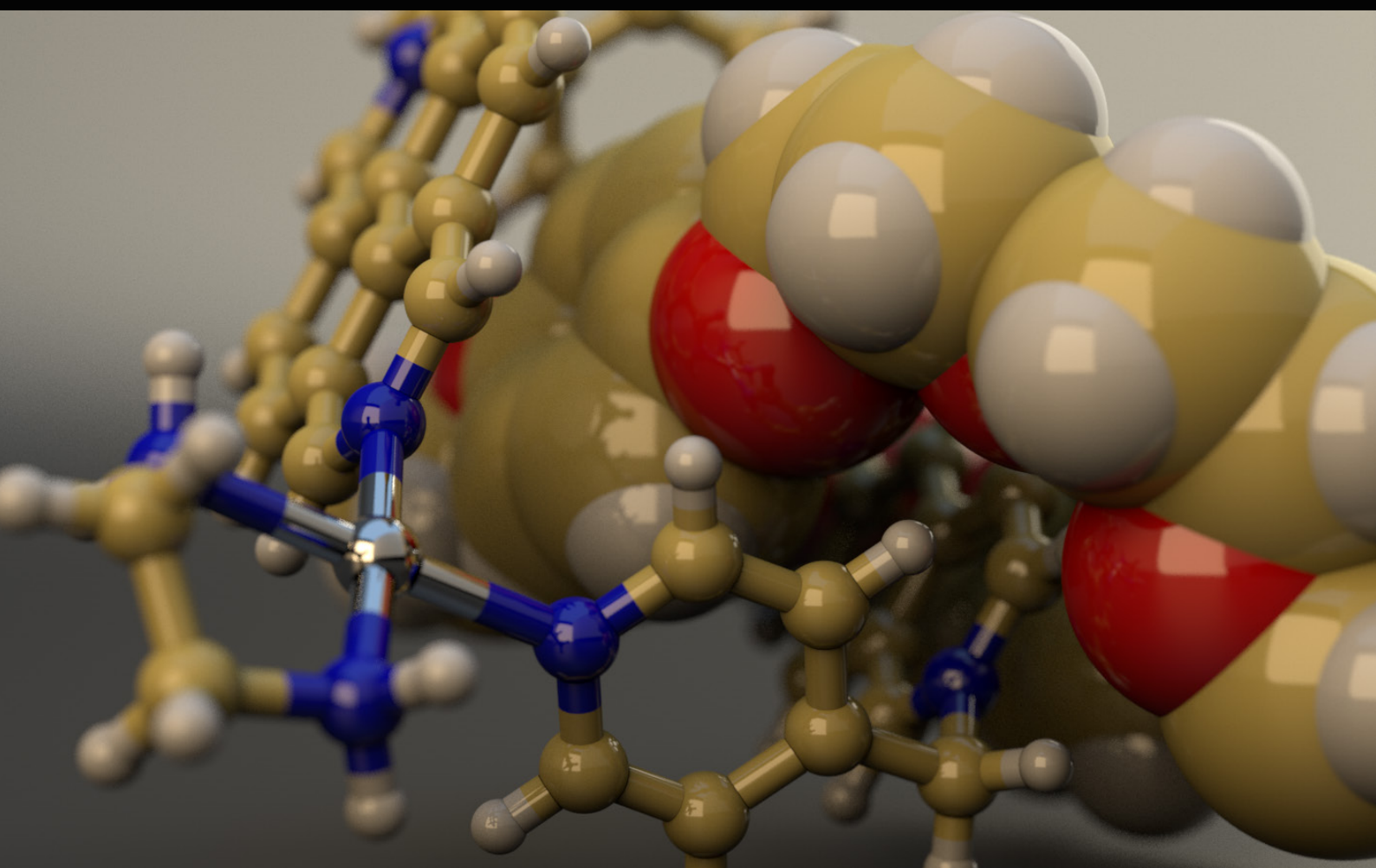


# APÉNDICES

## Receptores metalocíclicos de Pd(II) y Pt(II) en medio acuoso. Aplicaciones en química receptor-sustrato y catálisis



Eva María López Vidal  
A Coruña 2016



UNIVERSIDADE DA CORUÑA



CICA  
CENTRO DE INVESTIGACIÓNS  
CIENTÍFICAS AVANZADAS

Receptores metalocíclicos de Pd(II) y Pt(II)  
en medio acuoso. Aplicaciones en química  
receptor-sustrato y catálisis.

## APÉNDICES

Autora: Eva María López Vidal

---

Tesis doctoral UDC / 2016

Directores: José María Quintela López

Carlos Peinador Veira

Marcos Daniel García Romero

Programa de doutoramento en Química Ambiental e Fundamental



UNIVERSIDADE DA CORUÑA



---

## Índice

<b>APÉNDICE I: Espectros de RMN .....</b>	<b>1</b>
Ligando <b>47</b> ·2PF <sub>6</sub> .....	3
Ligando <b>47</b> ·2NO <sub>3</sub> .....	6
Ligando <b>49</b> ·PF <sub>6</sub> .....	9
Ligando <b>49</b> ·NO <sub>3</sub> .....	12
Metalociclo <b>50a</b> ·8NO <sub>3</sub> .....	15
Metalociclo <b>50a</b> ·8PF <sub>6</sub> .....	18
Metalociclo <b>51a</b> ·8NO <sub>3</sub> .....	21
Metalociclo <b>51a</b> ·8PF <sub>6</sub> .....	24
Metalociclo <b>52a</b> ·6NO <sub>3</sub> .....	27
Metalociclo <b>52a</b> ·6PF <sub>6</sub> .....	30
Caja <b>13b</b> ·12NO <sub>3</sub> .....	33
Mezcla formada por el cuadrado <b>54b</b> ·8NO <sub>3</sub> y el triángulo <b>55b</b> ·6NO <sub>3</sub> .....	34
Metalociclo <b>50b</b> ·8NO <sub>3</sub> .....	35
Metalociclo <b>50b</b> ·8PF <sub>6</sub> .....	38
Metalociclo <b>51b</b> ·8NO <sub>3</sub> .....	41
Metalociclo <b>51b</b> ·8PF <sub>6</sub> .....	44
Metalociclo <b>52b</b> ·6NO <sub>3</sub> .....	47
Metalociclo <b>52b</b> ·6PF <sub>6</sub> .....	50
Sustrato <b>60</b> .....	53
Complejo de inclusión <b>40</b> ⊂ <b>52a</b> ·6NO <sub>3</sub> .....	56
Complejo de inclusión <b>58</b> ⊂ <b>52a</b> ·6NO <sub>3</sub> .....	59
Complejo de inclusión <b>56</b> ⊂ <b>52a</b> ·6NO <sub>3</sub> .....	62
Complejo de inclusión <b>41</b> ⊂ <b>52a</b> ·6NO <sub>3</sub> .....	65
Complejo de inclusión <b>59</b> ⊂ <b>52a</b> ·6NO <sub>3</sub> .....	68
Complejo de inclusión <b>57</b> ⊂ <b>52a</b> ·6NO <sub>3</sub> .....	71
Complejo de inclusión <b>60</b> ⊂ <b>52a</b> ·6NO <sub>3</sub> .....	74
Catenano <b>52a(42)</b> ·6NO <sub>3</sub> .....	77
Catenano <b>52a(44)</b> ·6NO <sub>3</sub> .....	80
Sustrato <b>64</b> .....	83



---

Sustrato <b>61</b> ·2PF <sub>6</sub> .....	86
Sustrato <b>61</b> ·2NO <sub>3</sub> .....	89
Sustrato <b>62</b> ·2PF <sub>6</sub> .....	92
Sustrato <b>62</b> ·2NO <sub>3</sub> .....	95
Sustrato <b>63</b> ·4NO <sub>3</sub> .....	98
Rotaxano <b>61C52b</b> ·8NO <sub>3</sub> .....	101
Pseudorotaxano <b>62C52b</b> ·8NO <sub>3</sub> .....	104
Rotaxano <b>63C52b</b> ·10NO <sub>3</sub> .....	107
Metalociclofano <b>66a</b> ·4NO <sub>3</sub> .....	110
Metalociclofano <b>66b</b> ·4NO <sub>3</sub> .....	113
Autoensamblaje “ <i>one pot</i> ” del catenano homonuclear de Pd(II) <b>65a</b> ·10NO <sub>3</sub> .....	116
Autoensamblaje “ <i>one pot</i> ” del catenano homonuclear de Pt(II) <b>65b</b> ·10NO <sub>3</sub> .....	117
Autoensamblaje “ <i>magic ring</i> ” del catenano homonuclear de Pd(II) <b>65a</b> ·10NO <sub>3</sub> .....	118
Autoensamblaje “ <i>magic ring</i> ” del catenano homonuclear de Pt(II) <b>65b</b> ·10NO <sub>3</sub> .....	119
Autoensamblaje multietapa del catenano homonuclear de Pt(II) <b>65b</b> ·10NO <sub>3</sub> .....	120
Autoensamblaje multietapa del catenano heteronuclear de Pd(II) y Pt(II) <b>65c</b> ·10NO <sub>3</sub> .....	123
Complejo de inclusión <b>72C39b</b> ·6NO <sub>3</sub> .....	124
Referencias de las cinéticas de reacción entre <b>70b</b> y NaN <sub>3</sub> con <b>39b</b> ·6NO <sub>3</sub> .....	127
Referencias de las cinéticas de reacción entre <b>70b</b> y NaN <sub>3</sub> con <b>35</b> ·NO <sub>3</sub> .....	127
Referencias de las cinéticas de reacción entre <b>72</b> y NaN <sub>3</sub> con <b>39b</b> ·6NO <sub>3</sub> .....	128
Referencias de las cinéticas de reacción entre <b>72</b> y NaN <sub>3</sub> con <b>35</b> ·NO <sub>3</sub> .....	128
Referencias de las cinéticas de reacción entre <b>70b</b> y NaN <sub>3</sub> con <b>PYRC39b</b> ·6NO <sub>3</sub> .....	129
<b>APÉNDICE II: Rayos-X</b> .....	<b>131</b>
<b>II.1 Datos cristalográficos y del refinado de la estructura de 50b</b> ·8PF <sub>6</sub> .....	<b>133</b>
<b>II.2 Datos cristalográficos y del refinado de la estructura de 41C52a</b> ·6NO <sub>3</sub> .....	<b>135</b>
<b>II.3 Datos cristalográficos y del refinado de la estructura de 52a(42)</b> ·6NO <sub>3</sub> .....	<b>137</b>
<b>II.4 Referencias</b> .....	<b>138</b>
<b>APÉNDICE III: Determinación de constantes de asociación</b> .....	<b>139</b>
<b>III.1 Determinación de constantes de asociación mediante espectroscopía UV-Vis.</b> .....	<b>141</b>

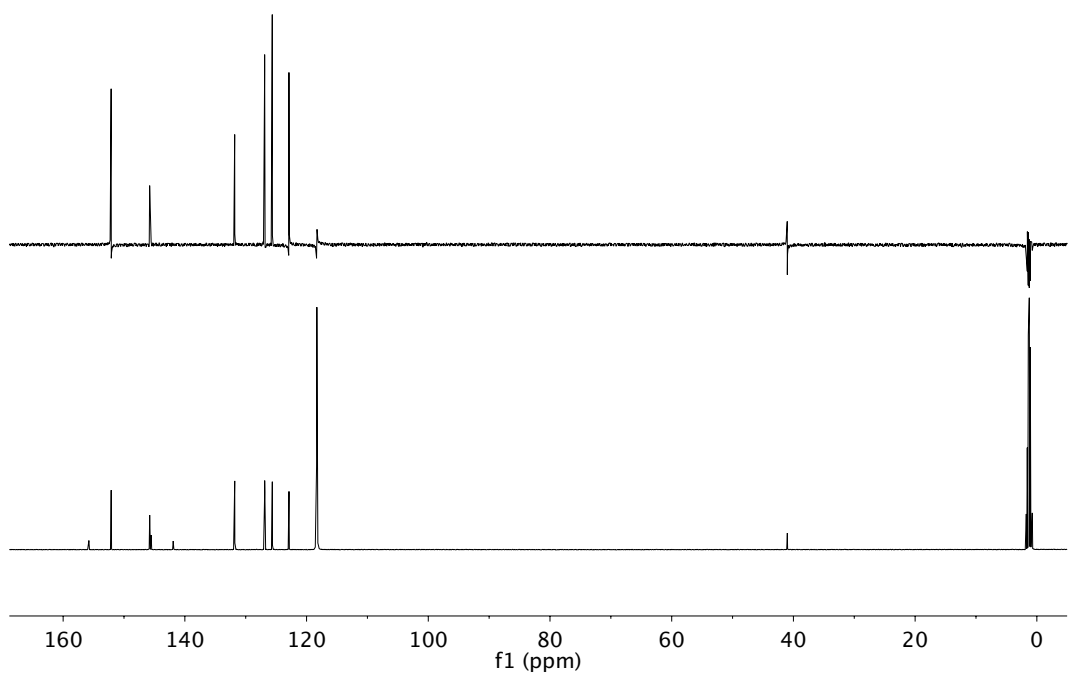
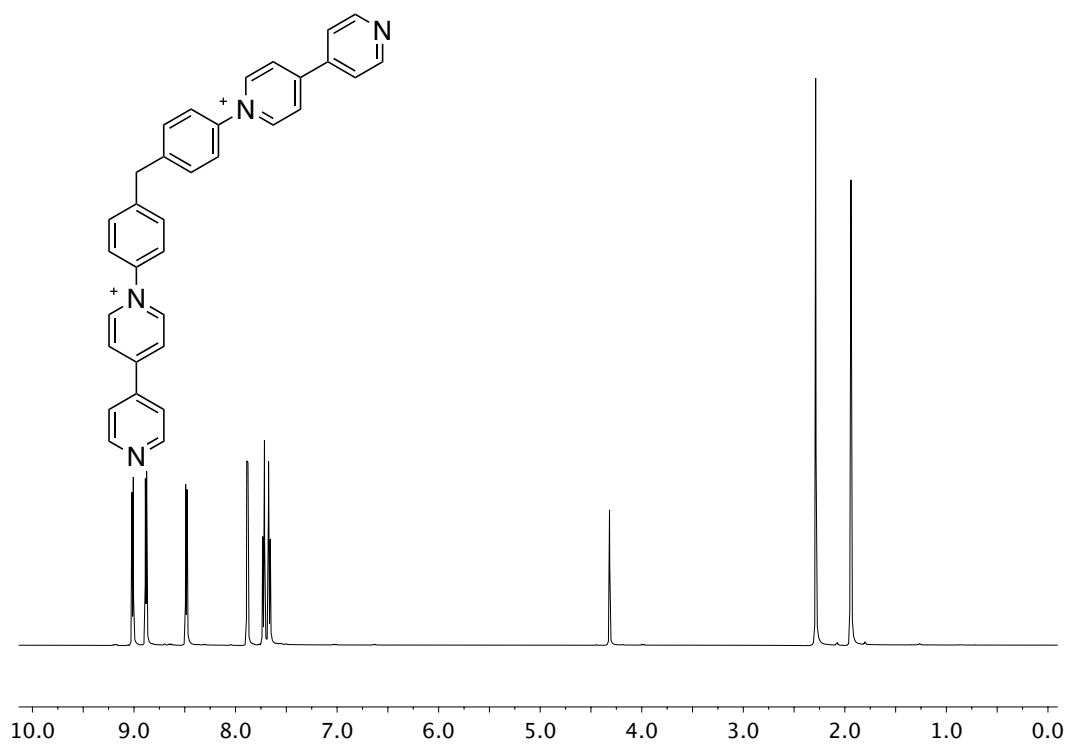
---

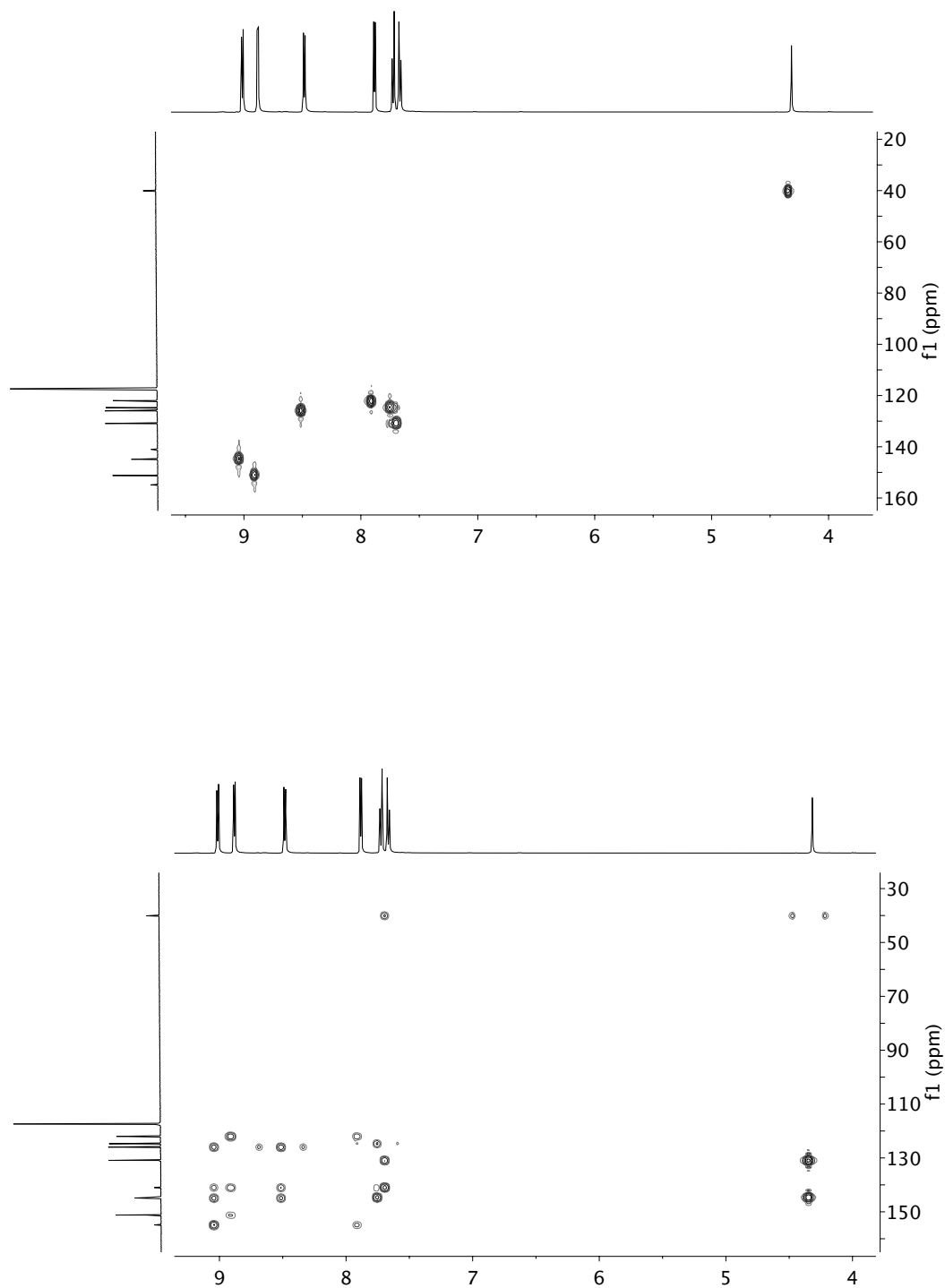
III.1.1 La isoterma de asociación.....	141
<b>III.2 Valoraciones .....</b>	<b>142</b>
III.2.1 Determinación de la constante de asociación ( $K_a$ ) entre <b>52a</b> ·6NO <sub>3</sub> y <b>58</b> . .....	143
III.2.2 Determinación de la constante de asociación ( $K_a$ ) entre <b>52a</b> ·6NO <sub>3</sub> y <b>59</b> . .....	145
III.2.3 Determinación de la constante de asociación ( $K_a$ ) entre <b>52a</b> ·6NO <sub>3</sub> y <b>60</b> . .....	147
<b>III.3 Referencias.....</b>	<b>148</b>
<b>APÉNDICE IV: Métodos computacionales .....</b>	<b>149</b>
<b>IV.1 Métodos computacionales empleados .....</b>	<b>151</b>
<b>IV.2 Estructura optimizada .....</b>	<b>151</b>
<b>IV.3 Referencias .....</b>	<b>153</b>



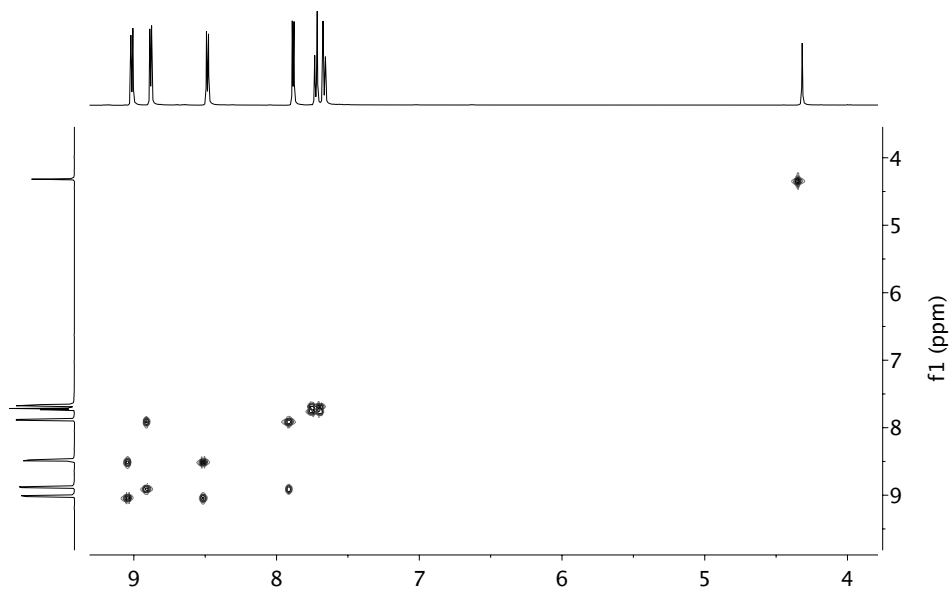
## **APÉNDICE I: Espectros de RMN**



*Ligando 47·2PF<sub>6</sub>*Espectros de RMN de <sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C (CD<sub>3</sub>CN, 500 y 125 MHz, respectivamente, 25 °C) de 47·2PF<sub>6</sub>.

