macrocyclic Ligand Complexes", VCH, New York (1993).
33. M. R. Turtell y col., *J. Chem. Soc., Perkin II*, 341, (1972).
34. M. R. Turtell y col., *J. Chem. Soc., Perkin II*, 1818, (1972).

35. R. Hilgenfeld y col. *Topics in Current Chem.*, **1**, 101 (1982).
36. D. L. Hughes, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2374 (1975).
37. M. W. Hosseini y J. M. Lehn, *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 3525 (1982)
38. N. F. Jones, A. Kumar y I. O. Sutherland, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 990 (1981).
39. F. Kotzyba-Hibert, J. M. Lehn y K. Saigo, *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 4266 (1981)
40. J. M. Lehn, *Struct. Bonding*, **16**, 1, Berlin (1973).
41. Y. A. Ovchinnikov, V. T. Ivanov y a. M. Shkrob, "Membrane Active Complexes", Elsevier, vol. 12, BBA Library, New York (1974).
42. D. J. Cram y J. M. Cram, *Acc. Chem. Res.*, **11**, 8 (1978).
43. J. M. Lehn y J. P. Sauvage, *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 6700 (1975).
44. a) B. Dietrich, J. M. Lehn y J. P. Sauvage, *Tetrahedron Lett.*, 2885 (1969); b) B. Dietrich, J. M. Lehn y J. P. Sauvage, *Tetrahedron Lett.*, 2889 (1969).
45. B. Dietrich, J. M. Lehn y J. P. Sauvage, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 15 (1973).
46. E. Graf. y J. M. Lehn, *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 5022 (1975).
47. E. Graf y J. M. Lehn, *Helv. Chim. Acta*, **64**, 1040 (1981).
48. E. Graf, J. M. Lehn y J. LeMoigne, *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 1672 (1982).
49. H. E. Simmons y C. H. Park, *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 2428 (1968).
50. C. H. Park y H. E. Simmons, *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 2429, 2431 (1968).
51. J. Cheney y J. M. Lehn, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 487 (1972).

52. H. E. Simmons, C. H Park, R. T. Uyeda y M. F. Habibi, *Trans. Acad. Sci.*, Ser. II, **32**, 521, New. York (1970).
53. B. G. Cox y H. Schneider “*Coordination and Transport Properties of Macrocyclic Compounds in Solution*”, ed. Elsevier, Amsterdam (1992).
54. M. Kodama y E. Kimura, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2341 (1976)
55. F. P. Hinz, D. W. Margerum, *Inorg. Chem.*, **13**, 2941 (1974)
56. R. M. Clay, M. Micheloni, P. Paoletti y W. V. Steele, *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 4119 (1979).
57. R. M. Clay, H. McCormac, M. Micheloni y P. Paoletti, *Inorg. Chem.*, **21**, 2494 (1982).
58. R. M. Clay, S. Corr, M. Micheloni y P. Paoletti, *Inorg. Chem.*, **24**, 3330 (1985).
59. D. W. Margerum, G. R. Cayley, D. C. Weatherburn y G. K. Pagenkopf, *Advances in Chem. Series*, **174**, 1 (1978).
60. D. W. Margerum, D. B. Rorabacher y J. F. G. Clarke, *Inorg. Chem.*, **2**, 667 (1963).
61. C. T. Lin, D. B. Rorabacher, G. R. Cayley y D. W. Margerum, *Inorg. Chem.*, **14**, 919 (1975).
62. A. Shamim y P. Hambright, *Inorg. Chem.*, **22**, 694 (1983).
63. K. Ziegler, H. Eberle y H. Ohlinger, *Liebigs Ann.*, **94**, 504 (1933).
64. P. Ruggli, *Liebigs Ann.*, **92**, 392 (1912); **174**, 399 (1913).
65. W. Baker, J. W. F. Mc Omie y W. O. Ollis, *J. Chem. Soc.*, 200 (1951).
66. B. L. Shaw, *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 3856 (1975).

67. H. E. Simons y C. H. Park, *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 2428 (1968).
68. H. Stetter y J. Marx, *Ann.*, **607**, 59 (1957).
69. M. Kanishi, J. I. Kunizaki, I. Inanaga y M. Yamaguchi, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **54**, 3828 (1981); R. A. Pascal Jr, J. Spergel y D. Van Engen, *Tetrahedron Letters*, **27**, 4099 (1986).
70. J. Weiser y H. A. Staab, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **23**, 623 (1984); B. Morgan y D. Dolphin, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **24**, 1003 (1985); b) J. E. Baldwin y P. Perlmutter, *Topics in Current Chem.*, **121**, 181 (1984); E. Tsuchida y H. Nishide, *Topics in Current Chem.*, **132**, 63 (1986).
71. M. Green, J. Smith y P.A. Tasker, *Inorg. Chim. Acta*, **5**, 17 (1971).
72. C. S. D. Black, C. H. Bos y C. H. Vanderzalm y L. C. H. Wong, *Aust. J. Chem.*, **32**, 2303 (1979).
73. A. J. Rest, S. A. Smith y I. D. Tyler, *Inorg. Chim. Acta*, **16**, L1, (1976).
74. M.C. Thompson y D.H. Busch, *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 3651 (1964).
75. D.A. House y N.F. Curtis, *Chem. Ind.*, 1708 (1961).
76. D.R. Boston y N.J. Rose, *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 6859 (1968).
77. I. I. Creaser, J.M. Harrowfield, A.J. Herlt, A.M. Sargeson, J. Springbord, R.J. Geue y M.R. Snow, *J. Am. Soc.*, **99**, 3181 (1977).
78. P. Guerriero, S. Tamburini y P.A. Vigato, *Coord. Chem. Rev.*, **139**, 17 (1995).
79. V. Alexander, *Chem. Rev.*, **95**, 273 (1995).
80. S. M. Nelson, *Pure Appl. Chem.*, **52**, 2461 (1980).
81. D. E. Fenton, *Pure Appl. Chem.*, **58**, 1437 (1986).