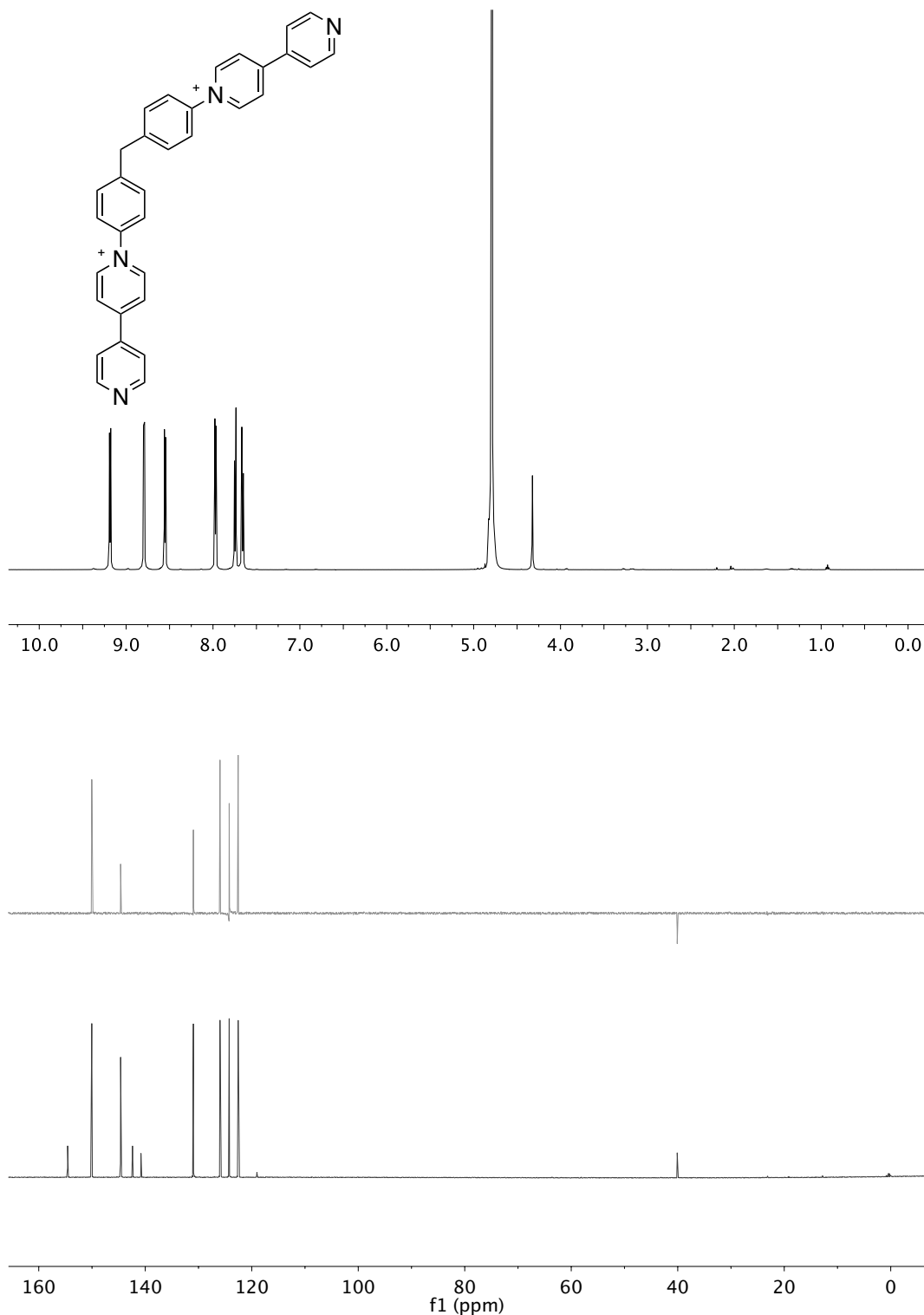


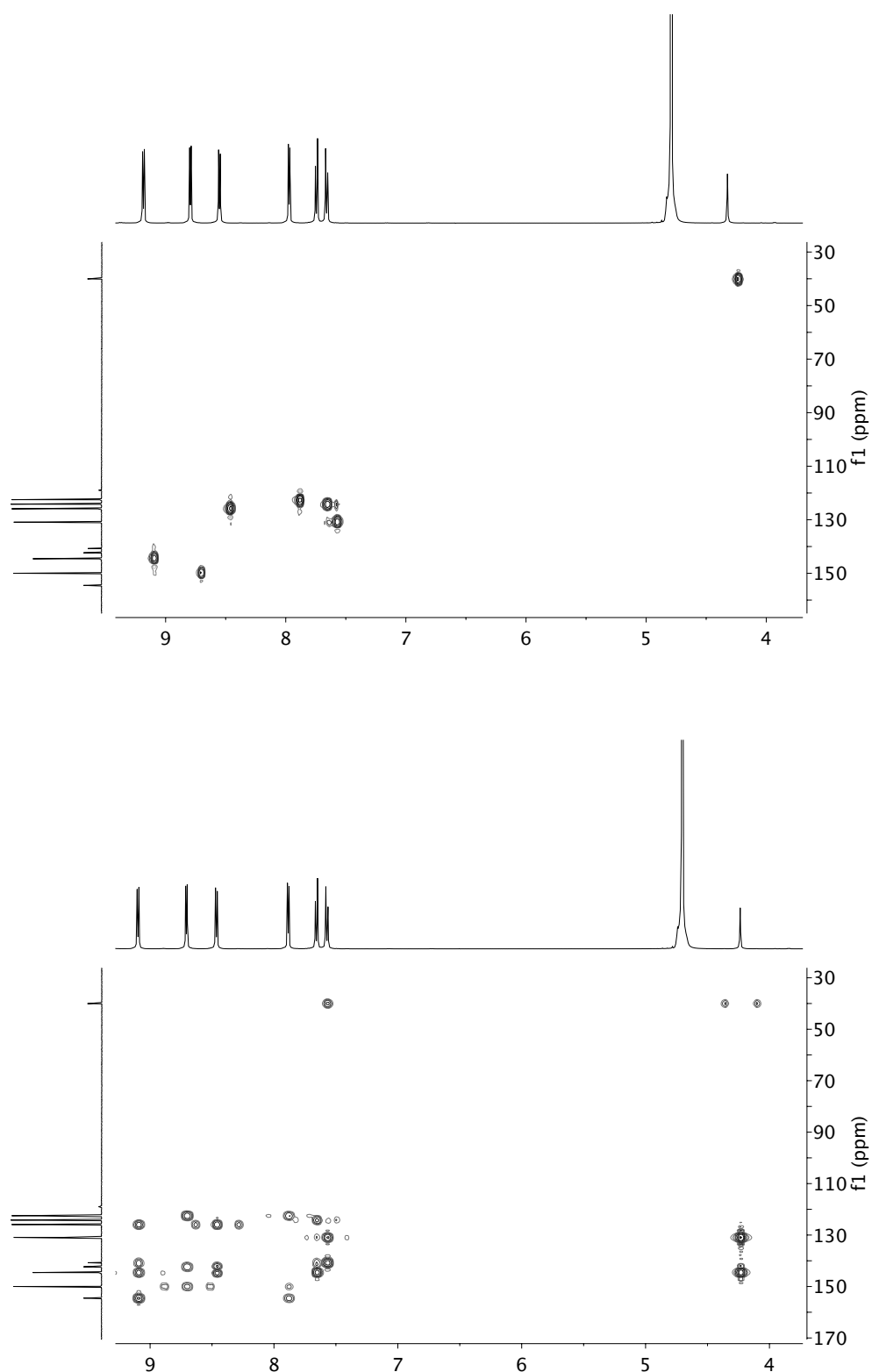
Espectros HSQC (arriba) y HMBC (abajo) (CD<sub>3</sub>CN, 500 y 125 MHz para <sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C, 25 °C) de **47·2PF<sub>6</sub>**.



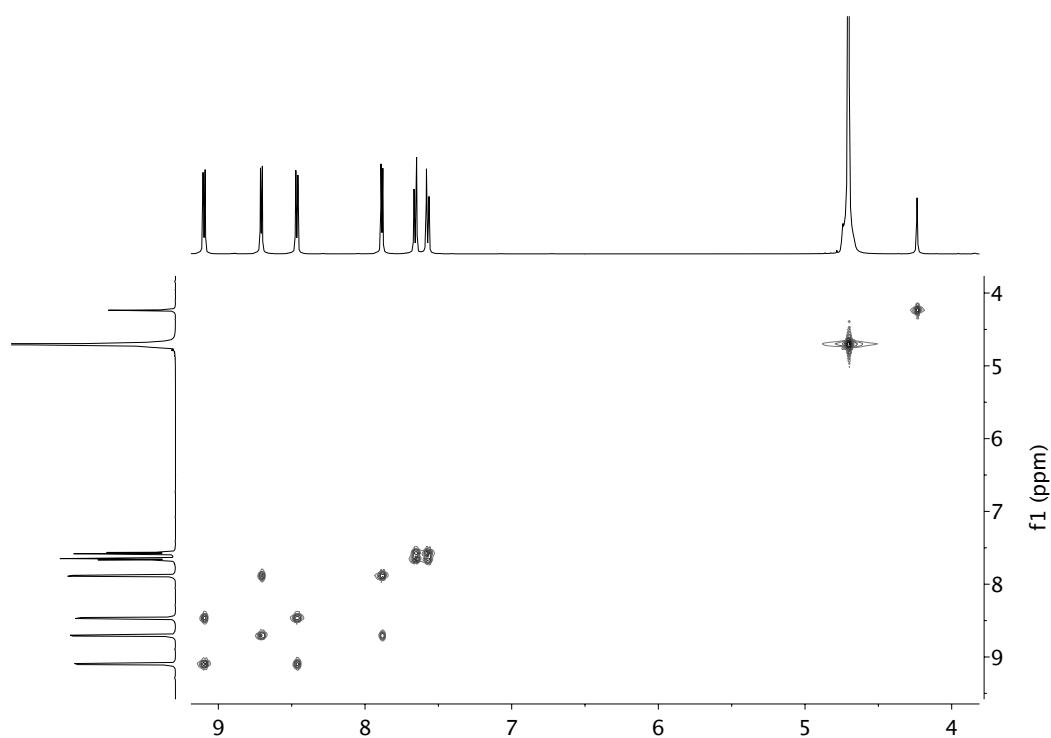
Espectro COSY (CD<sub>3</sub>CN, 500 MHz, 25 °C) de 47·2PF<sub>6</sub>.



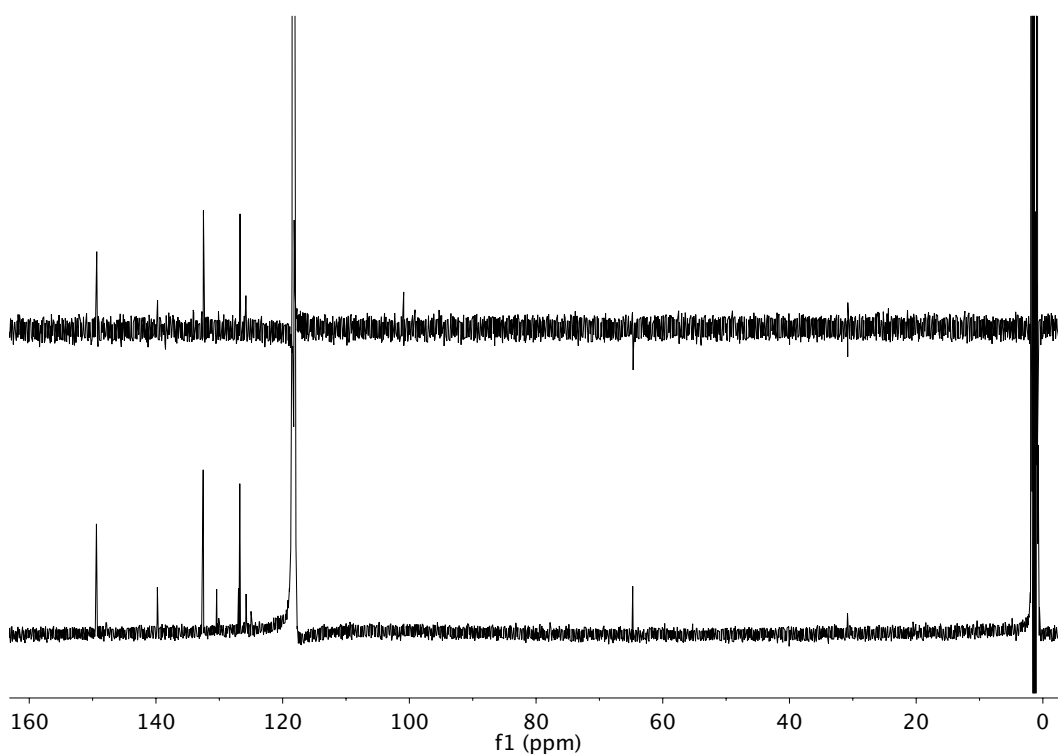
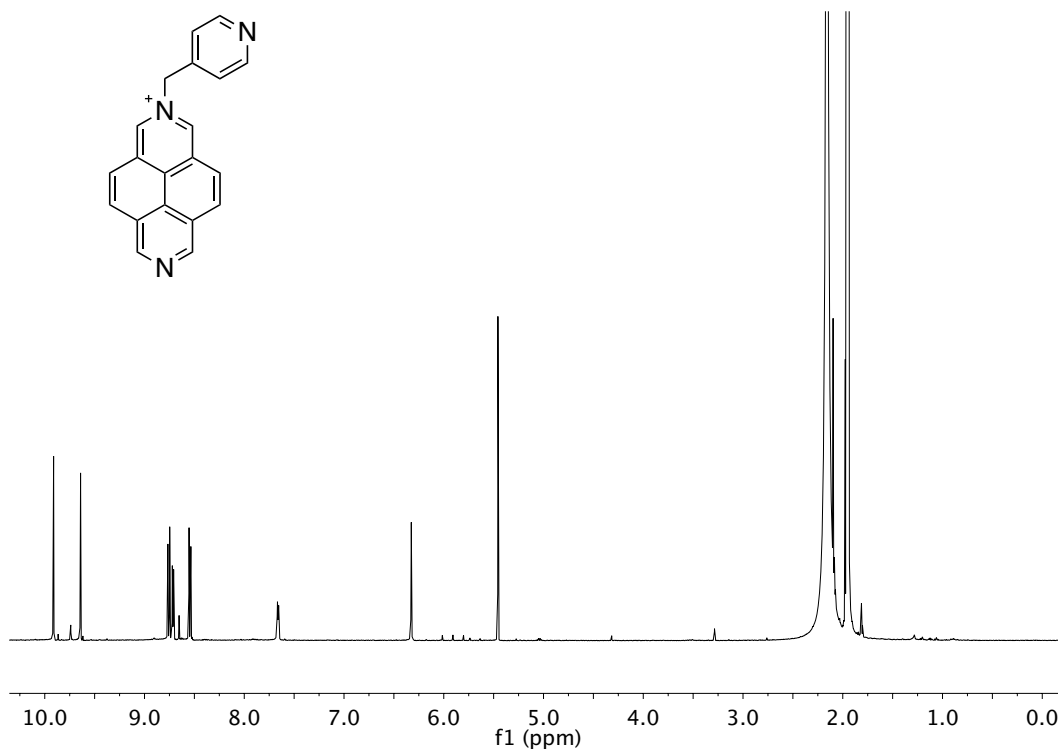
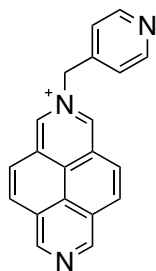
*Ligando 47·2NO<sub>3</sub>*Espectros de RMN de <sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C (D<sub>2</sub>O, 500 y 125 MHz, respectivamente, 25 °C) de *47·2NO<sub>3</sub>*.

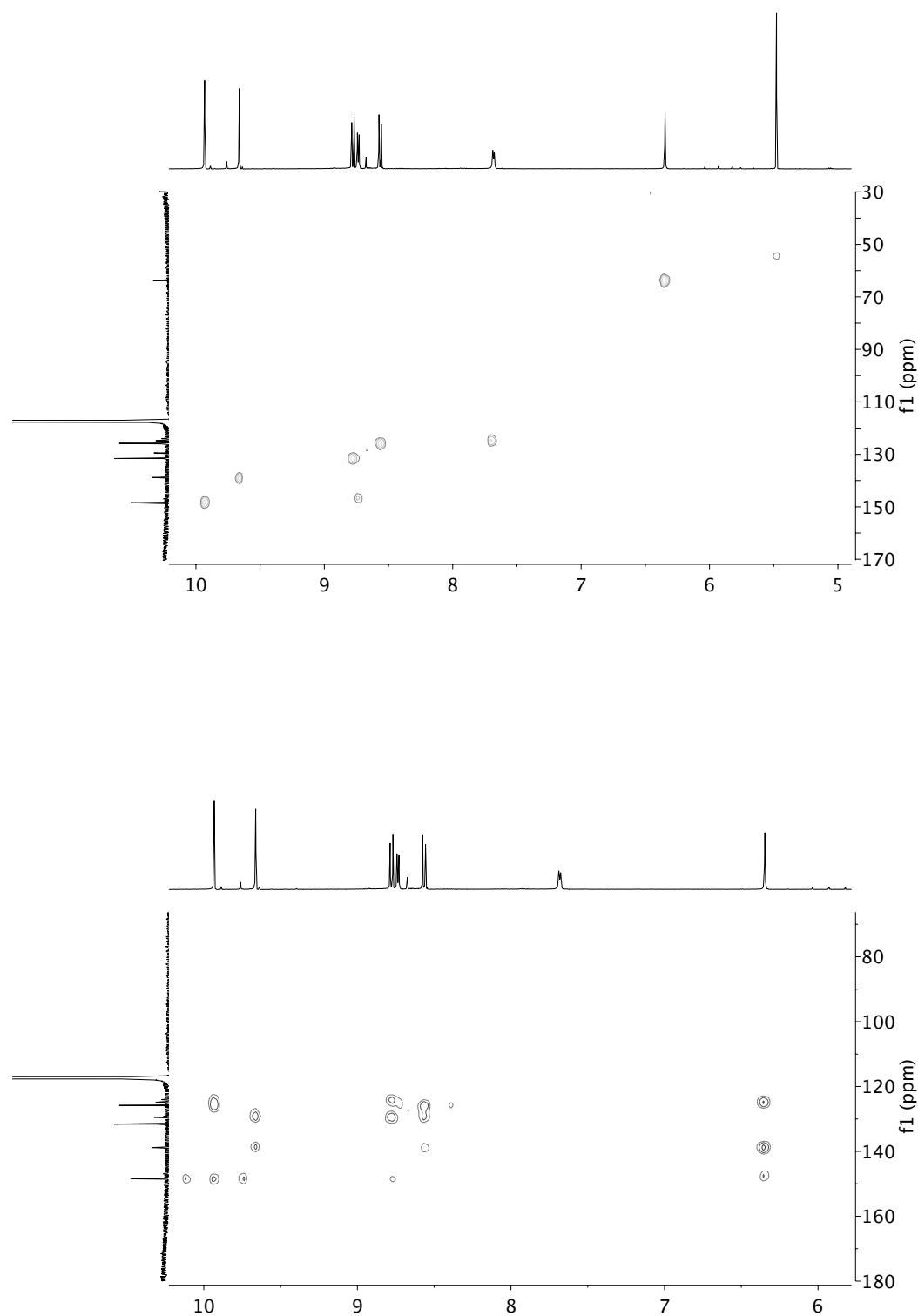


Espectros HSQC (arriba) y HMBC (abajo) ( $D_2O$ , 500 y 125 MHz para  $^1H$  y  $^{13}C$ , 25 °C) de  $47 \cdot 2NO_3$ .

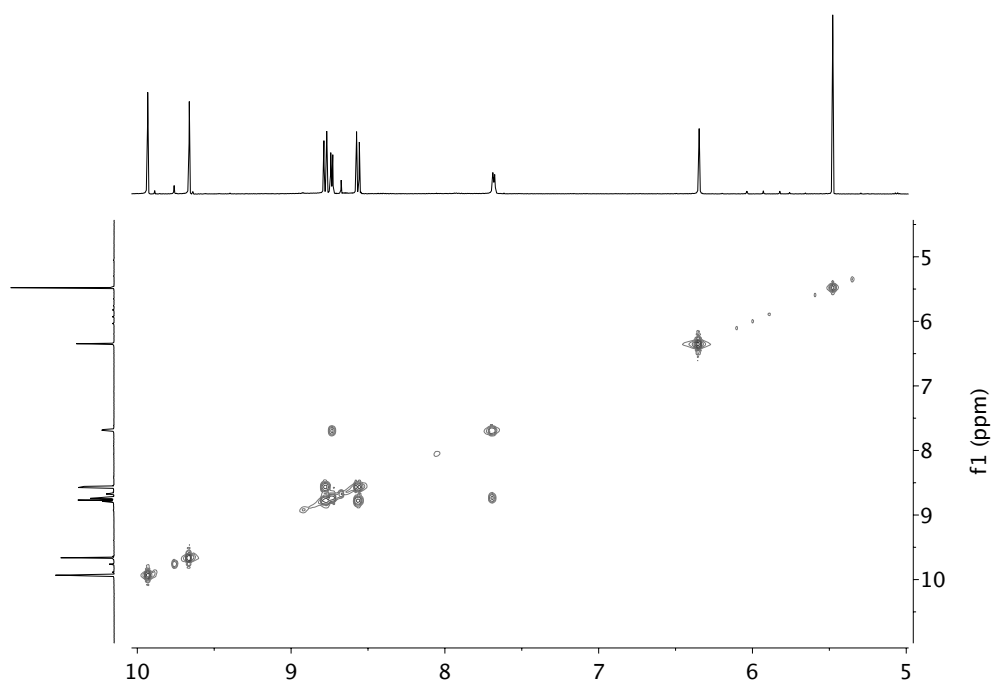


Espectro COSY (D<sub>2</sub>O, 500 MHz, 25 °C) de **47**·2NO<sub>3</sub>.

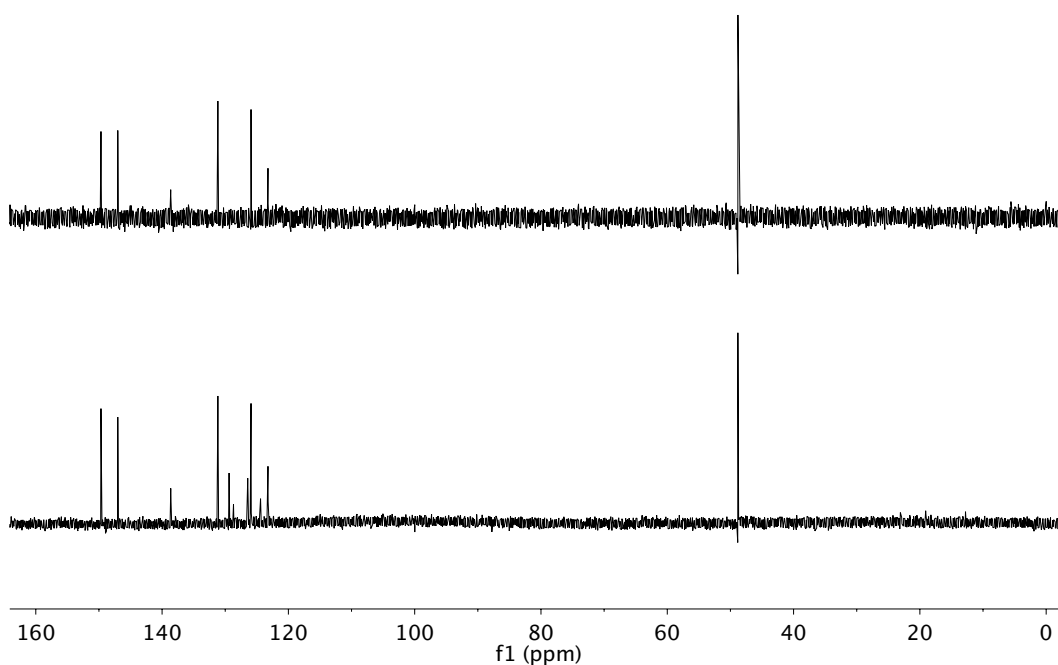
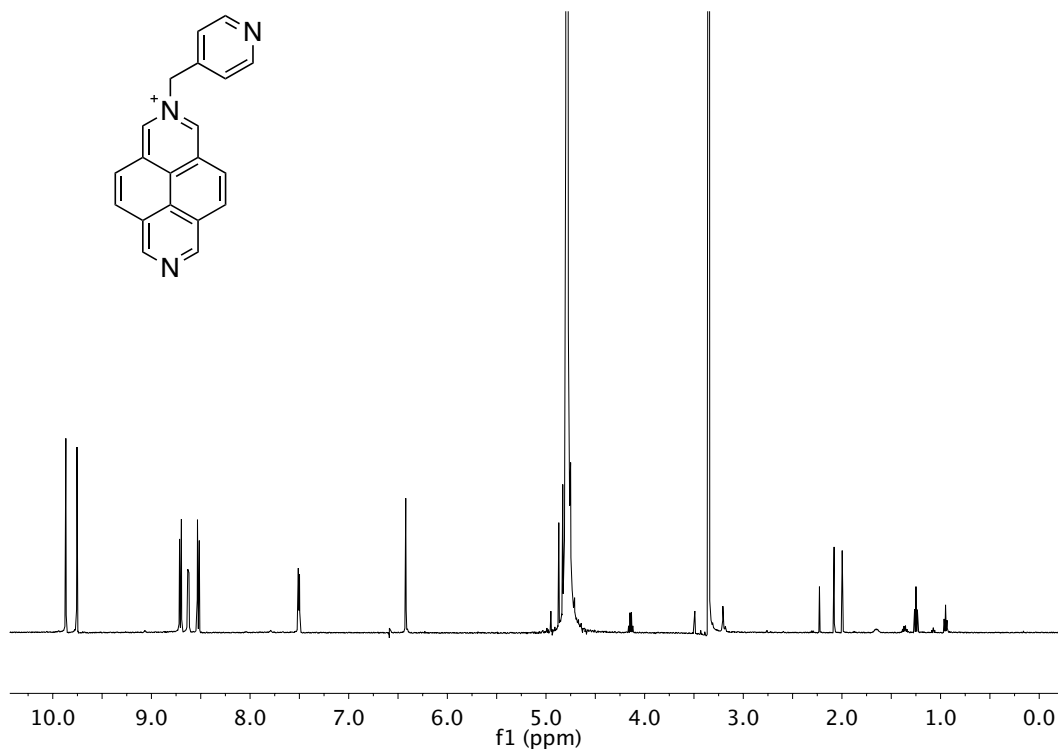
*Ligando 49·PF<sub>6</sub>*Espectros de RMN de <sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C (CD<sub>3</sub>CN, 500 y 125 MHz, respectivamente, 25 °C) de 49·PF<sub>6</sub>.

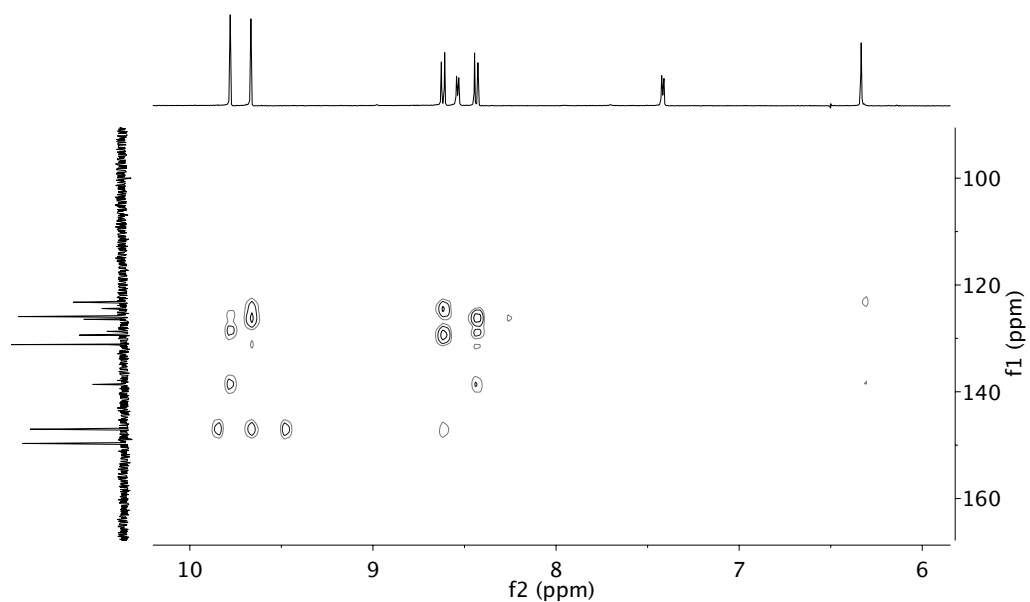
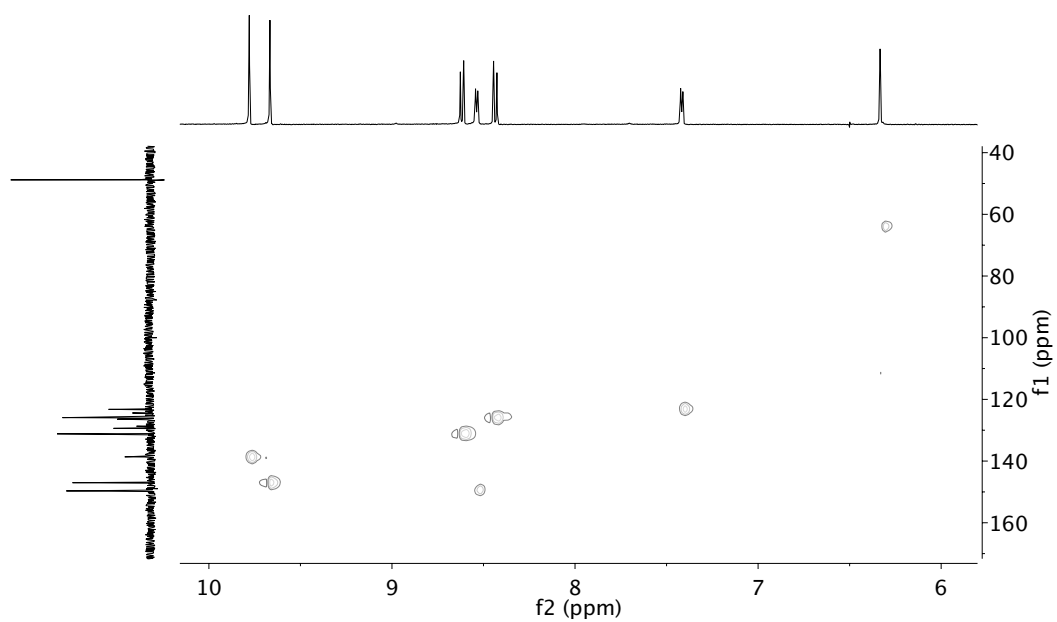


Espectros HSQC (arriba) y HMBC (abajo) (CD<sub>3</sub>CN, 500 y 125 MHz para <sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C, 25 °C) de **49**·PF<sub>6</sub>.



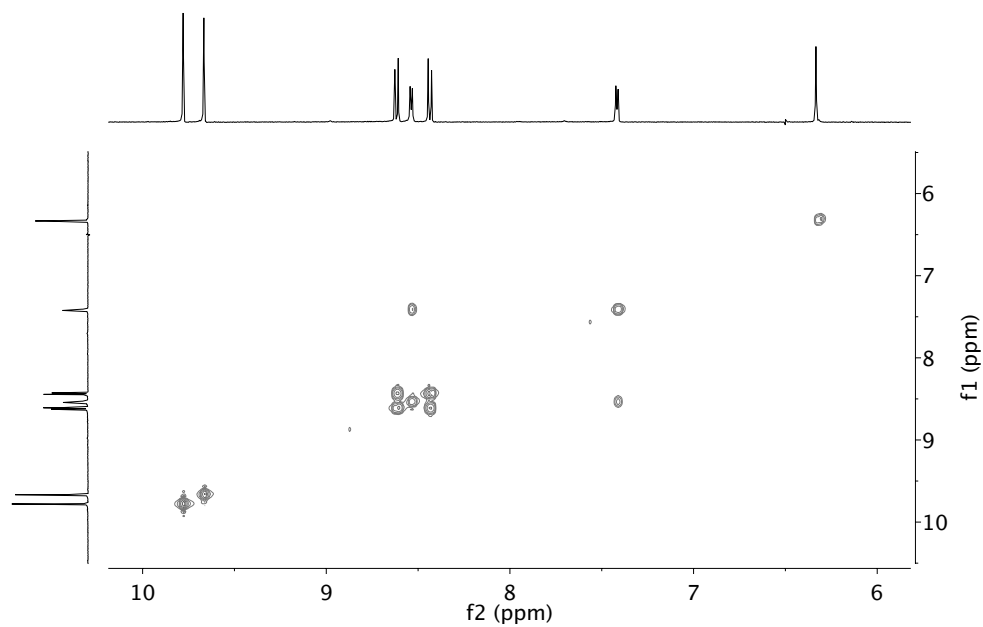
Espectro COSY ( $\text{CD}_3\text{CN}$ , 500 MHz, 25 °C) de **49**· $\text{PF}_6$ .

*Ligando 49·NO<sub>3</sub>*Espectros de RMN de <sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C (D<sub>2</sub>O, 500 y 125 MHz, respectivamente, 25 °C) de 49·NO<sub>3</sub>.

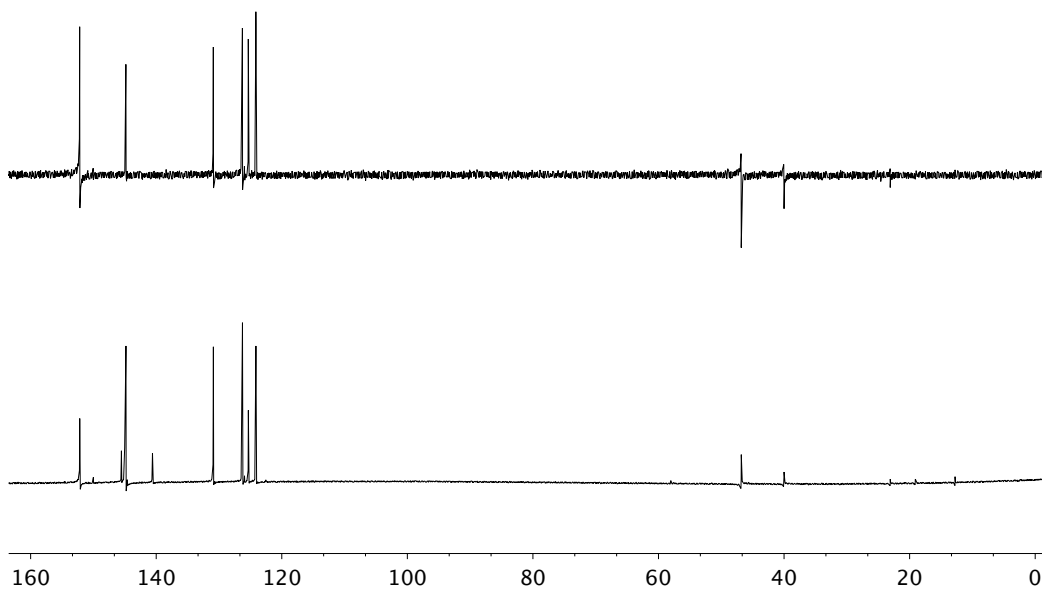
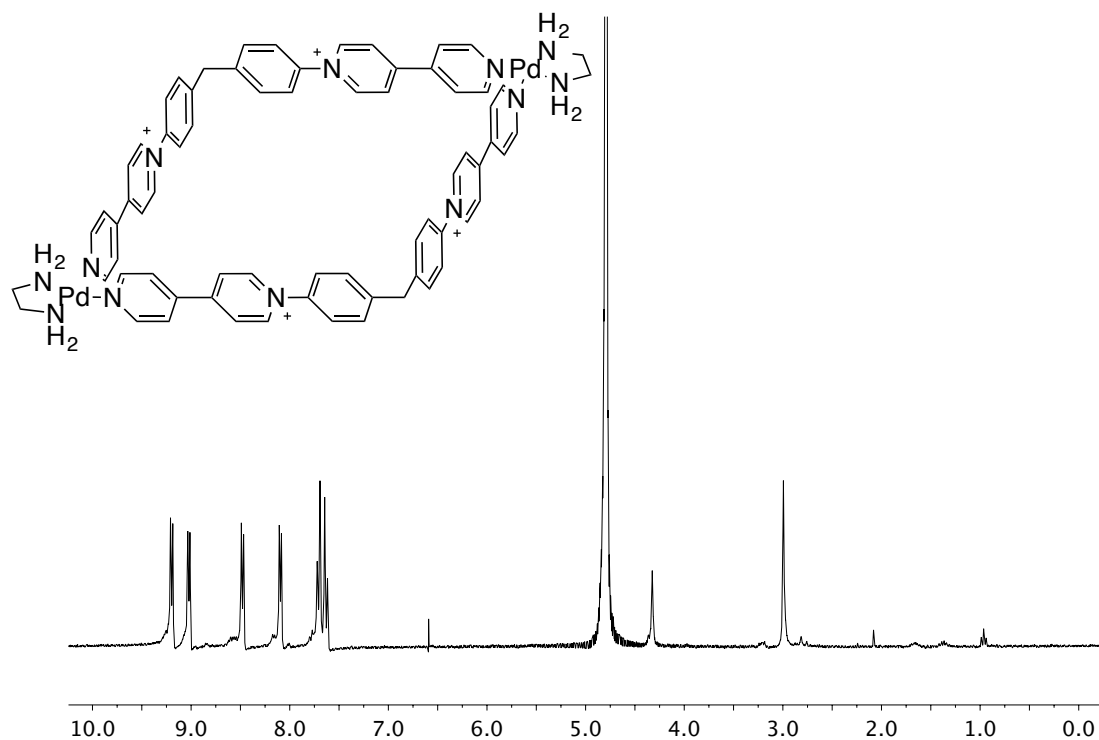


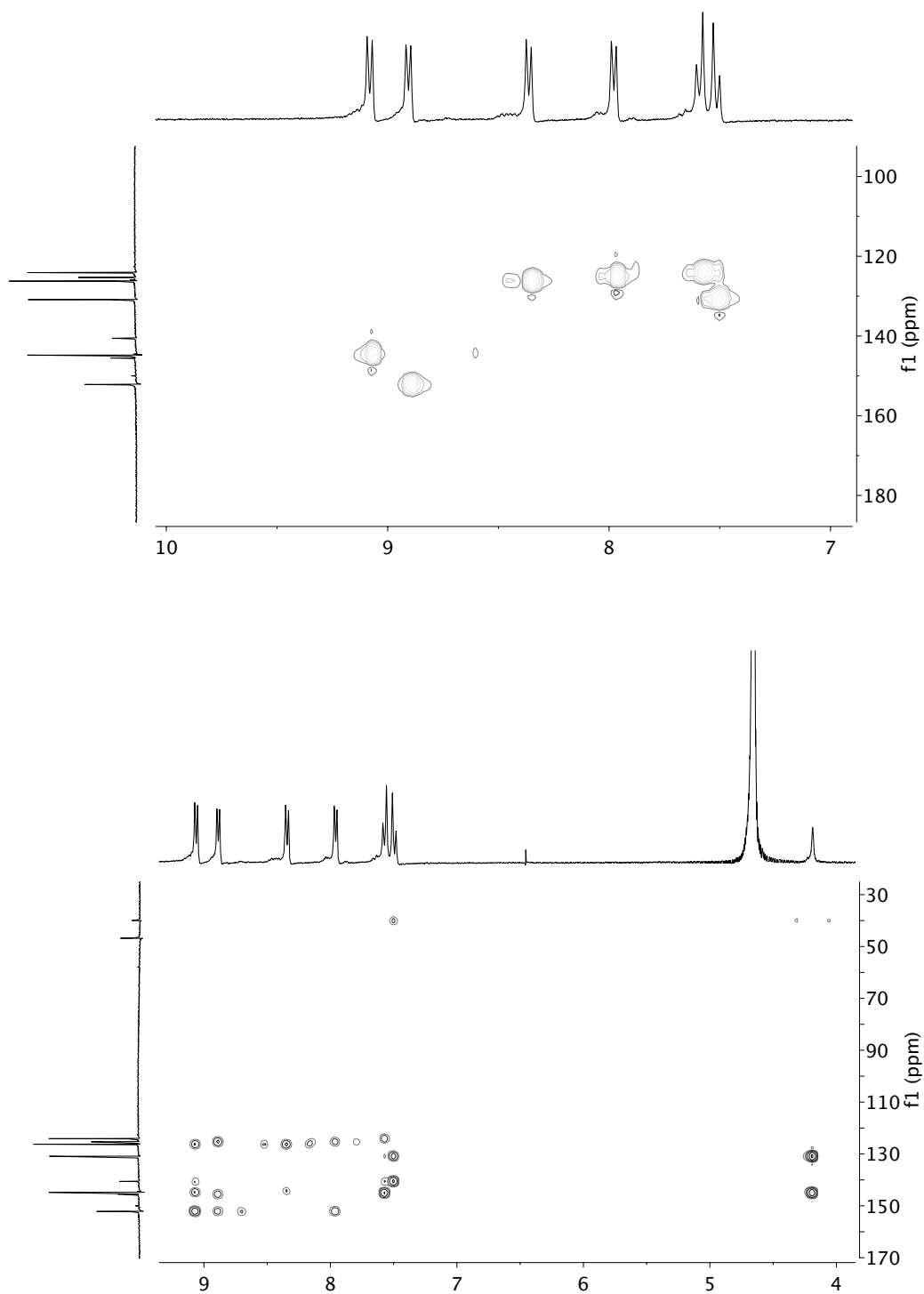
Espectros HSQC (arriba) y HMBC (abajo) ( $\text{D}_2\text{O}$ , 500 y 125 MHz para  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$ , 25 °C) de  $49\cdot\text{NO}_3$ .



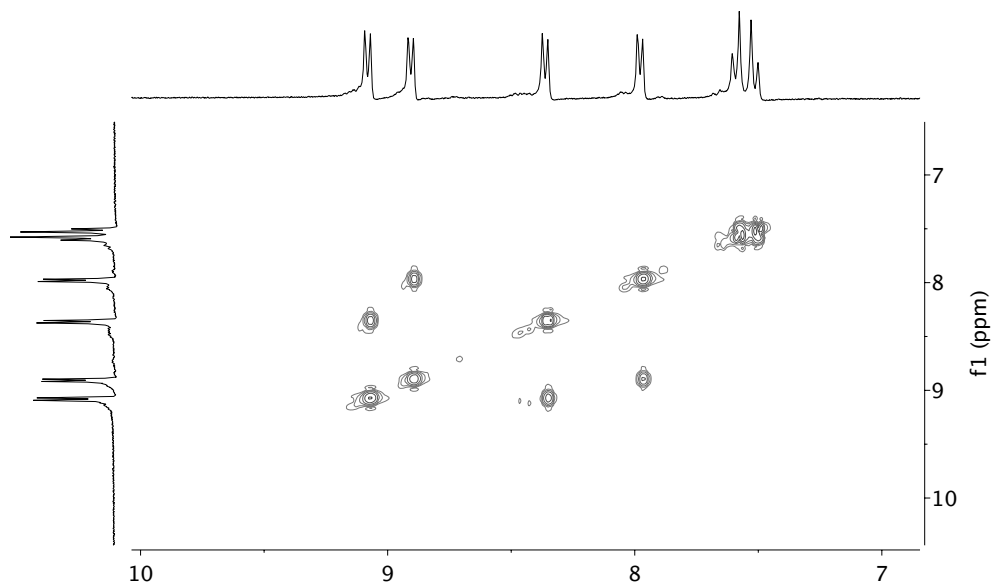


Espectro COSY ( $D_2O$ , 500 MHz, 25 °C) de  $49 \cdot NO_3$ .