-
82. P. A. Vigato y D. E. Fenton, *Inorg. Chim. Acta*, **139**, 39 (1987).
83. D. E. Fenton y P. A. Vigato, *Chem. Soc. Rev.*, **17**, 69 (1988).
84. R. Bastida, A. de Blas, P. Castro, D. E. Fenton, A. Macías, R. Rial, A. Rodríguez y T. Rodríguez-Blas, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1493 (1996).
85. R. Bandín, R. Bastida, A. de Blas, P. Castro, D. E. Fenton, A. Macías, A. Rodríguez y T. Rodríguez-Blas, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1185 (1994).
86. C. Lodeiro, R. Bastida, A. de Blas, D. E. Fenton, A. Macías, A. Rodríguez y T. Rodríguez-Blas, *Inorg. Chim. Acta*, **267**, 55 (1998)
87. L. Valencia, R. Bastida, A. de Blas, A. Macías, A. Rodríguez, T. Rodríguez-Blas y A. Castiñeiras, *Inorg. Chim. Acta*, en prensa.
88. C. Platas, R. Bastida, A. de Blas, D. E. Fenton, A. Macías, A. Rodríguez y T. Rodríguez-Blas, *Polyhedron*, **17**, 1759 (1998).
89. R. Anunziata, F. Montaneri, S. Quici y M. T. Vitali; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 777 (1981).
90. D. R. Boston y N. J. Rose, *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 4163 (1973).
91. B. Dietrich, J. M. Lehn y J. P. Sauvage, *Chem. Commun.*, 1055 (1970).
92. B. Dietrich, J. M. Lehn, J. P. Sauvage y J. Blanzat, *Tetrahedron*, **29**, 1629 (1973).
93. J. -M Lehn, *Pure Appl. Chem.*, **52**, 2441 (1980); J. -M. Lehn, S. H. Pine, E. I. Watanabe y A. K. Willard, *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 6766 (1977).
94. R. J. Motekaitis, A. E. Martell, J. M. Lehn y E. I. Watanabe, *Inorg. Chem.*, **21**, 4253 (1982).
95. A. C. Coxon y J. F. Stoddart, *J. Chem. Soc. Trans. Perkin I*, 767 (1970).
-

96. G. R. Newkome, V. Majestic, F. Fronczek y J. L. Atwood, *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 1047 (1979).
97. B. Alpha, V. Balzani, J. M. Lehn, S. Perathoner y N. Sabbatini, *Angew. Chem., Int. ed. Engl.*, **26**, 1266 (1987).
98. M. D. Timken, W. A. Marrit, D. N. Hendrikson, R. Gagné y E. Sinn, *Inorg. Chem.*, **24**, 4202 (1985).
99. J. Jawinski, J. M. Lehn, D. Lilienbaum, R. Ziessel, J. Guilheim y C Pascard, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1691 (1987).
100. M. G. B. Drew, D. McDowell y J. Nelson, *Polyhedron*, 2229 (1988).
101. D. McDowell y J. Nelson, *Tetrahedron Lett.*, 385 (1988).
102. D. McDowell, J. Nelson y V. McKee, *Polyhedron*, 1143 (1989).
103. V. McKee, W. T. Robinson, D. McDowell y J. Nelson, *Tetrahedron Lett.*, **30**, 7453 (1989).
104. J. de Mendoza, E. Mesa, J-C. Rodriguez Ubis, P. Vázquez, F. Vögtle, J-M. Lehn, D. Lilienbaum and R. Ziessel, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **30**, 1334 (1991).
105. R. Menif, J. Reibenspies y A. E. Martell, *Inorg. Chem.*, **30**, 3446 (1991).
106. V. McKee, M. R. J. Dorroty, J. F. Malone, D. Marrs y J. Nelson, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 383, (1992).
107. M. G. B. Drew, J. Hunter, D. J. Marrs, J. Nelson and C. Harding, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 3235 (1992).
108. T. Tsubomura, T. Sato, K. Yasaku, K. Sakai, K. Kobayashi y M. Morita, *Chem. Lett.*, 731 (1992).

109. M. G. B. Drew, D. Marrs, J. Hunter y J. Nelson, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 11 (1992).
110. T. Sato, K. Sakai y T. Tsubomura, *Chem. Lett.*, 859 (1993).
111. D. J. Marrs, V. McKee y J. Nelson, Q. Lu y C. J. Hardinf, *Inorg. Chim. Acta*, **211**, 195 (1993).
112. M. Kumar, V. J. Arán y P. Navarro, *Tetrahedron Lett.*, **34**, 3159 (1993).
113. Q. Lu, V. Mckee y J. Nelson, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 649 (1994).
114. M. Kumar, V. J. Arán y P. Navarro, *Tetrahedron Lett.*, **36**, 2161 (1995).
115. M. G. B. Drew, V. Félix, V. Mckee, G. Morgan y J. Nelson, *Supramol. Chem.*, **5**, 281 (1995).
116. T. Sato, A. Suzuki, K. Sakai y T. Tsubomura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **69**, 379 (1996).
117. M. P. Ngwenya, J. Ribenspeis y A. Martell, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1207 (1990).
118. Y. Shu-Yan, L. Qin-Hui, S. Meng-Chang y H. Xiao-Yun, *Inorg. Chem.*, **33**, 1251 (1994).
119. G. Morgan, V. McKee y J. Nelson, *Inorg. Chem.*, **33**, 1251 (1994).
120. X. Sin-You, C. Jiang-Ling, L. Qin-Hui, S. Meng-Chang, H. Xiao-Yun y W. Quiang-Jin, *Polyhedron*, **16**, 223 (1997).
121. Y. Shu-yan, L. Qin-Hui, W. Biao, H. Xiao-Ying, S. Tian-Lu, W. Xin-Tao y W. Da-Xu, *Polyhedron*, **16**, 453 (1997).
122. P. Chakraborty y S. K. Chandra, *Polyhedron*, **13**, 683 (1994).

123. M. G. B. Drew, C. J. Harding, V. McKee, G. G. Morgan y J. Nelson, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1035 (1995).
124. R. Abidi, M. B. G. Drew, F. Arnaud-Neu, S. Lahely, M-J. Schwing-Weil, D. J. Marrs y J. Nelson, *J. Chem. Soc., Perkin Trans.*, 2747 (1996).
125. C. J. Harding, V. McKee, J. Nelson y Q. Lu, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1768 (1993).
126. Q. Lu, M. McCann y J. Nelson, *J. Inorg. Biochem.*, **51**, 633 (1993).
127. Q. Lu, J. M. Latour, C. J. Harding, N. Martin, D. J. Marrs, V. McKee y J. Nelson, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1471 (1994).
128. M. G. B. Drew, C. J. Harding, O. W. Howarth, Q. Lu, D. J. Marrs, G. G. Morgan, V. McKee y J. Nelson, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 3021 (1996).
129. D. Marrs, J. Malone, V. McKee y J. Nelson, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 383 (1992).
130. M. G. Drew, O. W. Howarth, G. G. Morgan y J. Nelson, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 3149 (1994).
131. M. G. B. Drew, O. W. Howarth, C. J. Harding, N. Martin y J. Nelson. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 903 (1995).
132. S. Yu, Q. Huang, B. Wu, W. Zhang y X. Wu, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 3883 (1996)
133. S. Yu, Q. Wang, B. Wu, X. Wu, H. Hu, L. Wang y A. Wu, *Polyhedron*, **16**, 321 (1997).
134. R. Menif, J. Reibenspies y A. Martell, *Inorg. Chem.*, **30**, 3446 (1991).
135. J-L Pierre, P. Chautemps, S. Refaif, C. Beguin, A. El Marzouki, G. Serratrice, E. Saint-Aman y P. Rey, *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 1965 (1995).