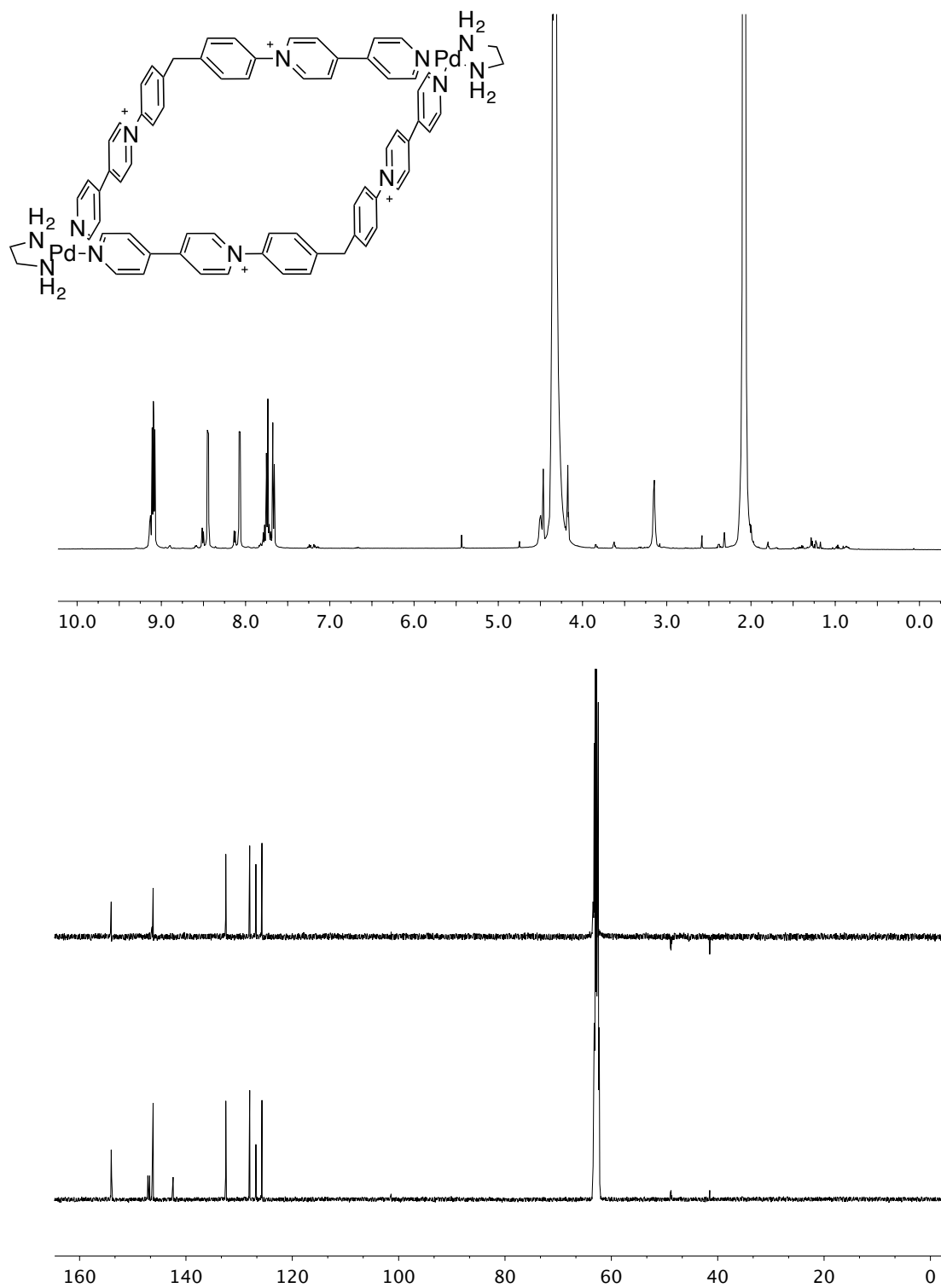
*Metalociclo 50a*·8NO<sub>3</sub>Espectros de RMN de <sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C (D<sub>2</sub>O, 500 y 125 MHz, respectivamente, 25 °C) de **50a**·8NO<sub>3</sub>.

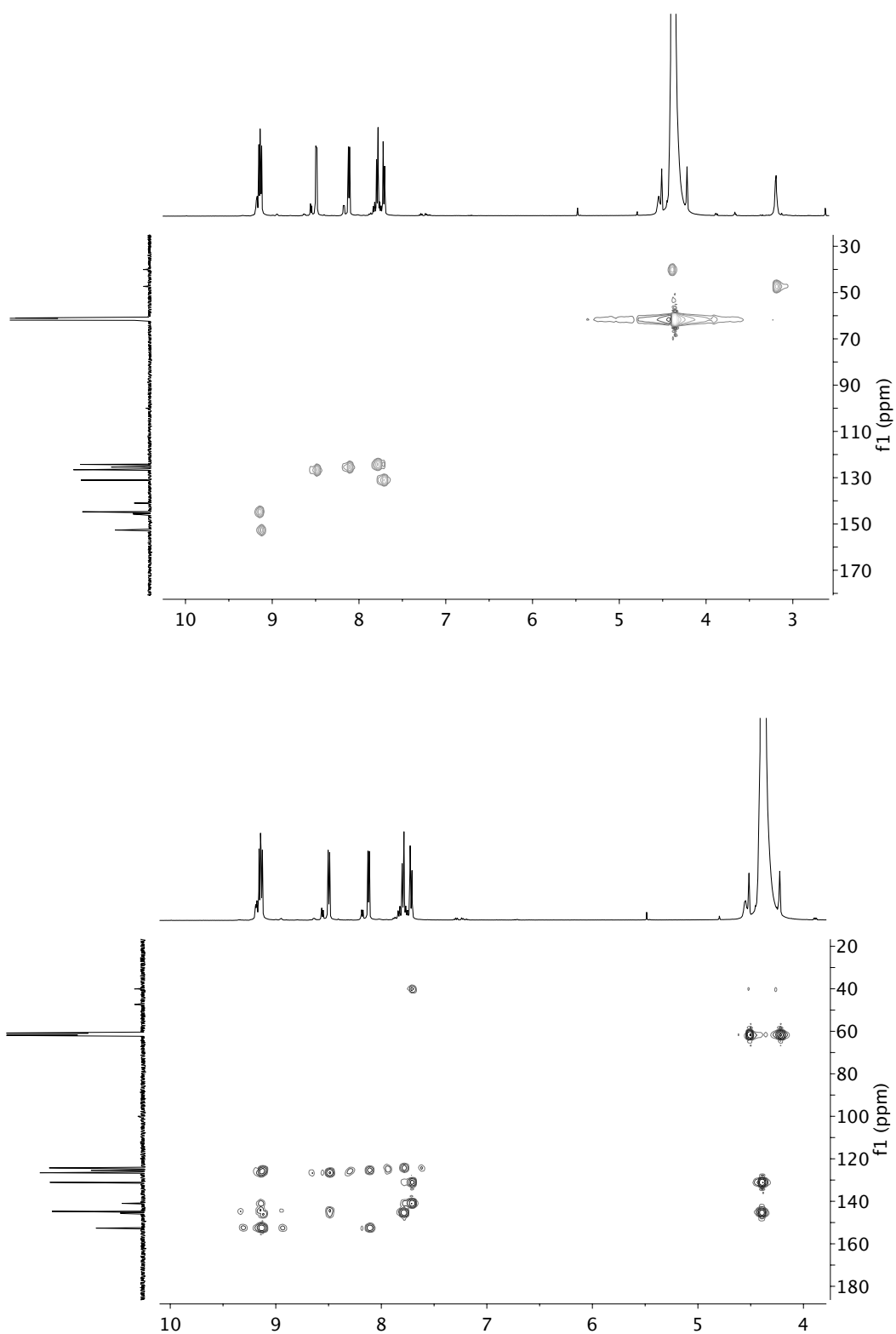


Espectros HSQC (arriba) y HMBC (abajo) (D<sub>2</sub>O, 500 y 125 MHz para <sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C, 25 °C) de **50a·8NO<sub>3</sub>**.

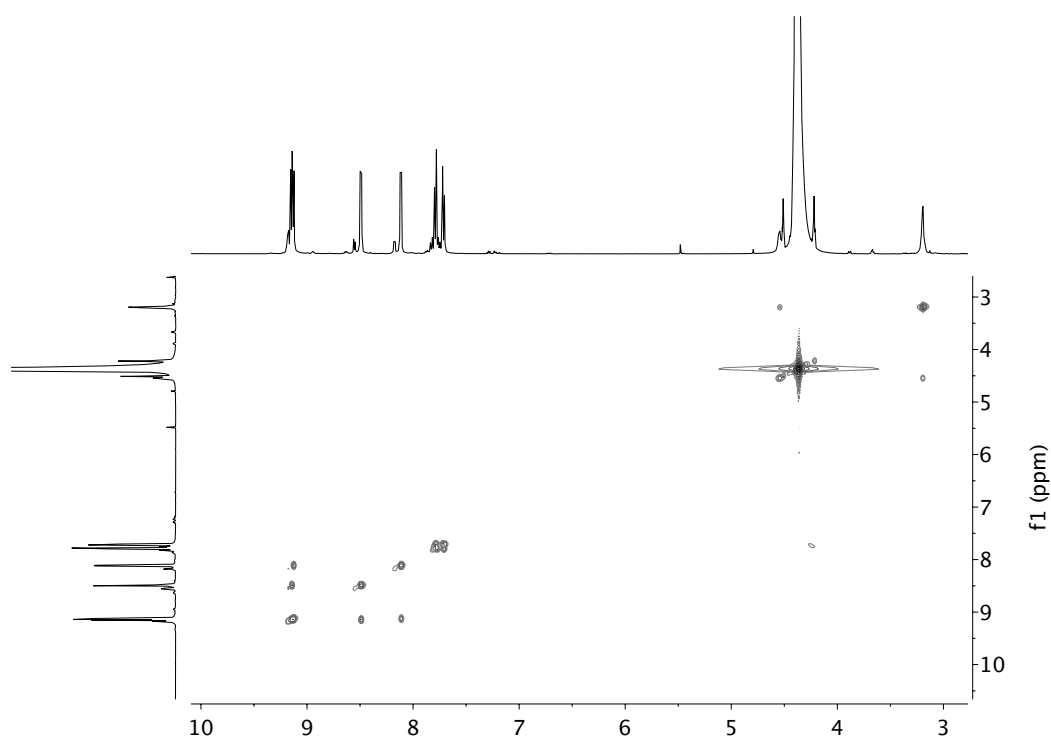


Espectro COSY ( $D_2O$ , 500 MHz, 25 °C) de **50a**·8NO<sub>3</sub>.

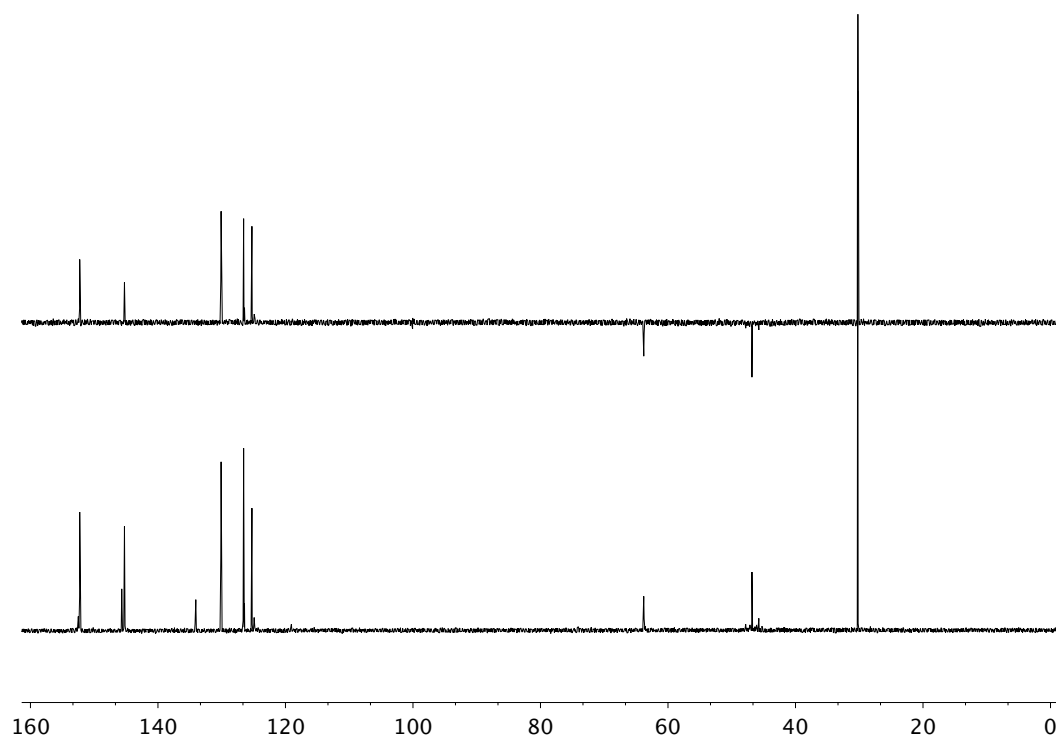
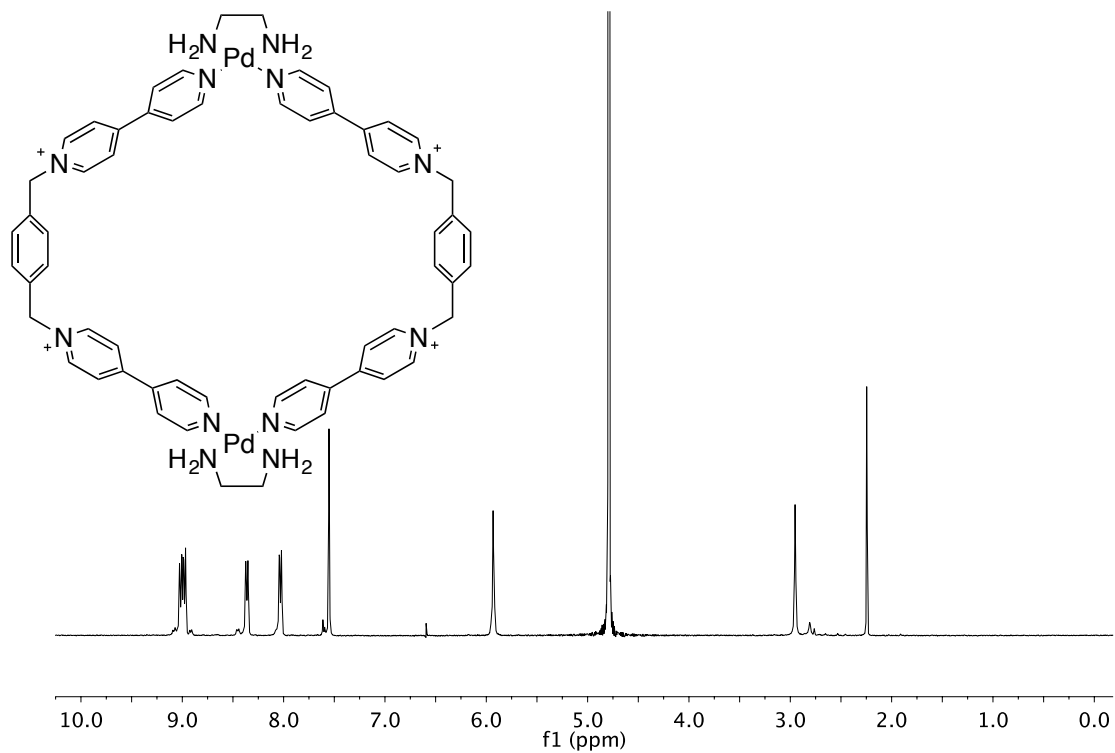
*Metalociclo 50a*·8PF<sub>6</sub>Espectros de RMN de <sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C (CD<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>, 500 y 125 MHz, respectivamente, 25 °C) de *50a*·8PF<sub>6</sub>.



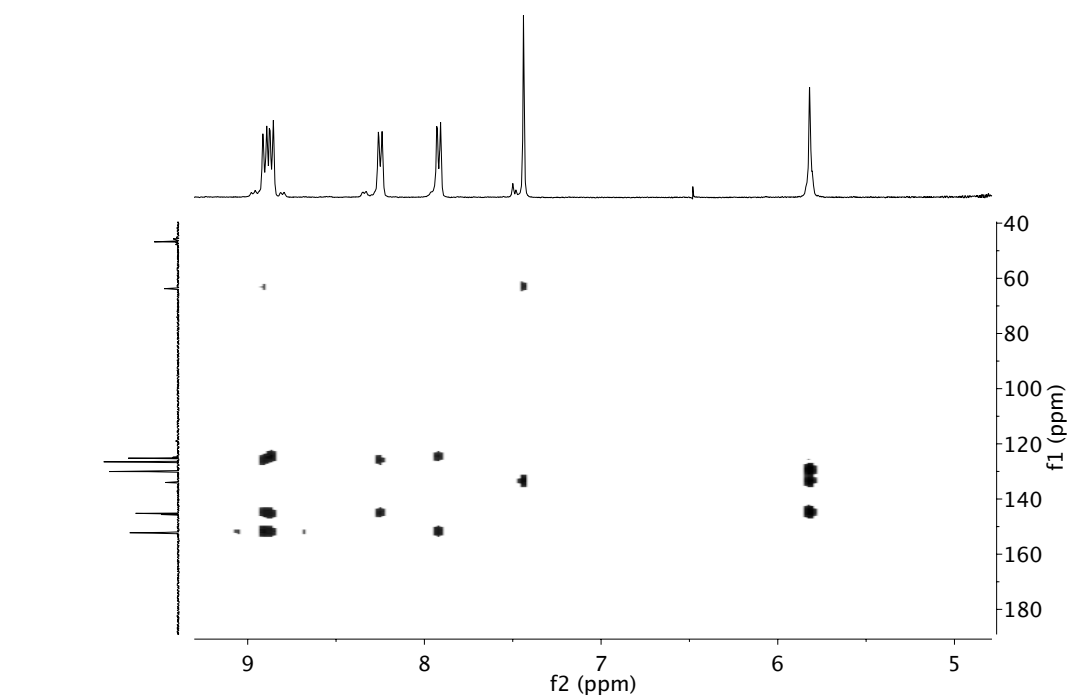
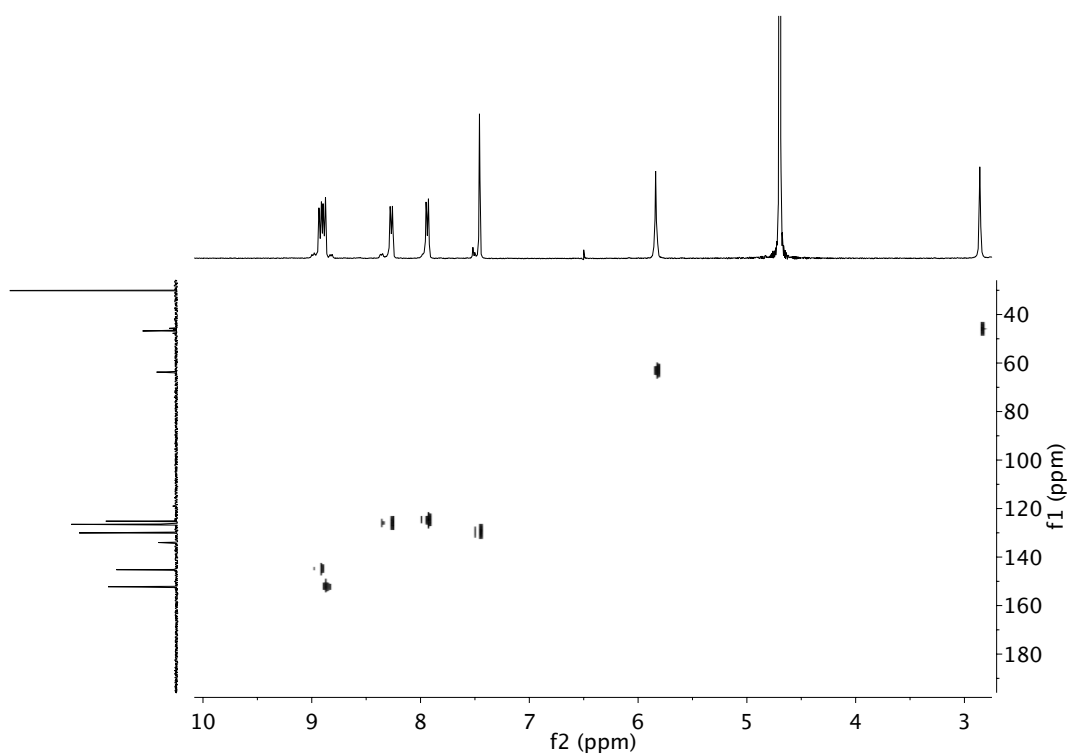
Espectros HSQC (arriba) y HMBC (abajo) ( $\text{CD}_3\text{NO}_2$ , 500 y 125 MHz para  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$ , 25 °C) de **50a·8PF<sub>6</sub>**.



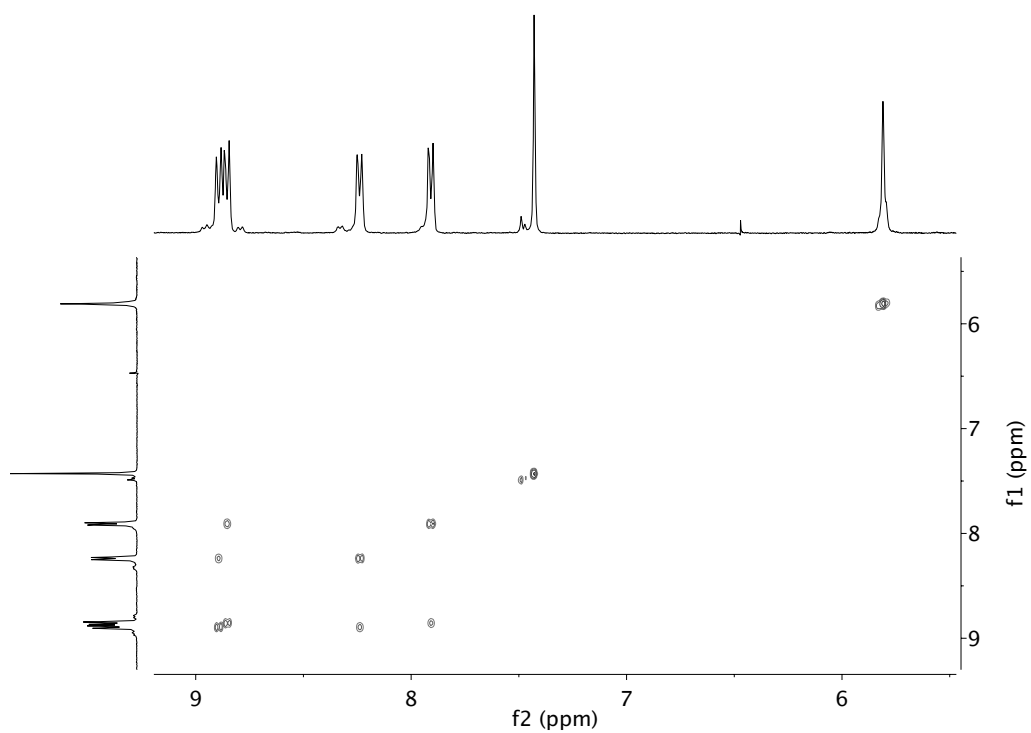
Espectro COSY ( $\text{CD}_3\text{NO}_2$ , 500 MHz, 25 °C) de **50a**·8PF<sub>6</sub>.

*Metaciclo 51a·8NO<sub>3</sub>*Espectros de RMN de <sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C (D<sub>2</sub>O, 500 y 125 MHz, respectivamente, 25 °C) de **51a**·8NO<sub>3</sub>.