136. G. Morgan, V. McKee y J. Nelson, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1649 (1995).
137. C. J. Harding, Q. Lu, J. F. Malone, D. J. Marrs, N. Martin, V. McKee y J. Nelson, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1739 (1995).
138. C. J. Harding, F. E. Mabbs, E. J. L. McInnes, V. McKee y J. Nelson, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 3227 (1996).
139. K. G. Ragnathan y P. K. Bharadwaj, *Tetrahedron Lett.*, **33**, 7581 (1992).
140. K. G. Ragnathan, R. Shuzla, S. Mishra y P. K. Bharadwaj, *Tetrahedron Lett.*, **34**, 5631 (1993).
141. P. Ghosh, R. Shukla, D. K. Chand y P. K. Bharadwaj, *Tetrahedron*, **51**, 3265 (1995).
142. D. K. Chand y P. K. Bharadwaj, *Inorg. Chem.*, **35**, 3380 (1996).
143. J. Nelson, V. McKee y G. Morgan, *Progr. Inorg. Chem.*, **47**, 167 (1998).
144. L. A. Haskin y F. A. Frey, *Science*, **152**, 29 (1966).
145. D. F. Shriver, P. W. Atkins, C. H. Langford. “*Química Inorgánica*”, Ed. Reverté S. A., pag. 368 (1997).
146. F. H. Spedding, A. F. Voigut, E. M. Gladrow y N. R. Sleight, *J. Am. Chem. Soc.*, **69**, 277 (1947)
147. F. T. Fitch y D. S. Russell, *Can. J. Chem.*, **29**, 363 (1951)
148. R. C. Vickery, *J. Chem. Soc.*, 4357, (1952).
149. W. F. Meggers, *Science*, **105**, 514, (1947).
150. H. N. Russell y W. F. Meggers, *J. Research Natl. Bur. Standards*, **9**, 625, (1932).

151. W. C. Martin, *J. Opt. Soc. Am.* **53**, 1047, (1963).
152. J. C. G. Bünzli y G. R. Chopin, eds. “*Lanthanide Probes in Life, Chemical and Earth Sciences*”, ed. Elsevier, New York (1989).
153. B. B. Cunningham, en *XVIIth International Congress of Pure and Applied Chemistry*, Munich 1959, Butterworths, pag. 64-81, Londres (1960).
154. C. Klixbüll Jorgensen, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **1**, 301 (1955).
155. R. E. Thoma, en “*Progress in the Science and Technology of the Rare Earths*” (L. Eyring, ed.), Pergamon Press, **vol.2**, pag. 90-122, New York (1966).
156. J. D. Corbet, en “*Preparative Inorganic Reactions*” (W. L. Jolly, ed.) Interscience Publishers, **vol. 3**, pag 1-33, New York (1966).
157. E. F. Westtrum, Jr., en “*Progress in the Science and Technology of the Rare Earths*” (L. Eyring, ed.), Pergamon Press, **vol. 1**, pag. 310-350, New York (1964); **vol. 2**, pag 35-89, (1966); **vol. 3**, pag. 459-514 (1968).
158. G. Brauer, en “*Progress in the Science and Technology of the Rare Earths*” (L. Eyring, ed.), Pergamon Press, **vol. 1**, pag 152-166, New York (1964); **vol. 2**, pag. 312-339 (1966); **vol. 3**, pag. 434-458.
159. H. E. Eick, N. C. Baenziger y L. Eyring, *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 5147 (1956)
160. G. R. Machlan, C. T. Stubblefield y L. Eyring, *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 2975 (1955); C. T. Stubblefield y L. Eyring, *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 3004 (1955).
161. F. H. Spedding, P. E. Porter y J. M. Wright, *J. Am. Chem. Soc.* **74**, 2055, 2778, 2781 (1952).
162. F. H. Spedding y I. S. Yaffe, *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 4751 (1952).
163. F. H. Spedding y J. L. Dye, *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 879 (1954).

164. J. H. Forsberg y T. Moeller, *Inorg. Chem.*, **8**, 883, 889 (1969).
165. T. Moeller, V. D. Aftandilian y G. W. Cullen, *Inorg. Syn.*, **5**, 37, (1957).
166. F. A. Cotton y G. Wilkinson, "*Química Inorgánica Avanzada*", Ed. Limusa, S. A., México (1986).
167. N. N. Greenwood y A. Earnshaw, "*Chemistry of the Elements*", Pergamon Press, New York (1984).
168. K. S. Jackson y G. Rienäcker, *J. Chem. Soc.*, 1687 (1930).
169. C. James, H. C. Fogg, B. W. MacIntire, R. H. Evans y J. E. Donovan, *J. Am. Chem. Soc.*, **49**, 132 (1927).
170. J. C. Morgan y C. James, *J. Am. Chem. Soc.*, **36**, 10 (1914).
171. M. D. Williams, H. C. Fogg y C. James, *J. Am. Chem. Soc.* **47**, 297 (1925).
172. C. E. Higgins y W. H. Baldwin, *Chem. Div. Ann. Progr. Rep.* ORNL-4791, 46 (1972).
173. V. N. Krishnamurthy y S. Soundarajan, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **29**, 517-521 (1967).
174. J. T. Donoghue, E. Fernández, J. A. McMillan y D. A. Peters, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **31**, 1431 (1969).
175. S. L. Bertha y G. R. Choppin, *Inorg. Chem.*, **8**, 613 (1969).
176. J. Padova, *J. Chem. Phys.*, **40**, 691 (1964).
177. D. R. Svoronos, E. Antic-Fidancev, M. Lemaitre-Blaise y P. Caro, *Nouv. J. Chim.*, **5**, 547 (1981).
178. C. F. Baes, Jr, y R. E. Mesmer, "*The Hydrolysis of Cations*", T. Wiley, Cap. 7, New York (1976).

179. D. L. Faithfull, J. M. Harrowfield, M. I. Ogden, B. W. Skelton, K. Third y A. H. White, *Aust. J. Chem.*, **45**, 583 (1992); R. D. Rogers, *Inorg. Chim. Acta*, **149**, 307 (1988); J. W. Steed, C. P. Johnson, C. L. Barnes, R. K. Jimeja, J. L. Atwood, s. Reilly, R. L. Hollis, P. H. Smith y D. L. Clark, *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 11426 (1995)
180. C. J. Kepert, B. W. Skelton y A. H. White, *Aust. J. Chem.*, **47**, 391 (1994); R. D. Roger, *Inorg. Chim. Acta*, **133**, 347 (1987); R. D. Rogers y E. J. Voss, *Inorg. Chim. Acta*, **133**, 181 (1987); R. D. Rogers, *J. Coord. Chem.*, **16**, 415 (1988).
181. L. Eyring, H. R. Lohr, y B. B. Cunningham, *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 1186 (1952)
182. L. B. Asprey y T. K. Keenan, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **16**, 260 (1961).
183. L. B. Asprey, J. S. Coleman y M. J. Reisfeld, en "*Lanthanide/Actinide Chemistry*", **vol. 71**, Advances in Chemistry Series, American Chemical Society, Washington, pag 122-126, (1967).
184. B. B. Cunningham, D. C. Feay y M. A. Rollier, *J. Am. Chem. Soc.* **76**, 3361 (1954).
185. D. M. Gruen, W. C. Koehler y J. J. Katz, *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 1475 (1951).
186. L. B. Asprey y B. B. Cunningham, en *Progress in Inorganic Chemistry*, **vol. 2**, Interscience Publishers, pag. 267-302, New York (1960).
187. R. L. Moore y R. C. Anderson, *J. Am. Chem. Soc.*, **67**, 167 (1945).
188. T. J. Hardwick y E. Robertson, *Can. J. Chem.*, **29**, 818, 828 (1951).
189. B. D. Blaustein y J. W. Goyder, *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 540 (1957).

190. M. M. Woyski y R. E. Harris, en *Tratise on Analytical Chemistry* (I. M. Kolthoff y P. J. Elving, eds.), Interscience Publishers, parte II, sección A, **vol. 8**, pag. 1-146, New York (1963).
191. G. F. Smith, *Cerate Oxidimetry*, G. Frederick Smith Chemical Company, Columbus, Ohio.
192. T. Moeller y H. E. Kremers, *Chem. Rev.*, **37**, 97 (1945).
193. H. Schuman, J. A. Meese-Marktscheffel y L. Esser, "Synthesis, Structure and Reactivity of Organometallic π -Complexes of the Rare Earths in the Oxidation State Ln^{3+} with Aromatic Ligands", *Chem. Rev.*, **95**, 865 (1995).
194. C. J. Gorter, *Arch. Mus. Tryler* 7, 183 (1932); M. B. Cabrera, *Compt. Rend.*, **205**, 400, París (1937); W. Klemm y H. Bommer, *Z. Anorg. u. allgem. Chem.*, **231**, 138 (1937).
195. B. R. Judd, *Proc. Phys. Soc.*, **69**, 157, Londres (1956).
196. A. Frank, *Phys. Rev.*, **39**, 119 (1932).
197. A. H. Cooke, D. T. Edmonds, F. K. McKim, y W. P. Wolf, *Proc. Roy. Soc.*, **A-252**, 246, Londres (1959).
198. R. P. Hudson y W. R. Hosler, *Phys. Rev.* **122**, 1417 (1961); K. H. Hellwege, W. Schembs, B. Rummel, W. Schems y B. Scheneider, *Z. Physik.*, **167**, 487 (1962); J. Cohen y J. Ducloz, *J. Phys. Radium*, **20**, 402 (1959).
199. S. Hüfner, "Systematics and the Properties of the Lanthanides", ed. S. P. Sinha, Reidel, Dordrecht, 313 (1983).
200. W. T. Carnall, J. V. Beitz, H. Crosswhite, K. Rajnak y J. B. Mann, "Systematics and the Properties of the Lanthanides", ed. S. P. Sinha, Reidel, Dordrecht, 389, (1983).

201. J. Rossat-Mignod, “*Systematics and the Properties of the Lanthanides*”, ed. S. P. Sinha, Reidel, Dordrecht, 255 (1983).
202. F. H. Spedding, *Phys. Rev.*, **58**, 255 (1940).
203. J. C. Morrison, *Phys. Rev.*, A6, 643 (1972).
204. H. Crosswhite, H. M. Crosswhite y B. R. Judd, *Phys. Rev.*, **174**, 89 (1969).
205. H. M. Crosswhite, H. Crosswhite, F. W. Kasetta y R. Sarup, *J. Chem. Phys.*, **64**, 1981 (1976).
206. J. P. Hessler y W. T. Carnall, “*Lanthanide and Actinide Chemistry and Spectroscopy*”, ed. N. M. Edelstein, American Chemical Society, pag. 349, Washington, D.C. (1980).
207. B. R. Judd, *Phys. Rev.*, **127**, 750 (1962).
208. G. S. Ofelt, *J. Chem. Phys.*, **37**, 511 (1962).
209. B. R. Judd, “*Lanthanide and Actinide Chemistry and Spectroscopy*”, ed. N. M. Edelstein, American Chemical Society, pag. 267, Washington, D.C. (1980).
210. D. I. Weissman, *J. Chem. Phys.*, **10**, 214 (1942).
211. N. Filipescu, M. R. Kagan, N. McAvoy y F. A. Serafin, *Nature*, **196**, 467 (1962).
212. E. J. Schimitshek y E. G. K. Schwarz, *Nature*, **196**, 832 (1962).
213. R. E. Whan y G. A. Crosby, *J. Mol. Spectrosc.*, **8**, 315 (1962).
214. A. Lempicki, H. Samelson y C. Brecher, *Phys. Lett.*, **4**, 133 (1963).
215. A. Lempicki, H. Samelson y C. Brecher, *J. Chem. Phys.*, **41**, 1214 (1964).
216. N. E. Woeff y R. J. Pressley, *Appl. Phys. Lett.*, **2**, 152 (1963).

217. E. J. Schimitschek, R.B. Nehrich y J. A. Trias, *J. Chem. Phys.*, **42**, 788 (1965).
218. H. Samelson, A. Lempicki, C. Brecher y V. Brophy, *Appl. Phys. Lett.*, **5**, 173 (1964).
219. A. Lempicki, H. Samelson y C Brecher, *Appl. Opt., Suppl.*, **2**, 2 (1965).
220. D. A. Durham, G. H. Frost y F. A. Hart, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **31**, 833 (1969).
221. J. J. Degnan, C. R. Hurt y N Filipescu, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1158 (1972).
222. W. de W. Horrocks y D. R. Sudnick, *Acc. Chem. Res.*, **14**, 384 (1981).
223. F. Halverson, J. S. Brinen y J. R. Leto, *J. Chem. Phys.*, 41 (1964).
224. P. J. Breen y W. de W. Horrocks, *Inorg. Chem.*, **22**, 536 (1983).
225. W. de W. Horroks y D. R. Sudnick, *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 334 (1979).
226. M. L. Bhaumik y M.A. El-Sayed, *Appl. Opt., Suppl.*, **2**, 214 (1965).
227. M. L. Bhaumik y M.A. El-Sayed, *J. Chem. Phys.*, **42**, 787, (1965).
228. M. L. Bhaumik y L. J. Nugent, *J. Chem. Phys.*, **43**, 1680 (1965).
229. G. A. Crosby, R. E. Whan y R. M. Alire, *J. Chem. Phys.*, **34**, 743 (1961).
230. G. A. Crosby, R. E. Whan y J. J. Freeman, *J. Phys. Chem.*, **66**, 2493 (1962).
231. L. I. Katzin y M. L. Barnett, *J. Phys. Chem.*, **68**, 3779 (1964).
232. R. E. Whan y G. A. Crosby, *J. Mol. Spectrosc.*, 8 315 (1962).
233. N. Filipescu, W. F. Sager y F. A. Serafin, *J. Phys. Chem.*, 68, 3324, (1964).
234. S. P Sinha y E. Butter, *Mol. Phys.*, 16, 285, (1969).