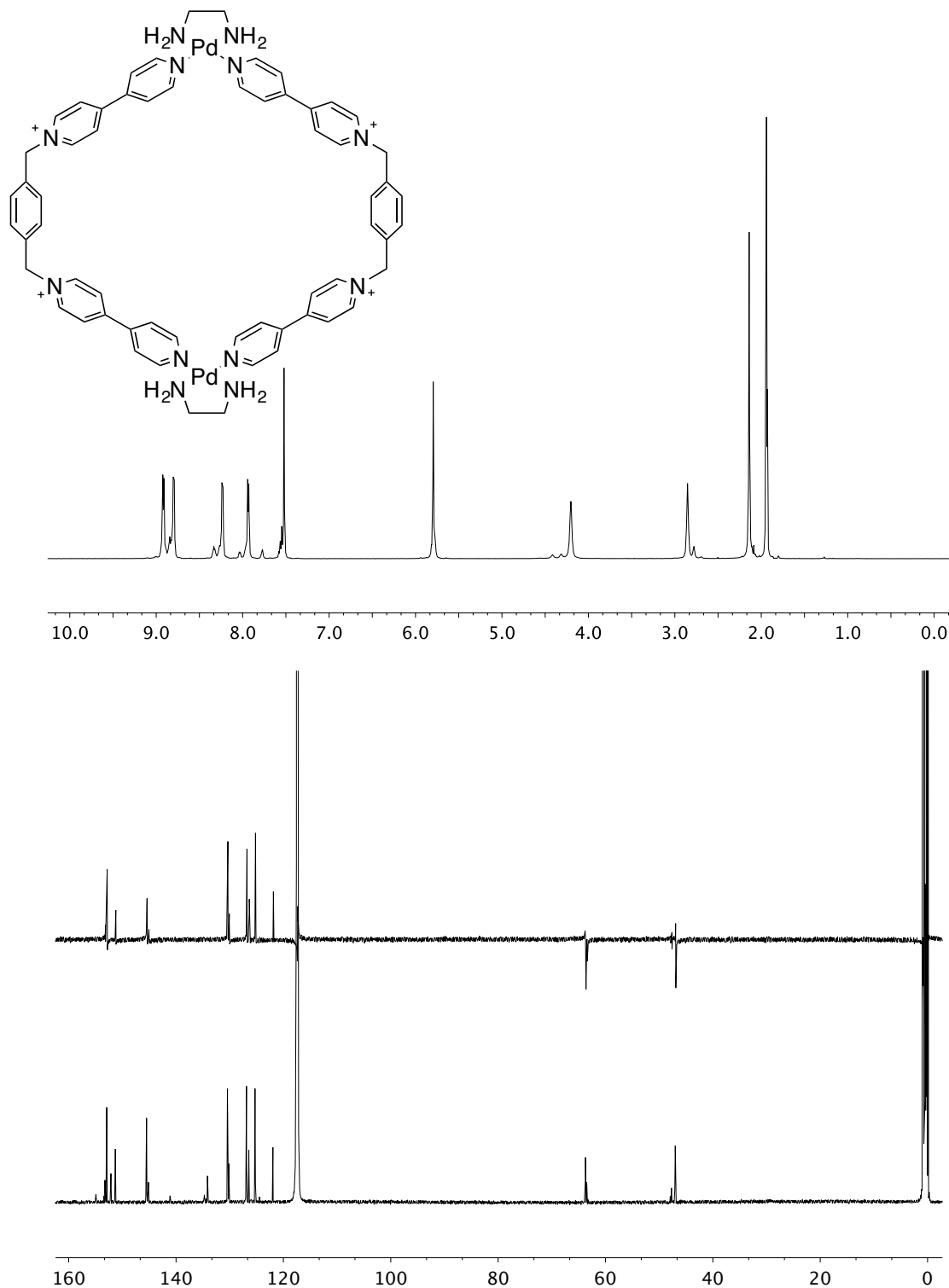




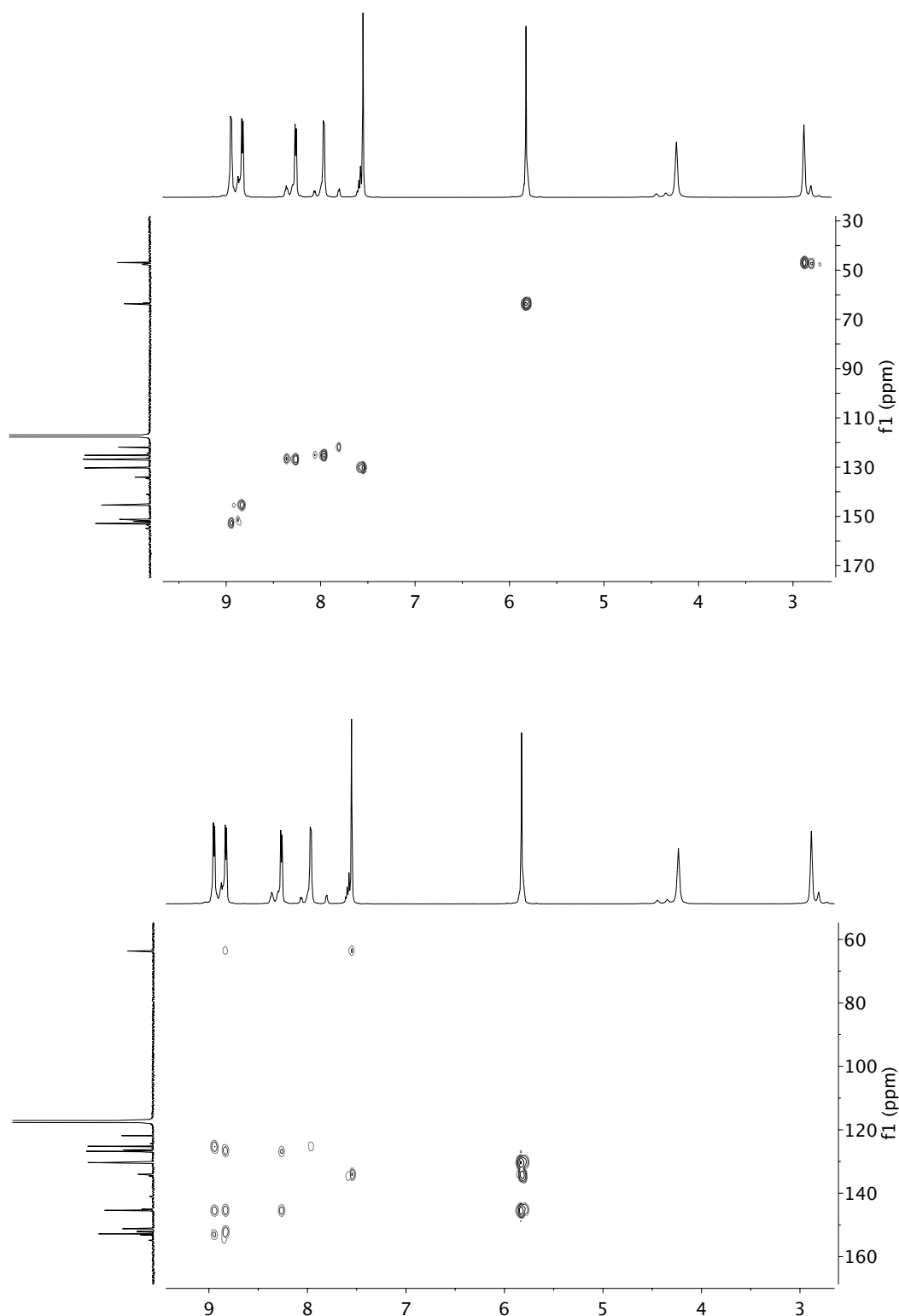
Espectros HSQC (arriba) y HMBC (abajo) (D<sub>2</sub>O, 500 y 125 MHz para <sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C, 25 °C) de **51a·8NO<sub>3</sub>**.



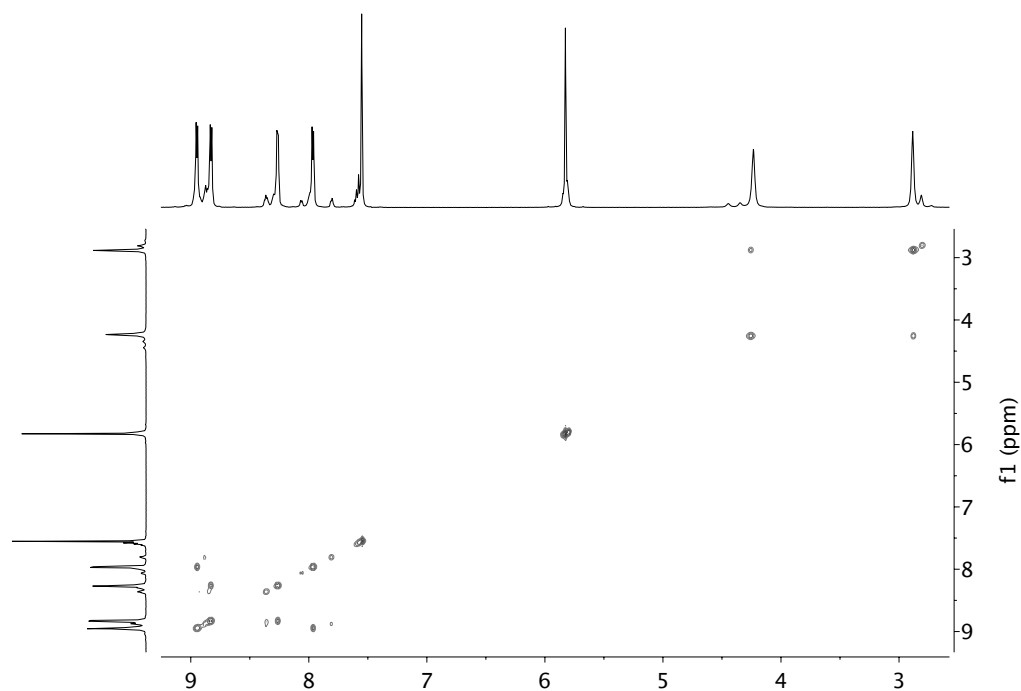
Espectro COSY (D<sub>2</sub>O, 500 MHz, 25 °C) de **51a**·8NO<sub>3</sub>.

*Metalociclo 51a*·8PF<sub>6</sub>

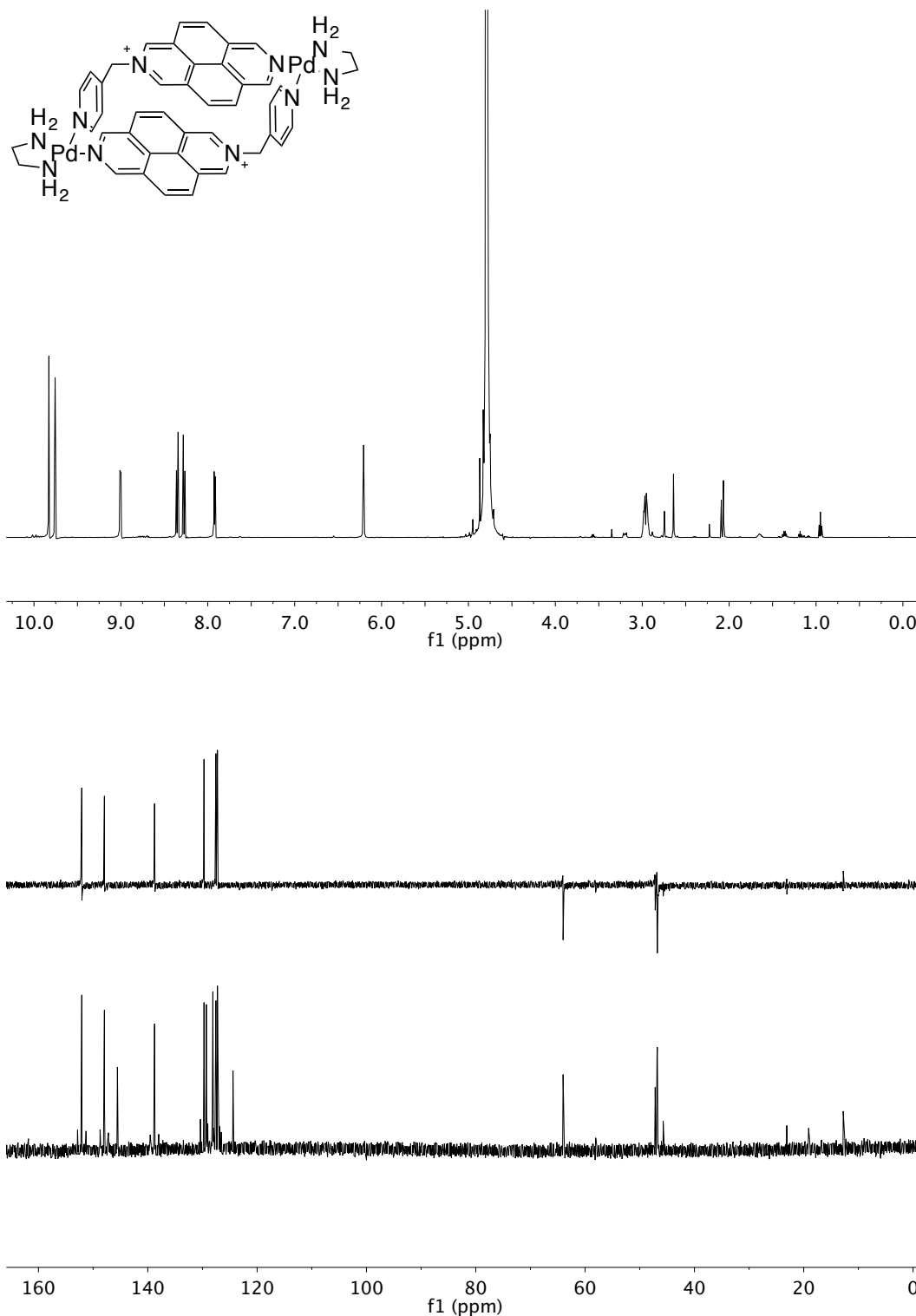
Espectros de RMN de <sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C (CD<sub>3</sub>CN, 500 y 125 MHz, respectivamente, 25 °C) de *51a*·8PF<sub>6</sub>.

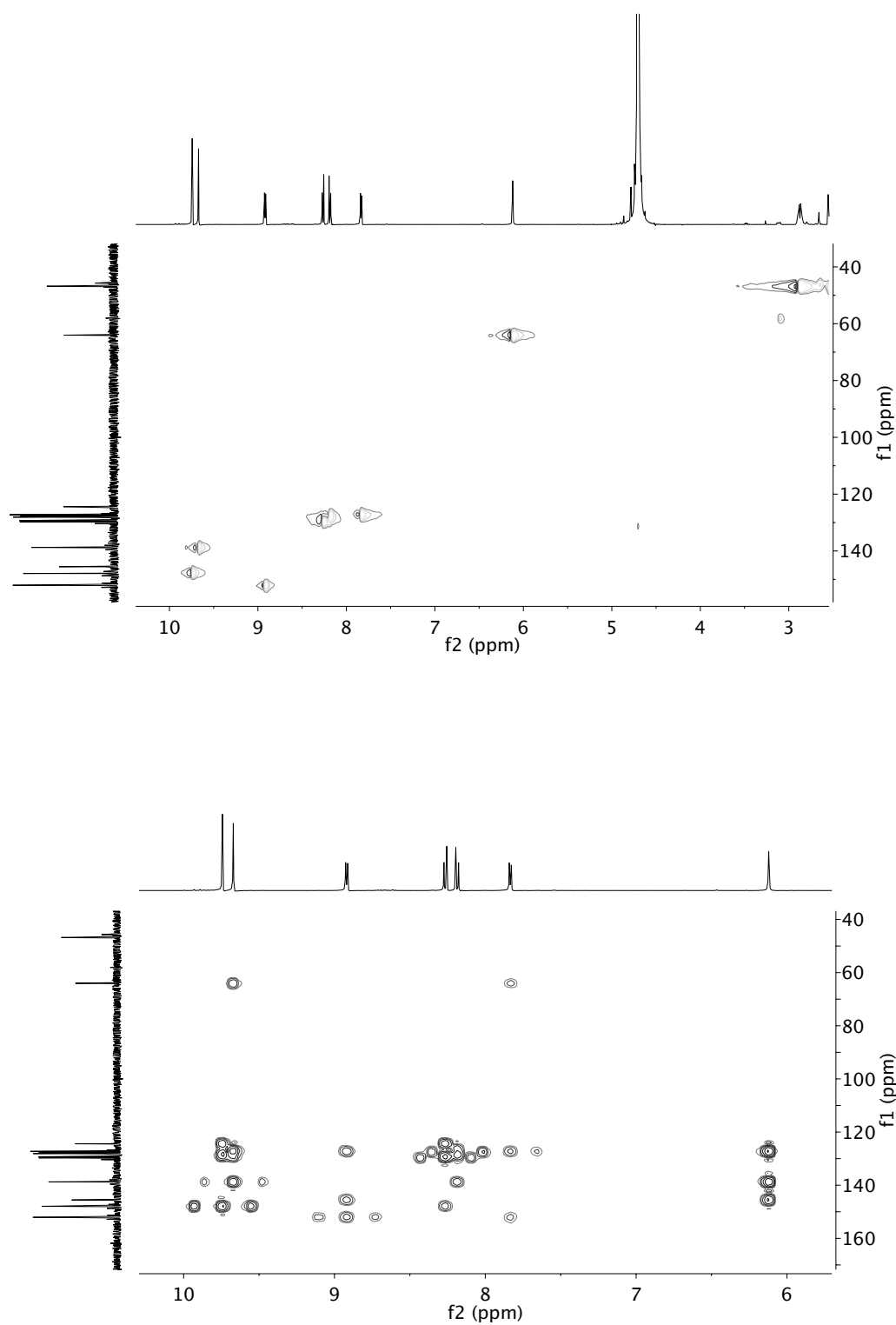


Espectros HSQC (arriba) y HMBC (abajo) (CD<sub>3</sub>CN, 500 y 125 MHz para <sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C, 25 °C) de **51a**·8PF<sub>6</sub>.

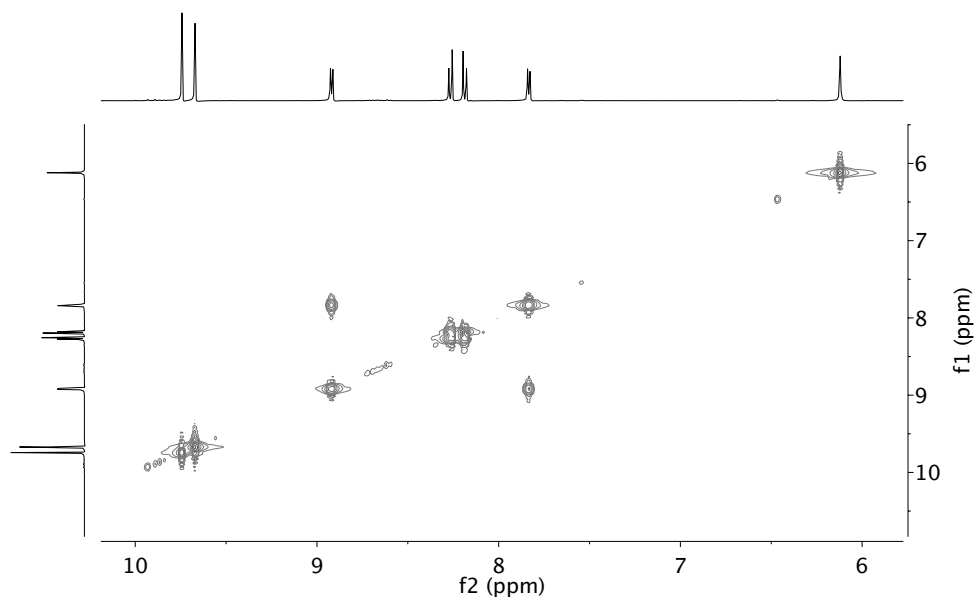


Espectro COSY (CD<sub>3</sub>CN, 500 MHz, 25 °C) de **51a**·8PF<sub>6</sub>.

*Metallociclo 52a·6NO<sub>3</sub>*Espectros de RMN de <sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C (D<sub>2</sub>O, 500 y 125 MHz, respectivamente, 25 °C) de **52a·6NO<sub>3</sub>**.

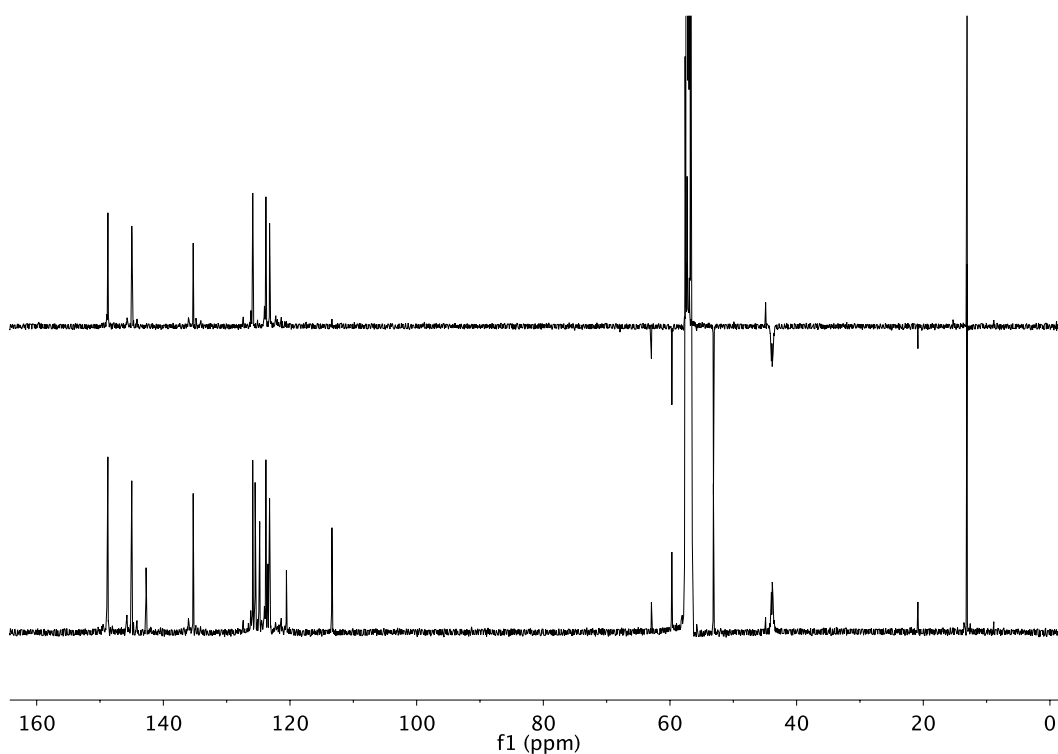
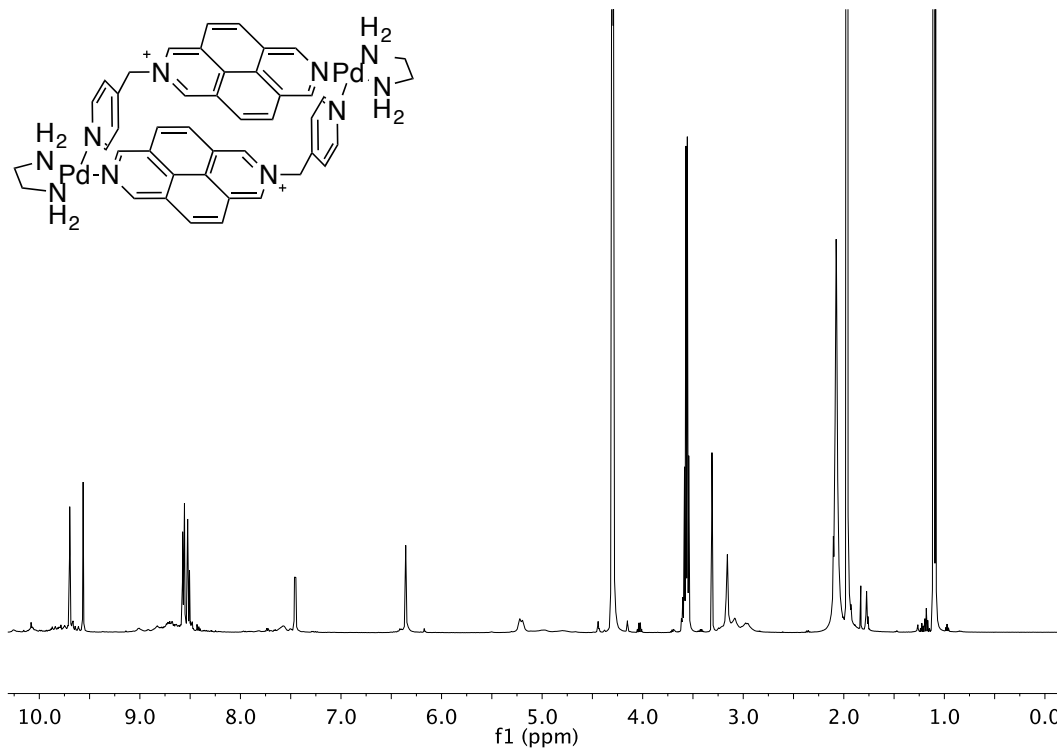


Espectros HSQC (arriba) y HMBC (abajo) (D<sub>2</sub>O, 500 y 125 MHz para <sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C, 25 °C) de **52a·6NO<sub>3</sub>**.