235. G. A. Catton y F. A. Hart, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 208 (1976).
236. L. C. Thomson, "Complexes", Cap. 25, *Hanbook on the Physics and Chemistry or Rare Earths*, vol. 3, Ed., K. A. Gschneidner y L. Eyring, North Holland Pub. Co., (1979).
237. J. C. Bünzli y J. R. Yersin y C. Mabillard, *Inorg. Chem.*, **21**, 1471 (1982).
238. J. C. Bünzli y J. R. Yersin, *Helv. Chim Acta*, **65**, 2498 (1982).
239. G. W. Pope, J. F. Steinbach y W. F. Wagner, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **20**, 304 (1962). J. M. Koehler y W. G. Bos, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, **3**, 545 (1967). C. Brecher, H. Samelson y A. Lempicki, *J. Chem. Phys.*, **42**, 1081 (1965). R. C. Mehrotra, T. V. Misra y S. M. Misra, *Indian J. Chem.*, **3**, 525 (1965). B. S. Sankla y R. N. Kappor, *Aust. J. Chem.*, **20**, 685 (1967). M. F. Richardson, W. F. Wagner y D. E. Sands, *Inorg. Chem.*, **7**, 2495 (1968).
240. G. Malandrino, R. Licata, F. Castelli, I. L. Fragala y C. Benelli, *Inorg. Chem.*, **34**, 6233 (1995).
241. L. F. Lindoy y H. W. Louie, *Inorg. Chem.*, **20**, 4186, (1981); J. Y. Lee, D. A. Hanna y G. W. Everett, *Inorg. Chem.*, **20**, 2004 (1981); G. W. Everett, D. A. Hanna y J. Y. Lee, *Inorg. Chim. Acta*, **64**, 215 (1982); M. Hirayama y Y. Sasaki, *Chem. Lett.*, 195 (1982); M. Kirayam, Y. Kawamata, Y. Fujii y Y. Nakono, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **55**, 1788 (1982).
242. L. R. Melby, N. H. Rose, E. Abramson y J. C. Caris, *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 5117 (1964).
243. A. Al-Karaghoul, A. Razzack y J. S. Wood, *Inorg. Chem.*, **18**, 1177 (1979).
244. A. R. Al-Karaghoul, R. O. Day y J. S. Wood, *Inorg. Chem.*, **17**, 3702, (1978).
245. X. Gan, E. N. Duesler, R. T. Paine y P. H. Smith, *Inorg. Chim. Acta*, **247**, 29 (1996).

-
246. J. van den Hende, R. Johannes, P. B. Hitchcock y M. F. Lappert, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2251 (1995).
247. F. T. Edelmann, A. Steiner, D. Stalke, J. W. Gilje, S. Jagner y M. Hackanson, *Polyhedron*, **13**, 539 (1994).
248. I. A. Kahwa, F. R. Fronczek y J. Selbin, *Inorg. Chim. Acta*, **82**, 161 (1984).
249. I. A. Kahwa, F. R. Fronczek y J. Selbin, *Inorg. Chim. Acta*, **82**, 167 (1984).
250. J. F. Feil-Jenkins, K. L. Kenneth y R. D. Robin, *Inorg. Chim. Acta*, **236**, 67 (1995).
251. L. I. Kononko y N. S. Poluektov, *Russ. J. Inorg. Chem. (Engl. Transl.)*, **7**, 965, (1962).
252. N. I. Lobanov y V. A. Smirnova, *Zh. Neorg. Khim.*, **9**, 2208 (1963); F. A. Hart y F. P. Laming, *Proc. Chem. Soc.* 107, Londres (1963); S. P. Shinha, *Spectrochim. Acta*, **20**, 879 (1964); F. A. Hart y F. P. Laming, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **26**, 579 (1964); F. A. Hart y F. P. Laming, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **27**, 1605 (1965); F. A. Hart y F. P. Laming, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **27**, 1825 (1965); K. Bukietynska y P. N. Thuy, *Polyhedron*, **7**, 641 (1988);); K. Bukietynska, P. N. Thuy, *Inorg. Chim. Acta*, **132**, 21 (1987); V. L. Ermolaev y V. P. Gruzdev, *Inorg. Chim. Acta*, **94**, 179 (1983); J. Selbin, N. Ahmad y N. Bhacca, *Inorg. Chem.* **10**, 1383 (1971).
253. E. Butter, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **356**, 294 (1968)
254. F. A. Hart y F. P. Laming, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **27**, 1605 (1965).
255. J. H. Van Vleck y N. Frank, *Phys. Rev.*, **34**, 1494 (1929).
256. F. A. Hart, J. E. Newbery y D. Shaw, *Chem. Commun.*, 45 (1967); F. A. Hart, J. E. Newbery y D. Shaw, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **32**, 3585 (1970).
-

257. S. J. Swamy y B. K. Kumar, *Indian Journal of Chemistry*, vol. **34A**, 235 (1995).
258. A. Mandel y J. Magull, *Z. Anorg. Allog. Chem.* **621**, 941 (1995).
259. G. R. Coppin, *Pure Appl. Chem.*, **27**, 23 (1971).
260. Wei-Chun Yang, Jun-Ran Li, Yong-Fen Zhou, Tian-Zhu Jin, *Huaxue Xuebao*, **54**, 795 (1996).
261. J. Alberttson, *Acta Chem. Scand.*, **26**, 1023 (1972).
262. J. Alberttson, *Acta Chem. Scand.*, **26**, 985 (1972).
263. J. Alberttson, *Acta Chem. Scand.*, **26**, 1005 (1972).
264. J. Alberttson, *Acta Chem. Scand.*, **24**, 1213 (1970).
265. V. S. Pangani, V. M. Agre y V. K. Trunov, *Russ. J. Inorg. Chem. (Engl. Transl.)*, **28**, 1213 (1983).
266. J. E. Thomas y G. J. Palenik, *Inorg. Chim. Acta*, **44**, L303, (1980).
267. W. J. Evans, R. Anwander, U. H. Berlekamp y J. W. Ziller, *Inorg. Chem.* **34**, 3583 (1995).
268. E. Galdecka, Z. Galdecki, V. Amirkhanov, K. Kern y J. Legendziewciz, *Acta Phys. Pol.*, **90**, 469 (1996).
269. P. Roussel, N. W. Alcock y P. Scott, *Chem. Commun.*, 1359 (1998).
270. U. Casellato, S. Tamburini, P. Tomasin, P. A. Vigato y M. Botta, *Inorg. Chim. Acta*, **247**, 143 (1996).
271. A. J. Amoroso, J. C. Jeffery, P. L. Jones, J. A. McCleverty, L. Rees, L. Arnold, Y. Sun, J. Takats, S. Trofimenko y col., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1881 (1995).

272. a) A. A. Pinkerton, Y. Meseri y C. Rieder, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 85 (1978); b) A. A. Pinkerton y D. Schwartzenbach, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2466 (1976); c) Y. Meseri, A. A. Pinkerton y G. Chaperis, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 725 (1977); d) A. A. Pinkerton y D. Schwartzenbach, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1300 (1980).
273. D. Brown y D. G. Holah, *Chem. Commun.*, 1545, (1968).
274. M. Ciampolini, N. Nardi, P. Colamarino y P. Orioli, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 379 (1977).
275. H. C. Aspinall, D. C. Bradley, M. B. Hursthouse, K. D. Sales y N. P., C. Walker, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1585 (1985).
276. J. Lee, D. freedman, J. H. Melman, M. Brewer, L. Sun, T. J. Emge, F. H. Long y J. G. Brennan, *Inorg. Chem.*, **37**, 2512 (1998).
277. G. W. Rabe y J. W. Ziller, *Inorg. Chem.*, **34**, 5378 (1995).
278. H. C. Aspinall, S. R. Moore y A. K. Smith, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 993 (1993).
279. A. Cassol, A. Seminara y G. de Paoli, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, **9**, 1163 (1973).
280. R. B. King y P. R. Heckley, *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 3118 (1974).
281. R. D. Robin y A. N. Rollins, *J. Chem. Crystallogr.*, **24**, 531 (1994).
282. C. Runschke y G. Meyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **623**, 1017 (1997).
283. J. D. J. Baker-Dirks, J. E. Cooke, A. M. R. Galas, J. S. Ghotra, C. J. Gray, F. A. Hart y M. B. Hursthouse, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2191 (1980).
284. J. -C. Bünzli, B. Klein y D. Wessner, *Inorg. Chim. Acta*, **44**, L147, (1980)

285. G. Bombieri, G. de Paoli, F. Benetollo y A. Cassol, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **42**, 1417 (1980).
286. J. -C. Bünzli, B. Klein, D. Wessner, J. K. Schenk, G. Chapuis, G. Bombieri y G. de Paoli, *Inorg. Chim. Acta*, **L43**, 54, (1981).
287. E. Forsellini, F. Benetollo, G. de Paoli y G. Bombieri, *Eur. Cryst. Meeting*, **7**, 211 (1982).
288. J. M. Harrofield, M. I. Ogden, W. R. Richmond y A. H. White, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2153 (1991); J. M. Harrofield, M. I. Ogden y A. H. White, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2625 (1991); J. -C. Bünzli, P. Froidevaux y J. M. Harrowfield, *Inorg. Chem.*, **32**, 3306 (1993).
289. S. W. A. Bligh, N. Choi, E. G. Evagoras, Wan-Sheung Li y M. McPartlin, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 2399 (1994).
290. F. Benetollo, G. Bombieri y L. M. Vallarino, *Polyhedron*, **13**, 573 (1994).
291. J. F. Desreux, *Inorg. Chem.*, **19**, 1319 (1980).
292. M. -R. Spirlet, J. Rebizant, J. F. Desreux y M. -F. Locin, *Inorg. Chem.*, **23**, 359 (1984).
293. S. Aime, A. Barge, F. Benetollo, G. Bombieri, M. Botta y F. Uggeri, *Inorg. Chem.*, **36**, 4287 (1997).
294. C. -P. Wong, R. F. Venteicher y W. de W. Horrocks, *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 7149 (1974); W. de Horrocks y G. E. Hove, *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 4386 (1978)
295. W. Herr, *Angew. Chem.*, **65**, 303 (1953); W. Herr, *Z. Naturforsch., TeilA*, **11**, 1954 (1980); M. G. Guervich y K. N. Solv'ev, *Dokl. Akad. Nauk BSSR*, **5**, 291 (1961); L. P. Shklover y V. E. Plyshchev, *Russ. J. Inorg. Chem. (Engl. Transl.)*, **9**, 991 (1964).

296. K. K. Abid y D. E. Fenton, *Inorg. Chim. Acta*, **82**, 223 (1984).
297. C. A. Chang y M. E. Rowland, *Inorg. Chem.*, **22**, 3866 (1983).
298. F. Benetollo, G. Bombieri, G. Deapoli, M. R. Truter, *Inorg. Chim. Acta*, **245**, 223 (1996).
299. M. Ciampolini, C. Mealli y N. Nardi, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 376 (1980).
300. S. D. Robinson y M. F. Uttley, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1912 (1973)
301. J. D. J. Bakers-Dirks, C. J. Gray, F. A. Hart, M. B. Hursthouse y B. C. Schoop, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 774 (1979)
302. K. K. Abid, D. E. Fenton, *Inorg. Chim. Acta*, **95**, 119 (1984)
303. W. Radecka-Paryzek, *Inorg. Chim. Acta*, **52**, 261 (1981)
304. K. K. Abid, D. E. Fenton, U. Casellato, P. A. Vigato, R. Graziani, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 351 (1984).
305. A. M. Arif, J. D. J. Bakers-Dirks, C. J. Gray, F. A. Hart, M. B. Hursthouse, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1665 (1987).
306. G. Bombieri, F. Benetollo, A. Polo, L. De Cola, F. A. Hart, M. B. Hursthouse, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1665 (1987)
307. K. K. Fonda, D. L. Smailes, L. M. Vallarino, G. Bombieri, F. Benetollo, A. Polo, L. De Cola, *Polyhedron*, **12**, 549 (1993).
308. R. W. Stotz, R. C. Stoufer, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1682 (1970).
309. W. Radecka-Paryzek, *Inorg. Chim. Acta*, **109**, L21 (1985).
310. F. Benetollo, G. Bombieri, K. K. Fonda, A. Polo, D. L. Smailes, L. M. Vallarino, *Inorg. Chem.*, **28**, 3447 (1989).