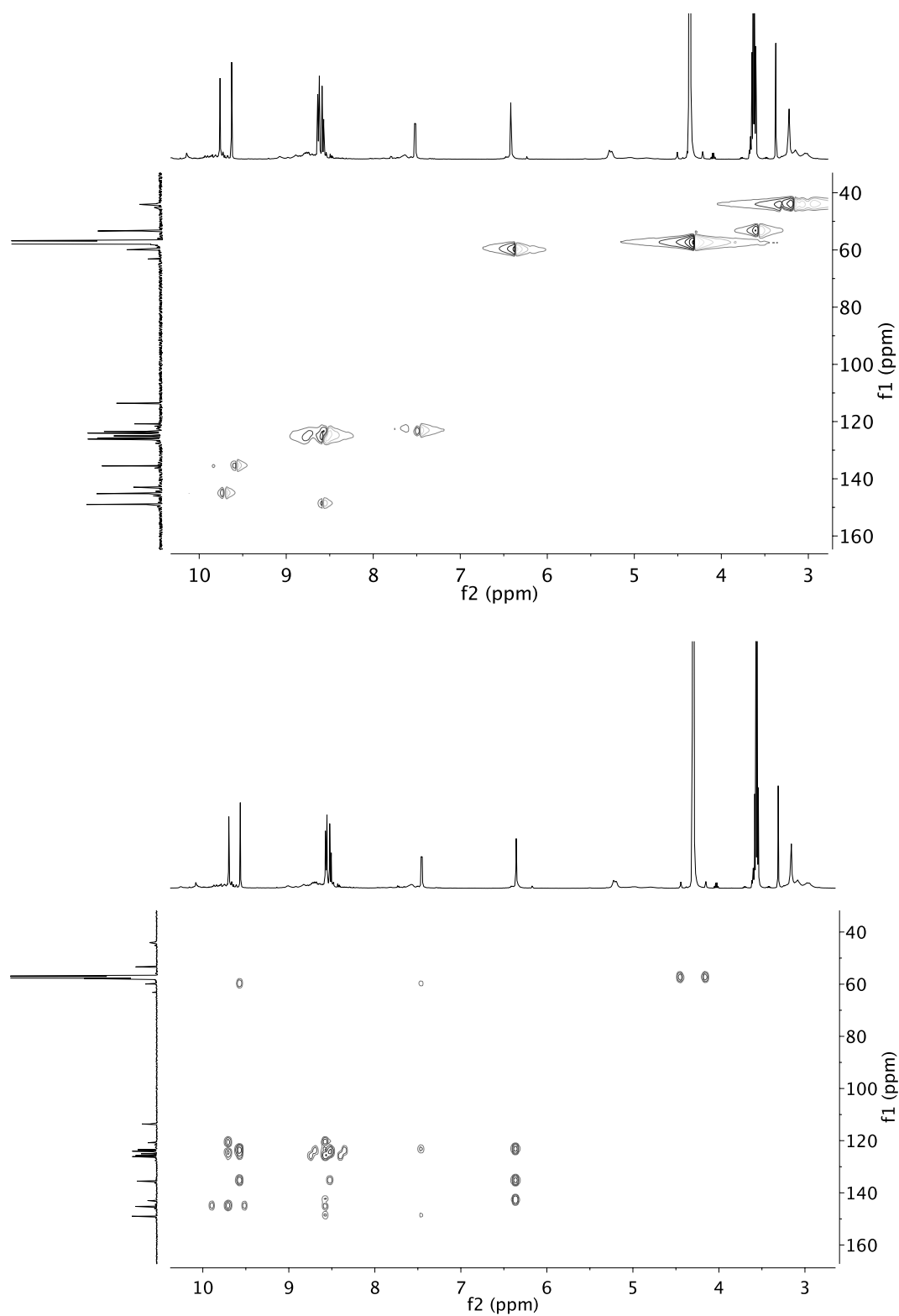


Espectro COSY ( $D_2O$ , 500 MHz, 25 °C) de **52a**·6NO<sub>3</sub>.

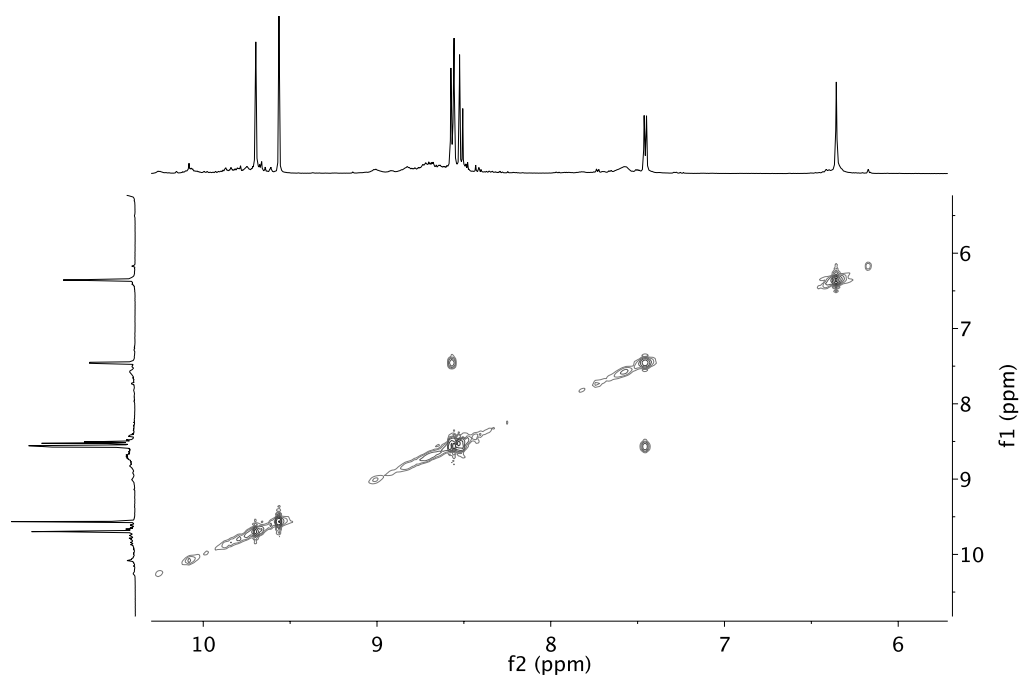


*Metalociclo 52a·6PF<sub>6</sub>*

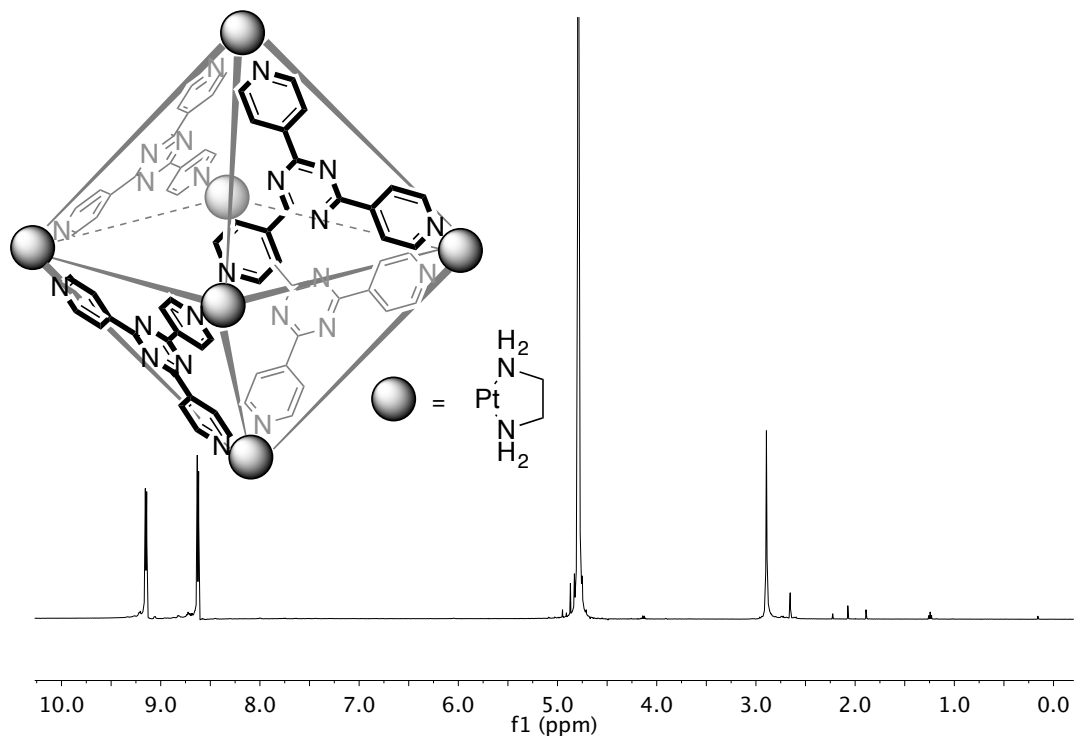
Espectros de RMN de <sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C (CD<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>, 500 y 125 MHz, respectivamente, 25 °C) de **52a**·6PF<sub>6</sub>.



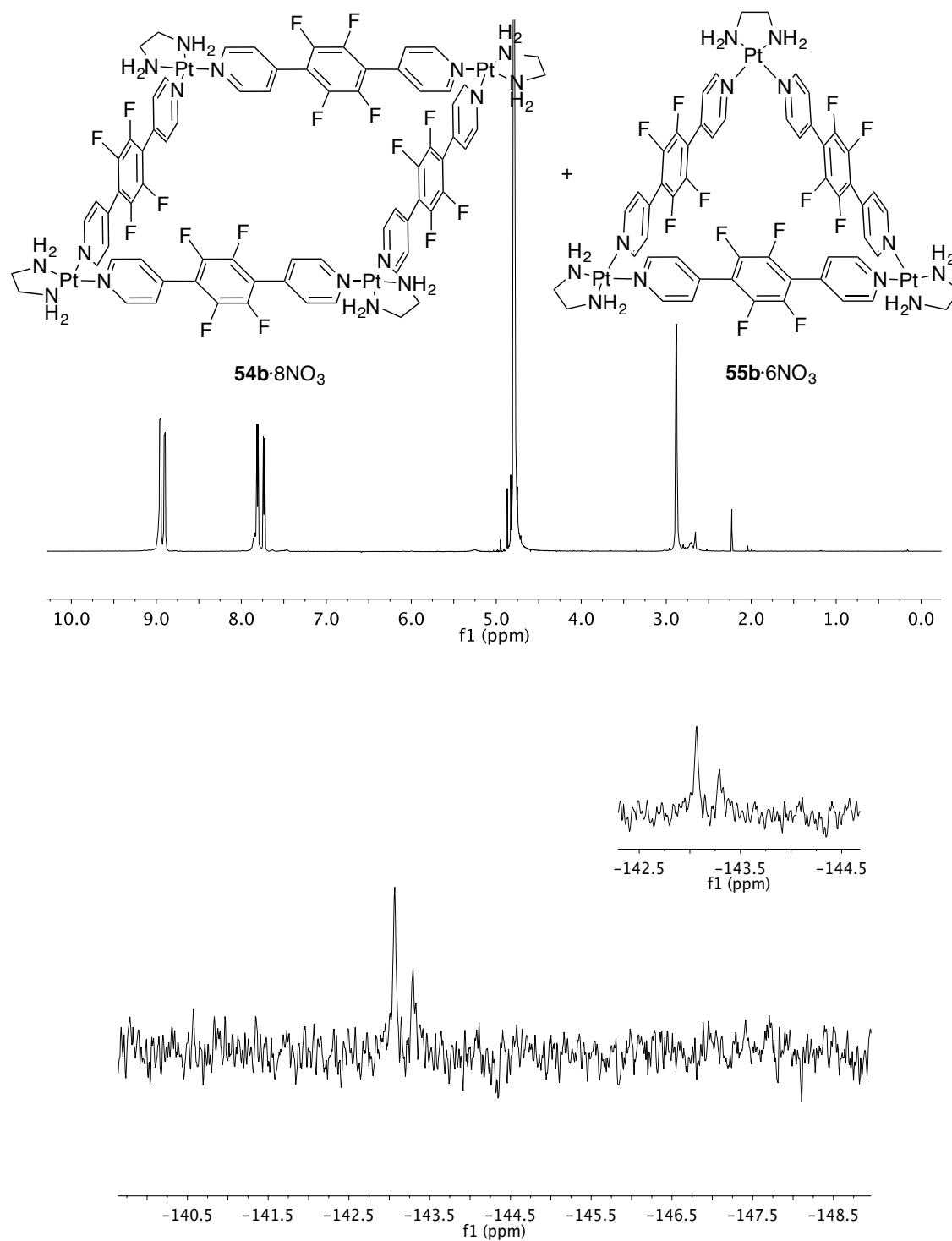
Espectros HSQC (arriba) y HMBC (abajo) (CD<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>, 500 y 125 MHz para <sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C, 25 °C) de **52a**·6PF<sub>6</sub>.



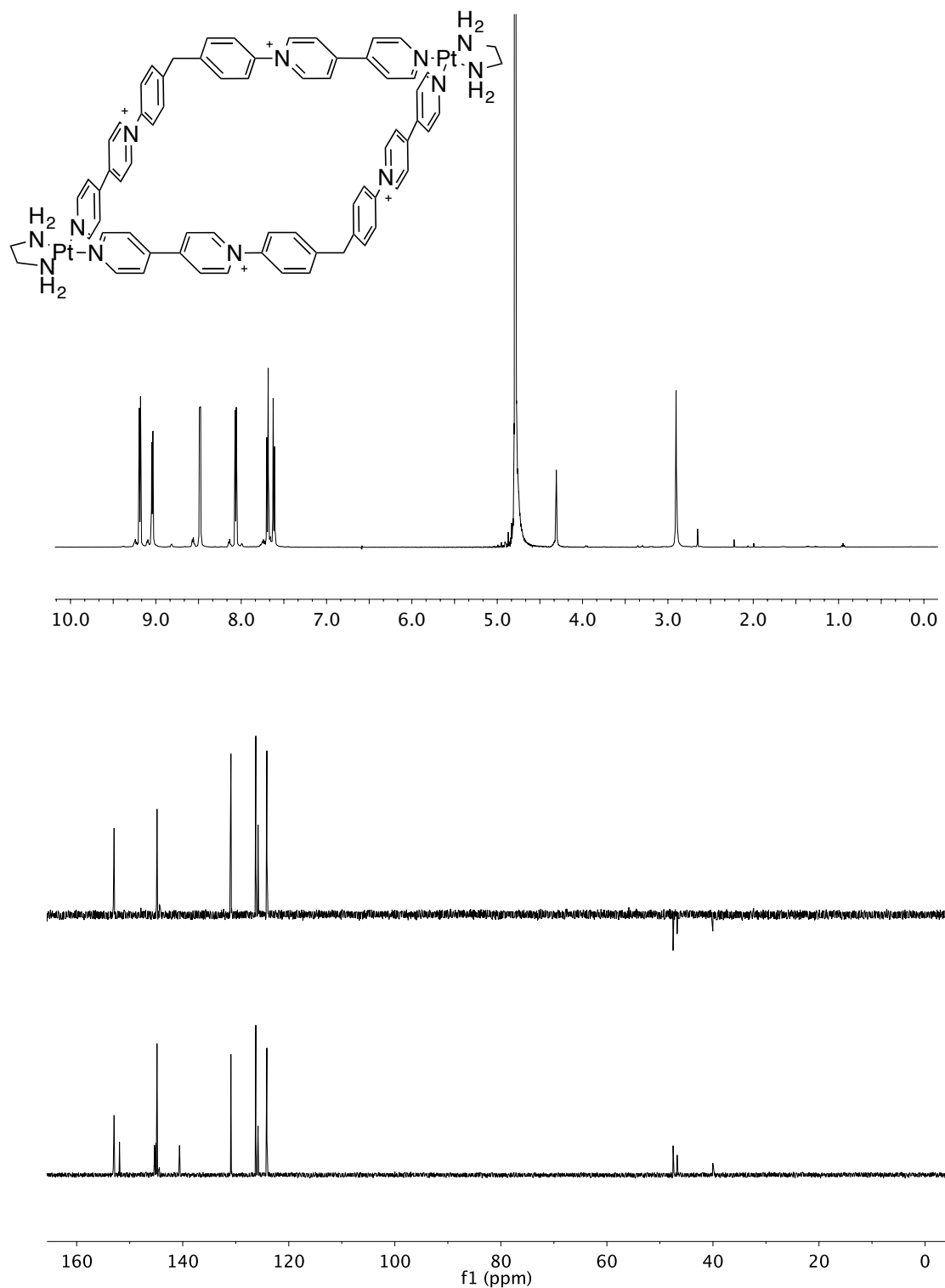
Espectro COSY ( $\text{CD}_3\text{NO}_2$ , 500 MHz, 25 °C) de **52a**·6PF<sub>6</sub>.

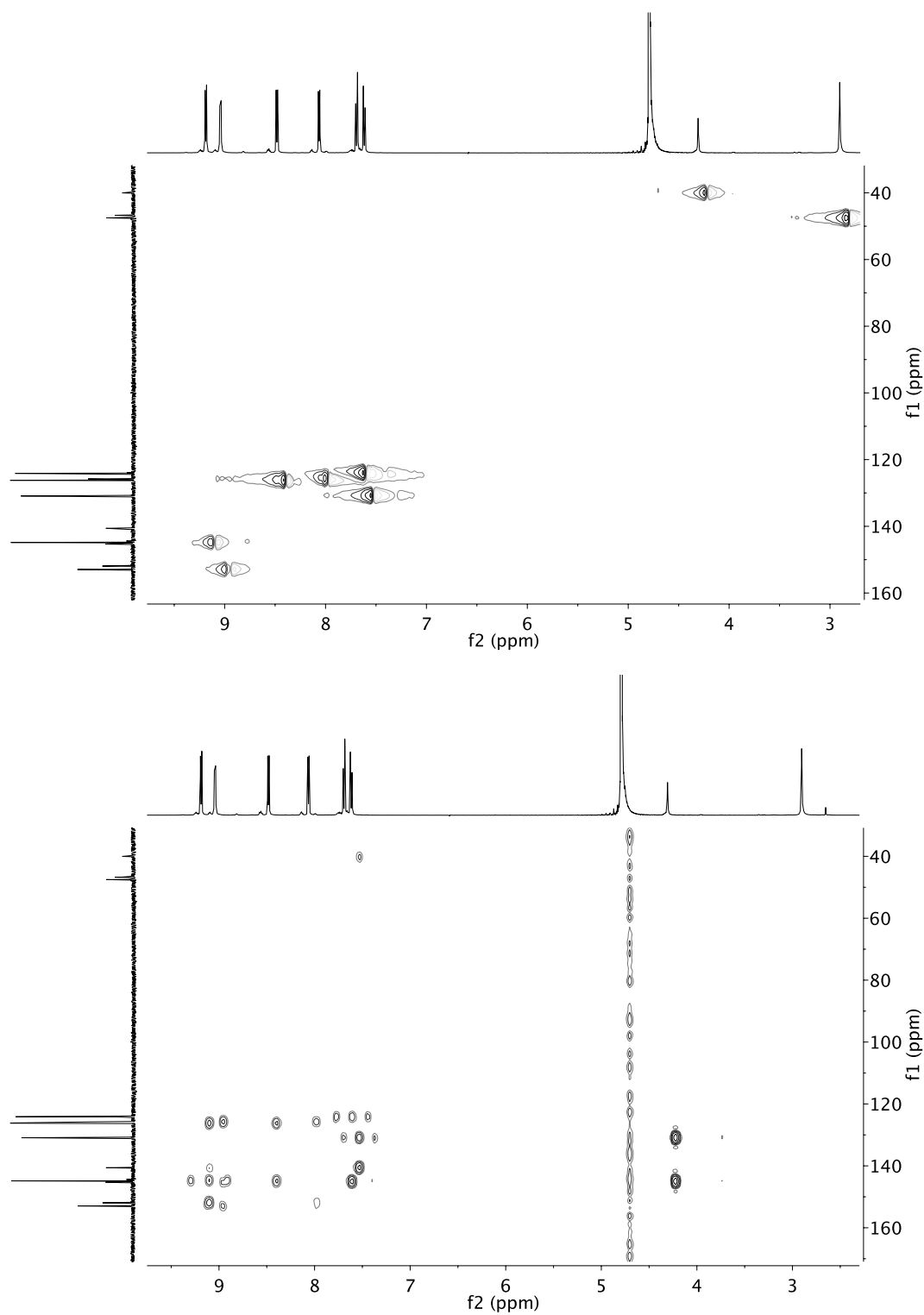
*Caja 13b·12NO<sub>3</sub>*Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  ( $\text{D}_2\text{O}$ , 500 MHz, 25 °C) de **13b**·12 $\text{NO}_3$ .