311. J. de O. Cabral, M. F. Cabral, M. G. B. Drew, F. S. Esho, O. Haas, S. M. Nelson, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1066, (1982).
312. F. Benetollo, G. Bombieri, K. K. Fonda, A. Polo, J. R. Quagliano, L. M. Vallarino, *Inorg. Chem.*, **30**, 1345 (1991).
313. T. Tsubumura, K. Yasaku, T. Sato, M. Morita, *Inorg. Chem.*, **31**, 447 (1992).
314. A. M. Arif, C. J. Gray, F. A. Hart, M. B. Hursthouse, *Inorg. Chem.* **27**, 4154 (1988).
315. D. E. Fenton, U. Casellato, P. A. Vigato, M. Vidalli, *Inorg. Chim. Acta*, **95**, 187 (1984).
316. N. H. Pilkington, R. Robson, *Aust. J. Chem.* **23**, 2225 (1970).
317. P. Lacroix, O. Kahn, F. Theobald, J. Le Roy, C. Wakselman, *Inorg. Chim. Acta*, **142**, 129 (1988); N. A. Bailey, D. E. Fenton, P. B. Roberts, A. M. Walford, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1865 (1987); S. K. Mandal, L. K. Thompson, K. Nag, J. P. Charland, E. Cabe, *J. Inorg. Chem.*, **26**, 1391 (1987); S. L. Lambert, C. L. Spiro, R. R. Gagne, D. N. Hendrickson, *Inorg. Chem.*, **21**, 68 (1982).
318. D. Luneau, J.-M. Savariault, J.-P. Tuchageus, *Inorg. Chem.*, **27**, 3912 (1988); A. S. Borovic, V. Papaefthymiou, L. F. Taylor, O. P. Anderson, L. Que, jun, *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, 6183 (1989); K. D. Karlin, R. W. Cruse, Y. Gultneh, A. Farook, R. Hayes, J. Zubieta, *J. Am. Chem. Soc.* **109**, 2668 (1987); R. M. Buchanan, M. S. Mashuta, K. J. Oberhausen, J. F. Richardson, I. Quiaoying, D. N. Hendrickson, *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, 4497 (1989); M. Suzuki, H. Oshio, A. Ueharu, K. Endo, M. Yanaga, S. Kida, K. Saito, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **61**, 3907 (1988); N. A. Bailey, D. E. Fenton, R. Moody, P. J. Scrimshrie, E. Beloritzky, P. H. Fries, J.-M. Latour, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2817 (1988).

319. P. Guerriero, U. Casellato, S. Tamburini, P. A. Vigato, R. Grazini, *Inorg. Chim. Acta*, **129**, 127 (1987).
320. U. Casellato, D. Fregon, S. Sitran, S. Tamburini, P. A. Vigato, D. E. Fenton, *Inorg. Chim. Acta*, **110**, 181 (1985).
321. J. -C. G. Bünzli, E. Moret, U. Casellato, P. Guerriero, P. A. Vigato, *Inorg. Chim. Acta*, **150**, 133 (1988).
322. S. Tamburini, P. A. Vigato, P. Traldi, *Org. Mass Spectrom.*, **21**, 183 (1986).
323. E. Bullita, P. Guerriero, S. Tamburini, P. A. Vigato, *J. Less-Common Met.*, **153**, 211 (1989).
324. J. L. Sessler, M. J. Johnson, V. Lynch, *J. Org. Chem.*, **52**, 4394 (1987); J. L. Sessler, T. Murai, V. Lynch, M. Cyr, *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 5586 (1988); B. G. Maiya, T. E. Mallouck, G. Hemmi, J. L. Sessler, *Inorg. Chem.*, **29**, 3738 (1990); J. L. Sessler, A. K. Burrell, *Top. Curr. Chem.*, **161**, 177 (1991); J. L. Sessler, T. D. Mody, R. Ramasamy, A. D. Sherry, *New J. Chem.*, **60**, 541 (1992).
325. J. L. Sessler, T. Murai, G. Hemmi, *Inorg. Chem.*, **161**, 177 (1989).
326. I. A. Kahwa, J. Selbin, T. C. Y. Hsieh, R. A. Lane, *Inorg. Chim. Acta*, **118**, 179 (1986).
327. I. A. Kahwa, S. Folkes, D. J. Williams, S. V. Ley, C. A. McPherson, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1531 (1989).
328. P. Guerriero, P.A. Vigato, J. C. G. Bunzli y E. Moret, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 647 (1990).
329. P. Guerriero, P. A. Vigato, J.-C. G. Bünzli, E. Moret, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 647 (1990).

330. K. M. Matthews, A. K. Ishenkumba, *Inorg. Chem.*, **33**, 1382, (1994)
331. R. Ziessel; M. Maestri; L. Prodi; V. Balzani; A. V. Dorselaer, *Inorg. Chem.*, **32**, 1237 (1993).
332. M. B. Ionue, M. Ionue, I. C. Muñoz, M. A. Bruck, *Inorg. Chim. Acta*, **209**, 29 (1993).
333. B. M. Furphy, J. M. Harrowfield, D. L. Kepert, B. W. Skelton, A. H. White, F. R. Wilner, *Inorg. Chem.*, **26**, 4231 (1987).
334. J. M. Harrowfield, M. I. Ogden, A. H. White, *Aust. J. Chem.*, **44**, 1249 (1991).
335. J. M. Harrowfield, M. I. Ogden, A. H. White, *Aust. J. Chem.*, **44**, 1237 (1991).
336. Z. Asfari, J. M. Harrofield, M. I. Ogden, J. Vicens y A. H. White, *Angew. Chem., Int. Edn. Engl.*, **30**, 854 (1991); B. M. Furphy, J. M. Harrofield, D. L. Kepert, B. W. Skelton, A. H. White y f. R. Wilner, *Inorg. Chem.*, **26**, 4231 (1987); B. M. Furphy, J. M. Harrofield, M. I. Odgen, B. W. Skelton, A. H. White y F. R. Wilner, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2217 (1989).
337. D. E. Fenton, S. J. Kitchen, C. M. Spencer, S. Tamburini, P. A. Vigato, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **685** (1988).
338. C. H. Aspinall, J. Black, I. Dodd, M. M. Harding, S. J. Vinkley, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 709 (1993).
339. I. Hemmilä, *Ph. D. Dissertation*, University of Turku, (1986); T. Lovgren, I. Hemmilä, K. Petterson y P. Halonen en "*Alternative Immunoassays*", W. P. Collins, Ed., John Wiley&Sons Ltd. London, cap. 12 (1985).
340. E. Soini y T. Lövgren, *CRC Crit. Rev. Anal. Chem.* **18**, 105 (1987)

-
341. M. F. Tweddle, G. T. Gaughan, J. Hagan, P. W. Wedeking, P. Sibley, L. J. Wilson, D. W. Lee, "Considerations Involving Paramagnetic Coordination Compounds as Useful Contrast Agents", *Nucl. Med. Biol.*, **15**, 31 (1988).
342. D. Fornasiero, J. C. Bellen, R. J. Baker, B. E. Chatterton, en "Paramagnetic Complexes of Mn(II), Fe(III) and Gd(III) as Contrast Agents for Magnetic Resonance Imaging. The Influence of Stability Constants on the Biodistribution of Radioactive Aminopolycarboxylate Complexes" *Invest. Radiol.* **22**, 322 (1987).
343. A. C. Guyton, *Textbook of Medical Physiology*, 6th Edition, 398, W. B. Saunders, Philadelphia, (1981)
344. P. W. Wedeking, M. F. Tweddle, "Comparison of the Biodistribution of ¹⁵³Gd-Labeled [Gd(DPTA)]²⁻, [Gd(DOTA)]⁻ y [Gd(Acetate)]_n of Mice", *Nucl. Med. Biol.*, **15**, 395 (1988).
345. C. A. Morrison y R. P. Leavitt en "Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths", K. A. Gschneidner Jr y L. Eyring (Eds.), North Holland, Amsterdam (1982)
346. C. A. Morrison y R. P. Leavitt en "Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths", op. Cit., vol. 5, cap. 46 (1981); J.-C. G. Bünli y B. Klein, G.-O. Pradervand, y P. Porcher, *Inorg. Chem.* **22**, 3763 (1985)
347. N. Bloembergen, *J. Luminisc.* **31/32**, 23 (1984)
348. R. Reisfel y C. K. Jørgensen "Lasers and Excited States of Rare Earths", Springer Verlag, Berlin (1977).
349. M. J. Weber en "Topics in Applied Physics", W. M. Yen y P. M. Selzer (Eds.), Springer Verlag, vol. 49, cap. 6, Berlin (1981); M. J. Weber, *Ceramic Bull.* **64**, 1439 (1985).
-

350. M. D. Marcantonatos, M. Deschaux y J.-J. Vuilleumier, *Chem. Phys. Letters*, **82**, 36, (1981)
351. J. F. Tanguay y S. L. Suib, *Catal. Rev. Sci. Eng.* **19**, 1 (1987).
352. B. W. Mattheus y L. H. Weaver, *Biochemistry*, **13**, 1719 (1974); J. M. Buccigross y D. J. Nelson, *J. Less-Common Met.*, **126**, 343 (1986)
353. J. C. Wright en “*Modern Fluorescence Spectroscopy*”, E. L. Wehry, Ed., Plenum Press, cap. 3 New York (1983).
354. F. J. Gustafson y J. C. Wright, *Anal. Chem.*, **49**, 1680, (1977)
355. L. Fabrizzi, A. Poggi, *Chem. Soc. Rev.*, 197 (1995).
356. R. A. Schmitt, “*A study of Pollutant flow in the Willamette river and its tributaries using The rare earth spiking method*” Oregon State Environmental Health Science Centre, project n° 9, (1968).
357. D. L. McCown, *Water Res.*, **13**, 1065 (1979).
358. P. Moore, N. W. Alcock, R. G. Kingsto y C. Pierpoint, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1941 (1984).
359. D. Jerchel y H. E. Heck, *Justus Liebigs Ann. Chem.*, **613**, 180 (1958).
360. S. Taniguchi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **57**, 2683 (1984).
361. D. F. Grant y E. J. Gabe, *J. Appl. Crystallogr.*, **11**, 114 (1978). M. S. Lehman y F. K. Larsen, *Acta Crystallogr., Sect A*, **30**, 580 (1974).
362. P. T. Beurskens, G. Admiraal, G. Beurskens, W. P. Bosman, S. García-Granda, R. O. Gould, J. M. M. Smits y C. Smykalla, *DIRDIF user's guide*, Technical report, Crystallography Laboratory, University of Nijmegen, (1992).
363. G. M. Sheldrick, SHELXL 93, en *Crystallographic Computing 6*, eds. H. D.

- Flack, P. Parkanyi y K- Simon, Oxford University Press, (1993).
- 364.** S. Parkin, B. Moezzi y H. Hope, *J. Apl. Crystallogr.*, **28**, 53 (1995).
- 365.** A. L. Spek, The EUCLID package, en "*Computational Crystallography*", de D. Sayre, Oxford, Clarendon Press, pag. 528 (1982).
- 366.** "*International Tables for X-Ray Crystallography*", Kynoch Press, Birmingham (present distributor, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht), **vol. 4** (1974)
- 367.** M. Nardelli, *Comput. Chem.*, **7**, 95 (1983).
- 368.** G. M. Sheldrick, SHELXL93, *Sistema integrado para resolución y refinado de estructuras cristalinas a partir de datos de difracción de rayos X*, Universidad de Gottigen, Alemania (1993).
- 369.** N. L. Allinger, *J. Am. Chem. Soc.*, 8127 (1977).
- 370.** Molecular Modeling Software, Serena Software version Windows 6.0.
- 371.** M. G. B. Drew, O. W. Howarth, G. G. Morgan y J. Nelson, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 3149 (1994).
- 372.** P. Chakraborty y S. K. Chandra, *Polyhedron*, **13**, 683 (1994).
- 373.** W. J. Geary, *Coord. Chem. Rev.*, **7**, 81 (1971).
- 374.** A. R. Al-Karaghoulí and J. S. Wood, *Chem. Commun.*, 135 (1970).
- 375.** I. A. Kahwa, J. Selbin, T.C.Y. Hasieh y R. A. Lane, *Inorg. Chim. Acta*, **118**, 179 (1986).
- 376.** F. Benetollo, G. Bombieri, K. Konda, A. Rolo, J. R. Quagliano y L. M. Vallarino, *Inorg. Chem.*, **30**, 1345 (1991).
- 377.** D. G. Hendricker y R. J. Foster, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **34**, 1949 (1972).

378. J. C. G. Bünzli y D. Wessner, *Coord. Chem. Rev.*, **60**, 191-253 (1984).
379. K. Nakamoto “*Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*” 5ªEd, John Wiley & Sons, New York (1997)
380. K. Zhou, S. Gou, Z. Wang y Z. Yuang, *Polyhedron*, **14**, 3505 (1995).
381. P. Guerriero, U. Casellato, S. Tamburini, P.A. Vigato y R. Graziani, *Inorg. Chim. Acta*, **129**, 127 (1987).
382. J. H. Forsberg y T. Moeller, *Gmelin Handbook Anorg. Chem.*, Parte D1, Springer-Verlag, Berlin (1980).
383. N. S. Gill, R. H. Nuttall, D. E. Scaife y D. W. A. Sharp, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **18**, 79 (1961)
384. A. J. Hathaway y D. E. Underhill, *J. Chem Soc.*, 3091 (1961). S. F. Pavkovic y D. W. Meek, *Inorg. Chem.*, **4**, 1091 (1965).
385. M. R. Rosenthal, *J. Chem. Educ.*, **50**, 331 (1973).
386. P. P. K. Claire, C. J. Jones, K. W. Chiu, J. R. Thornback y M. McPartlin, *Polyhedron* **11**, 499 (1992).
387. J. R. van den Hende, P. B. Hitchcock y M. F. Lappert, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1413 (1994).