Mezcla formada por el cuadrado **54b**·8NO<sub>3</sub> y el triángulo **55b**·6NO<sub>3</sub>

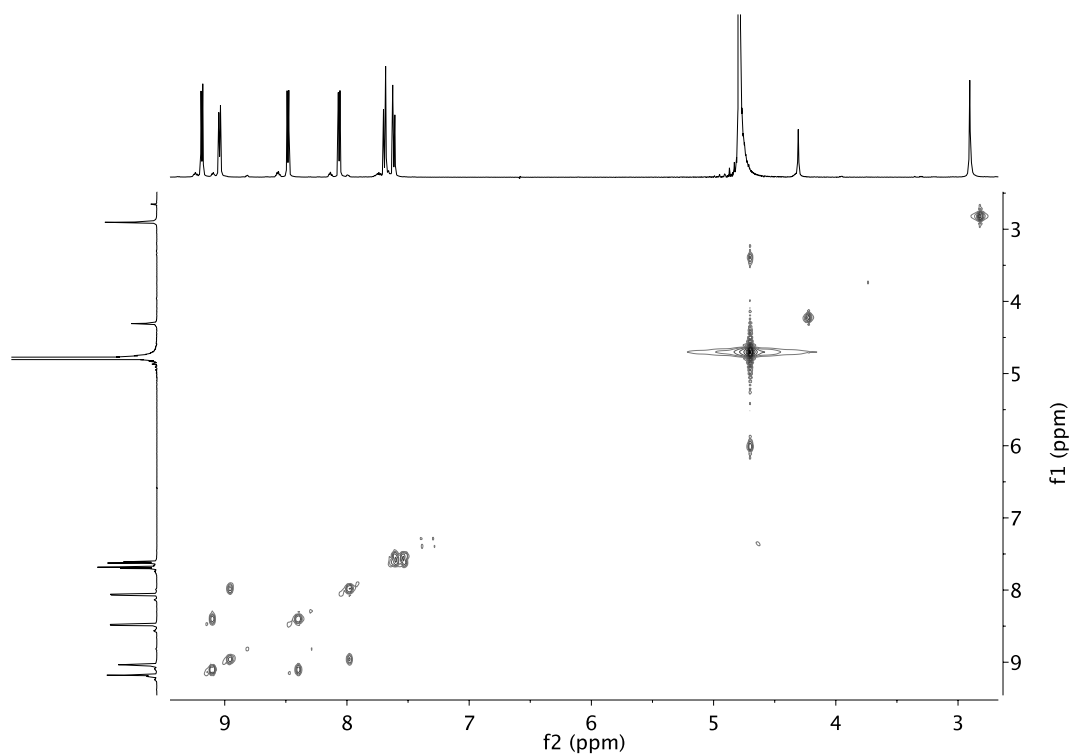


Espectros de RMN de <sup>1</sup>H y <sup>19</sup>F (D<sub>2</sub>O, 500 y 282 MHz, respectivamente, 25 °C) de la mezcla formada por **54b**·8NO<sub>3</sub> y **55b**·6NO<sub>3</sub>.

*Metalociclo 50b·8NO<sub>3</sub>*Espectros de RMN de <sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C (D<sub>2</sub>O, 500 y 125 MHz, respectivamente, 25 °C) de **50b·8NO<sub>3</sub>**.

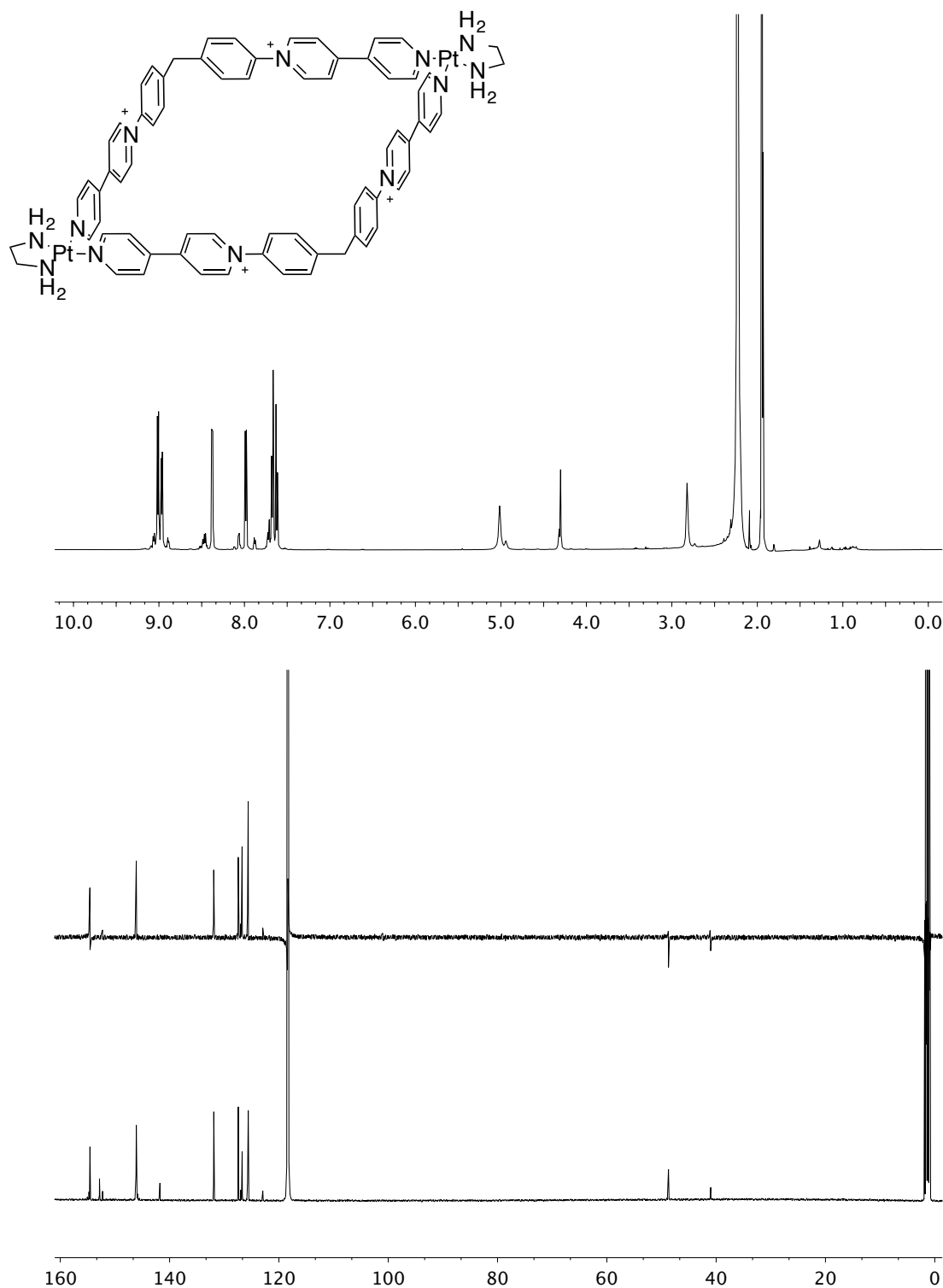


Espectros HSQC (arriba) y HMBC (abajo) (D<sub>2</sub>O, 500 y 125 MHz para <sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C, 25 °C) de **50b**·8NO<sub>3</sub>.

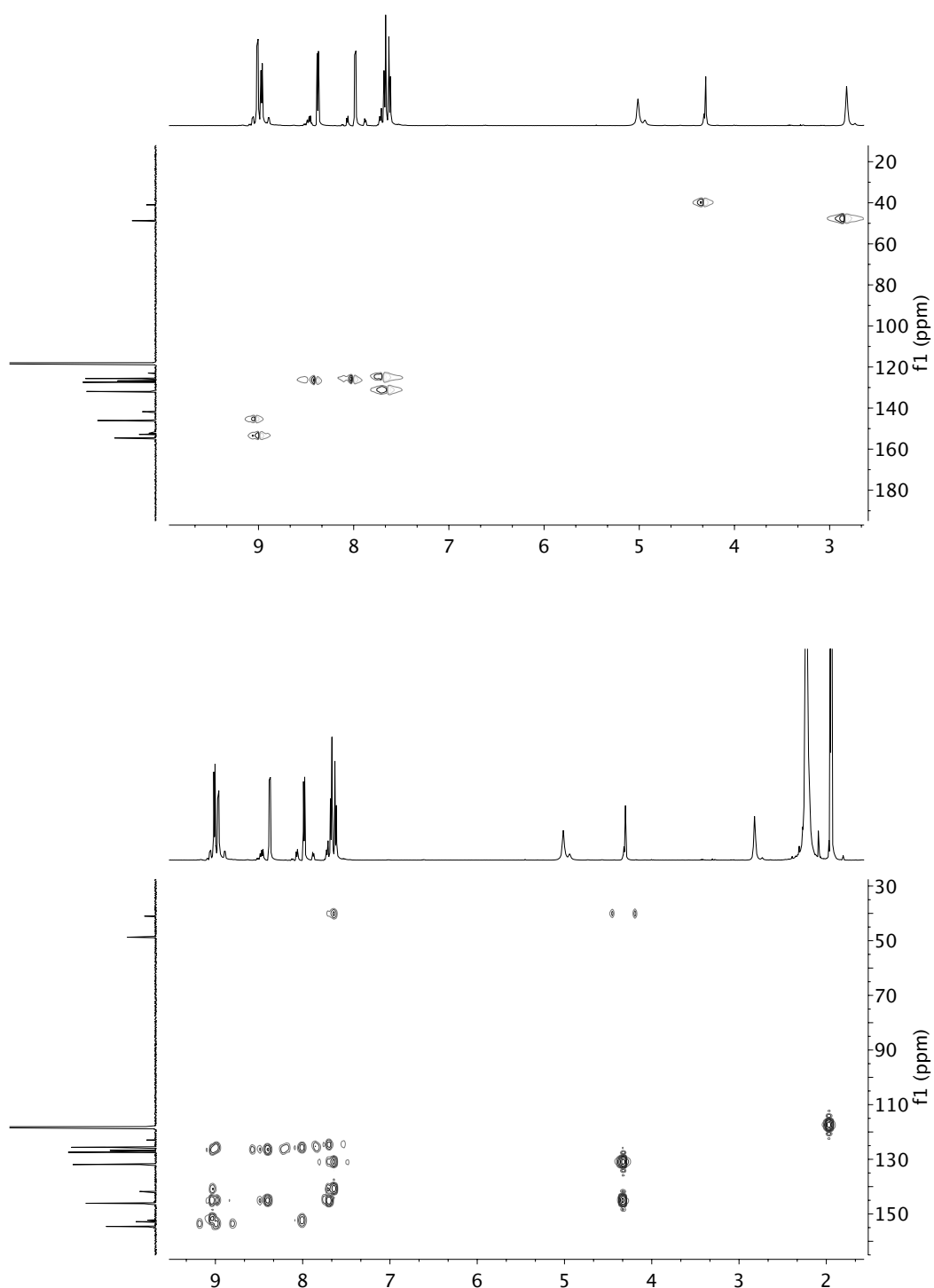


Espectro COSY (D<sub>2</sub>O, 500 MHz, 25 °C) de **50b**·8NO<sub>3</sub>.

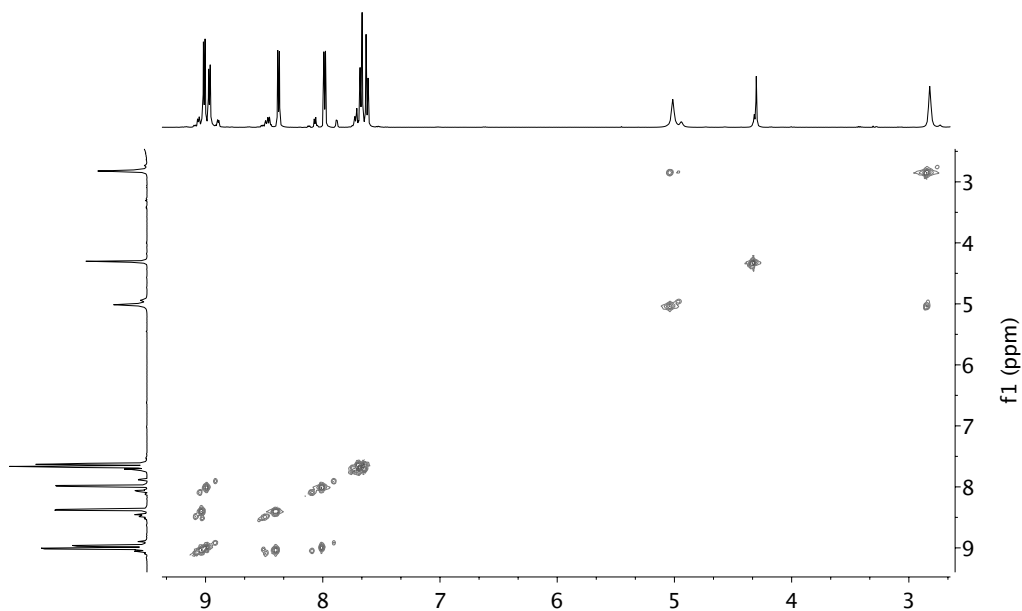


*Metalociclo 50b·8PF<sub>6</sub>*

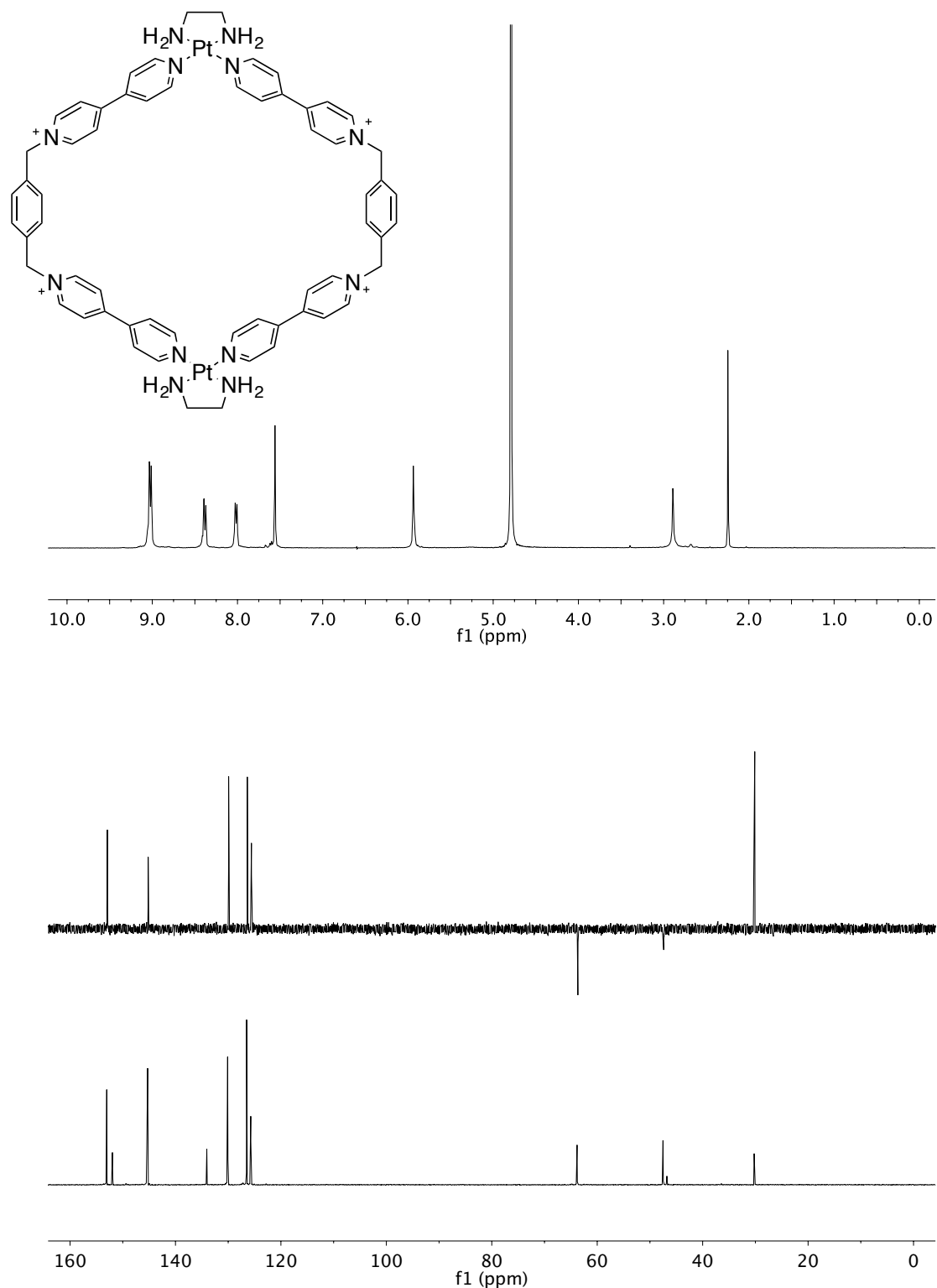
Espectros de RMN de <sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C (CD<sub>3</sub>CN, 500 y 125 MHz, respectivamente, 25 °C) de **50b**·8PF<sub>6</sub>.

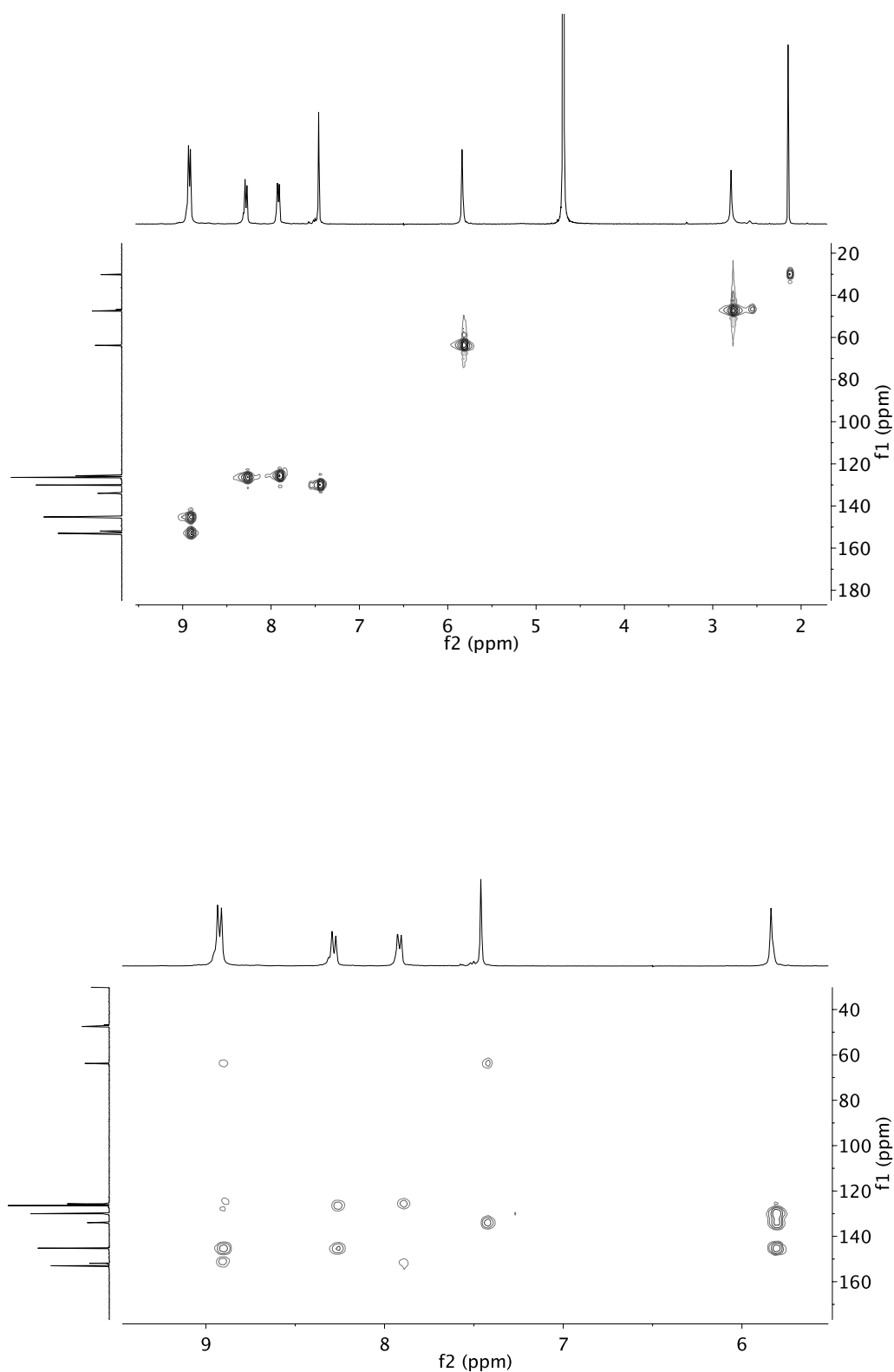


Espectros HSQC (arriba) y HMBC (abajo) (CD<sub>3</sub>CN, 500 y 125 MHz para <sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C, 25 °C) de **50b·8PF<sub>6</sub>**.

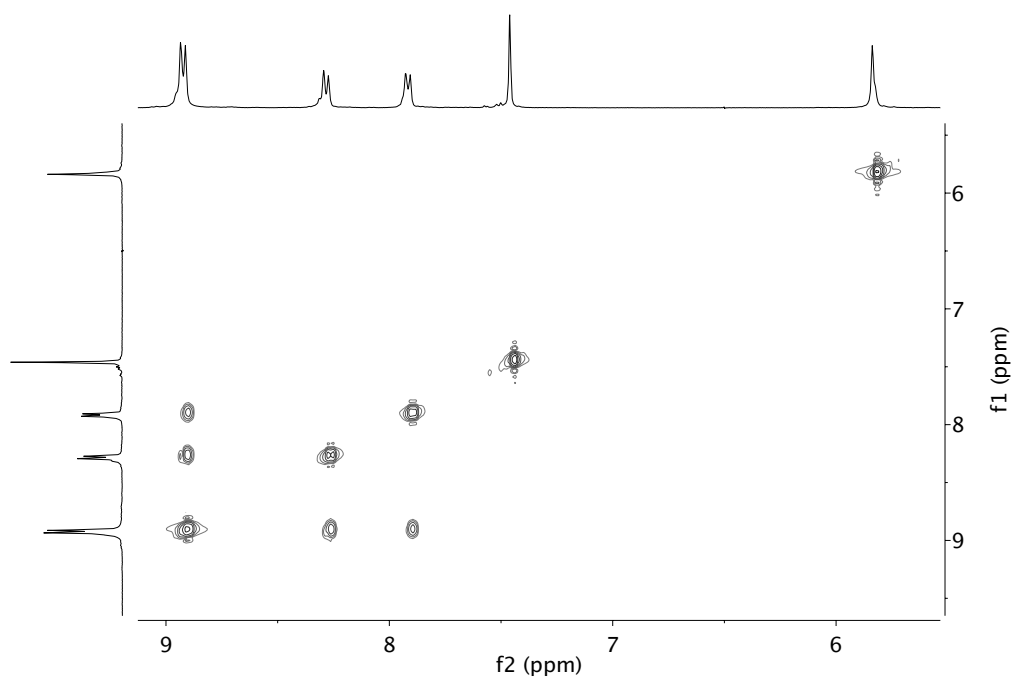


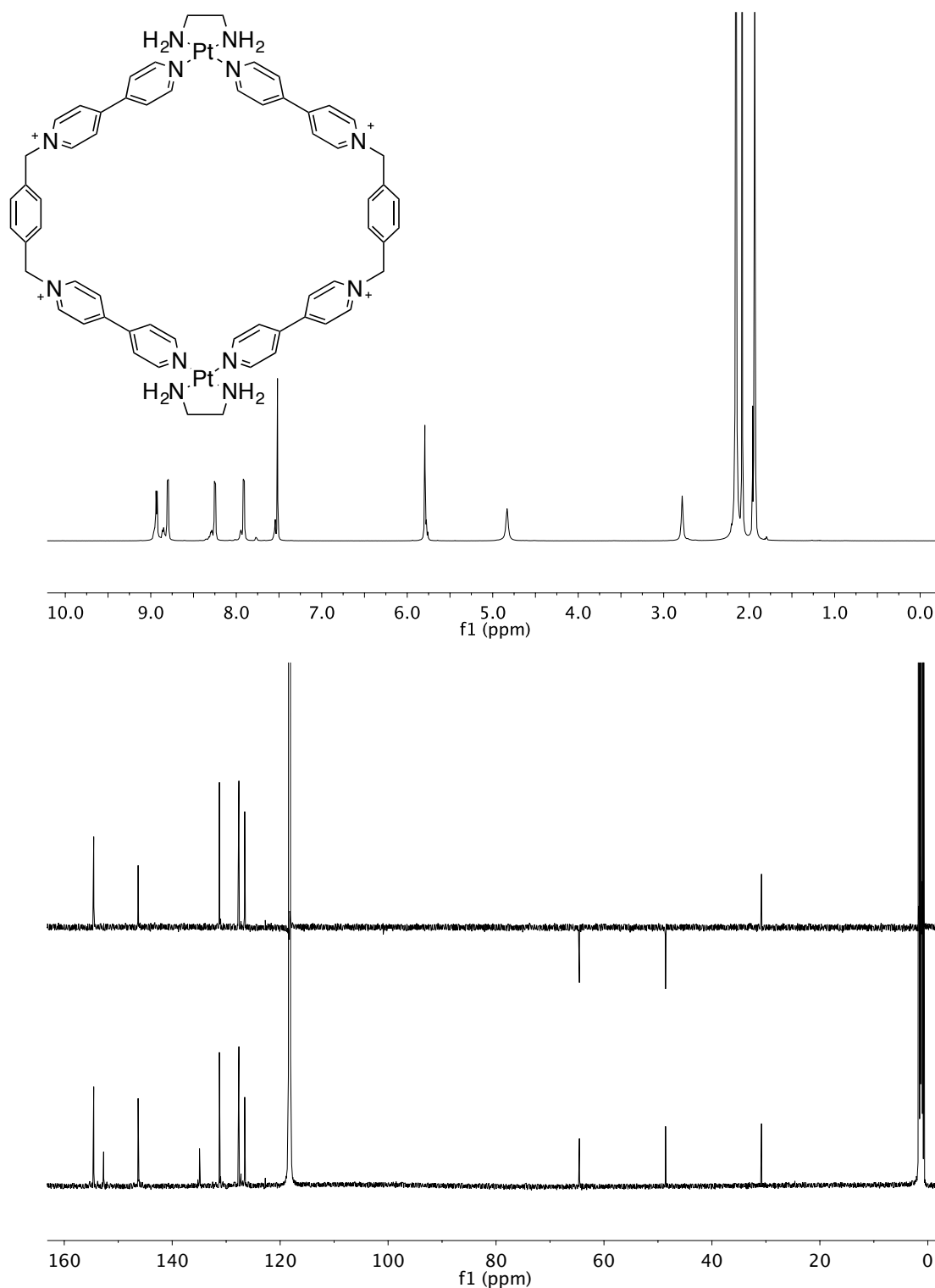
Espectro COSY (CD<sub>3</sub>CN, 500 MHz, 25 °C) de **50b**·8PF<sub>6</sub>.

Metalociclo **51b**·8NO<sub>3</sub>Espectros de RMN de <sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C (D<sub>2</sub>O, 300 y 125 MHz, respectivamente, 25 °C) de **51b**·8NO<sub>3</sub>.

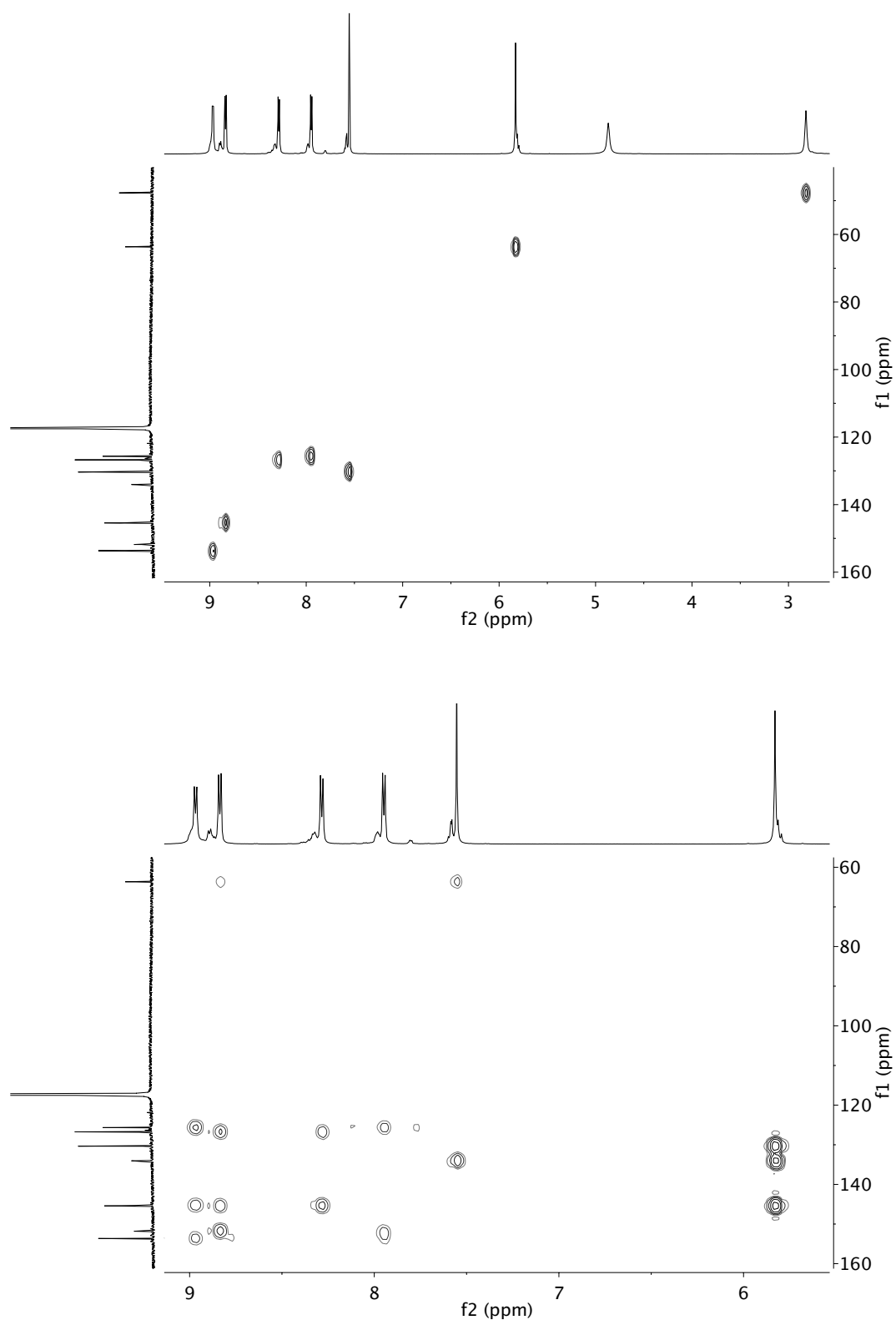


Espectros HSQC (arriba) y HMBC (abajo) (D<sub>2</sub>O, 500 y 125 MHz para <sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C, 25 °C) de **51b**·8NO<sub>3</sub>.



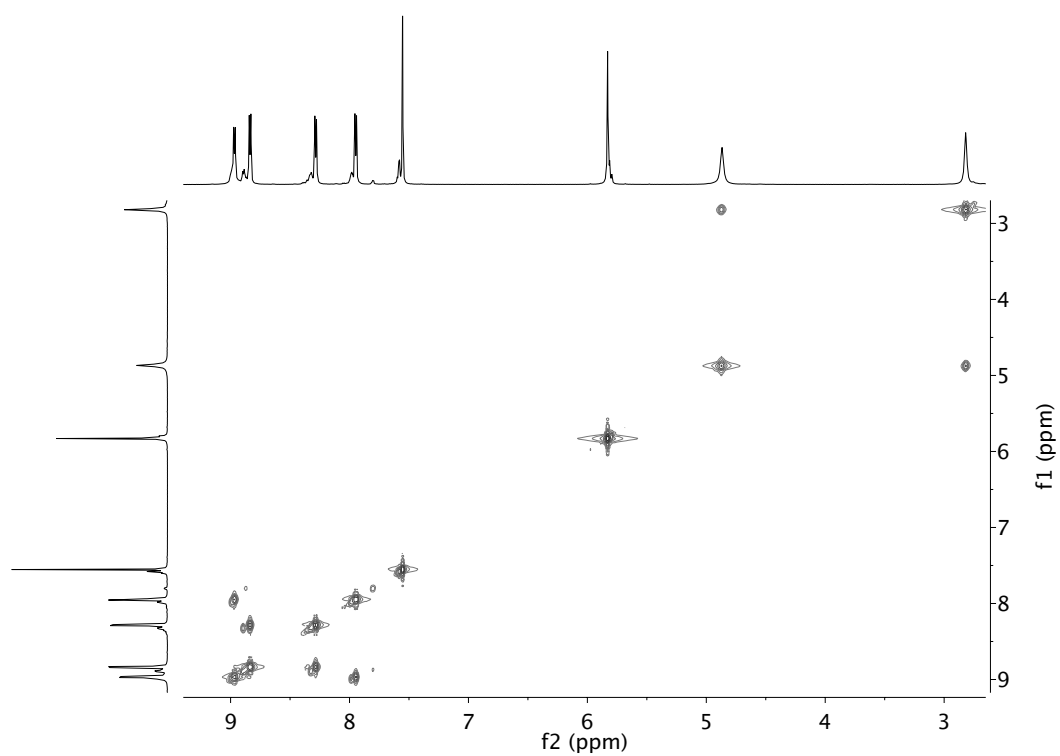
*Metalociclo 51b*·8PF<sub>6</sub>

Espectros de RMN de <sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C (CD<sub>3</sub>CN, 500 y 125 MHz, respectivamente, 25 °C) de **51b**·8PF<sub>6</sub>.

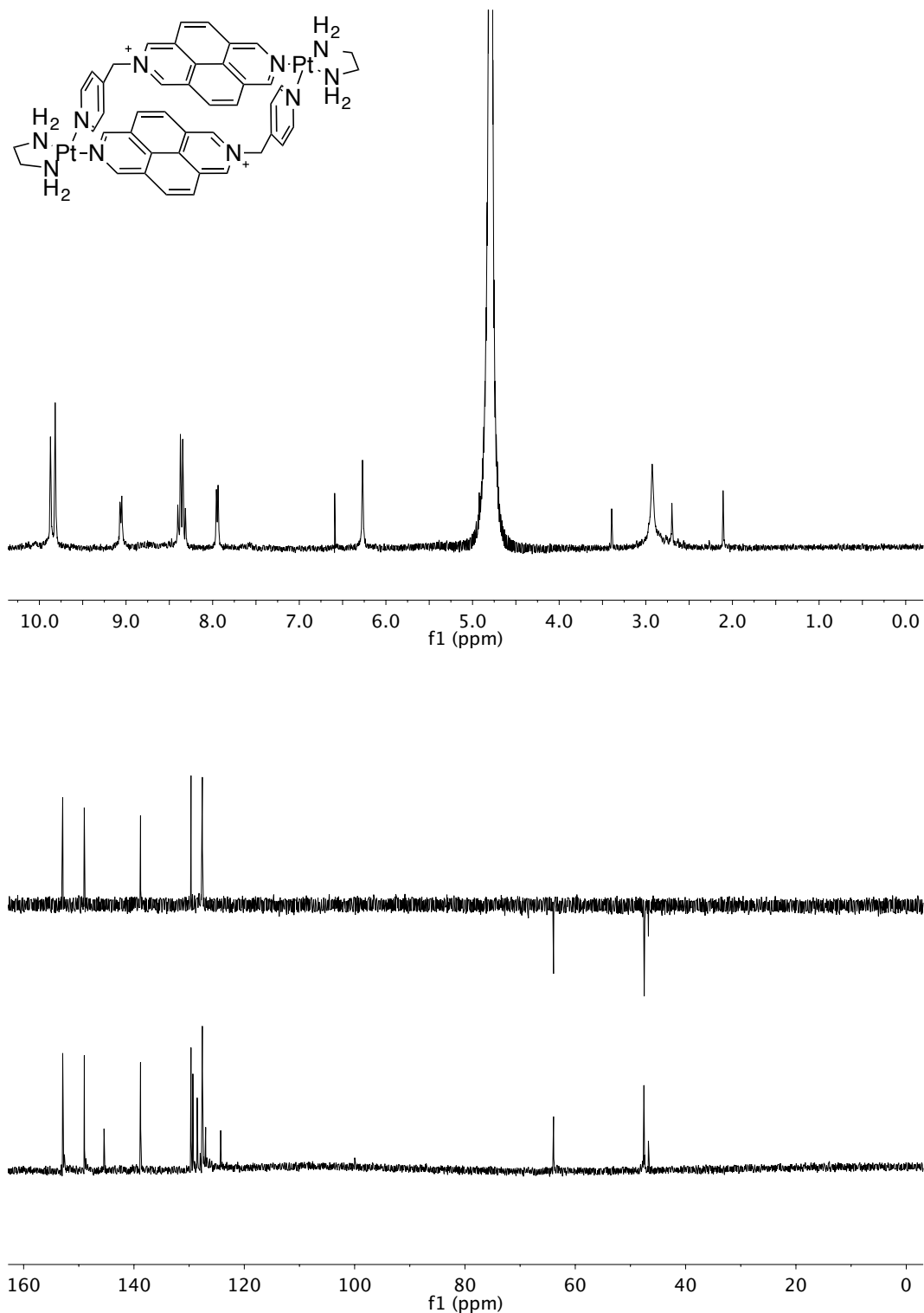


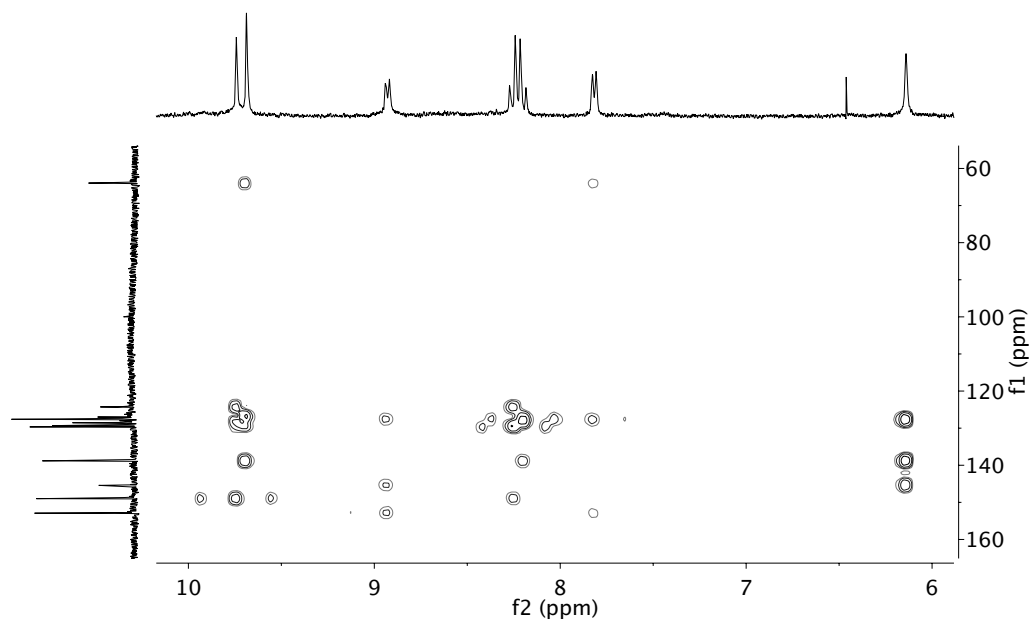
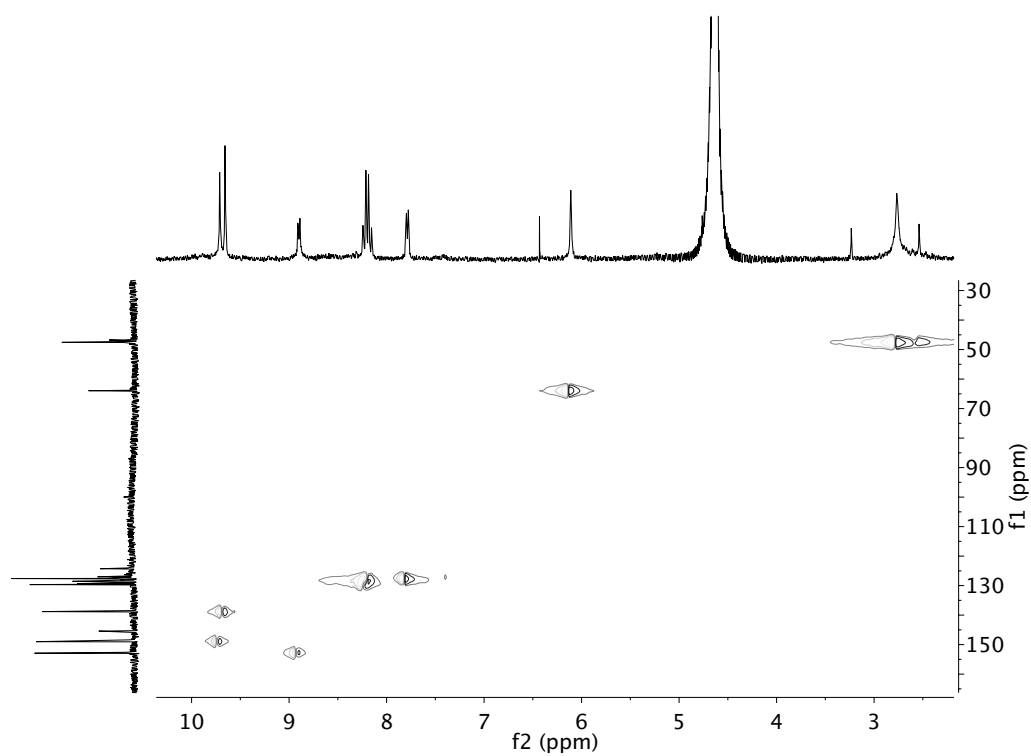
Espectros HSQC (arriba) y HMBC (abajo) (CD<sub>3</sub>CN, 500 y 125 MHz para <sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C, 25 °C) de **51b**·8PF<sub>6</sub>.



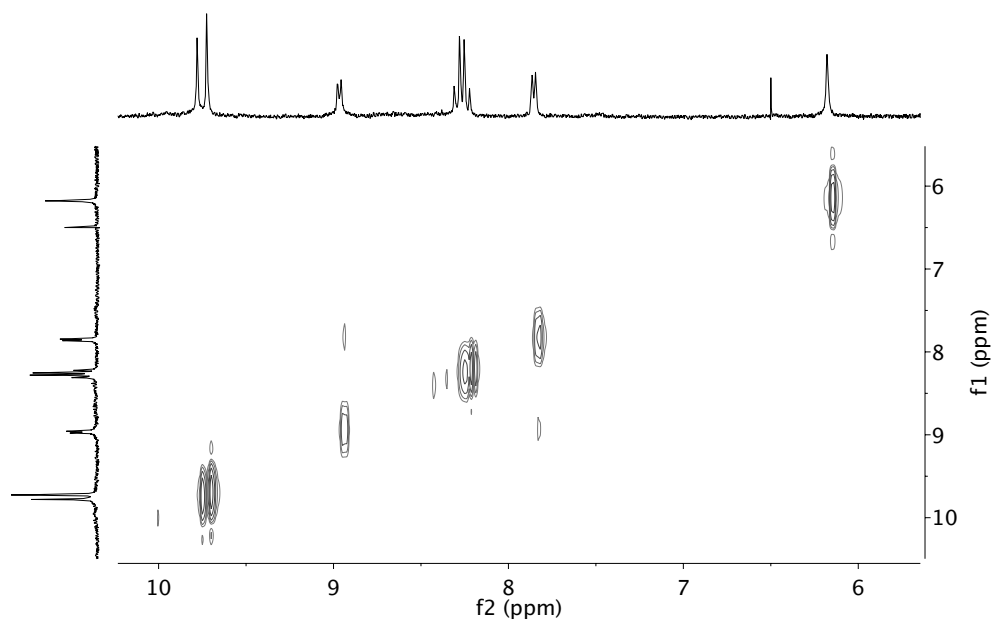


Espectro COSY (CD<sub>3</sub>CN, 500 MHz, 25 °C) de **51b**·8PF<sub>6</sub>.

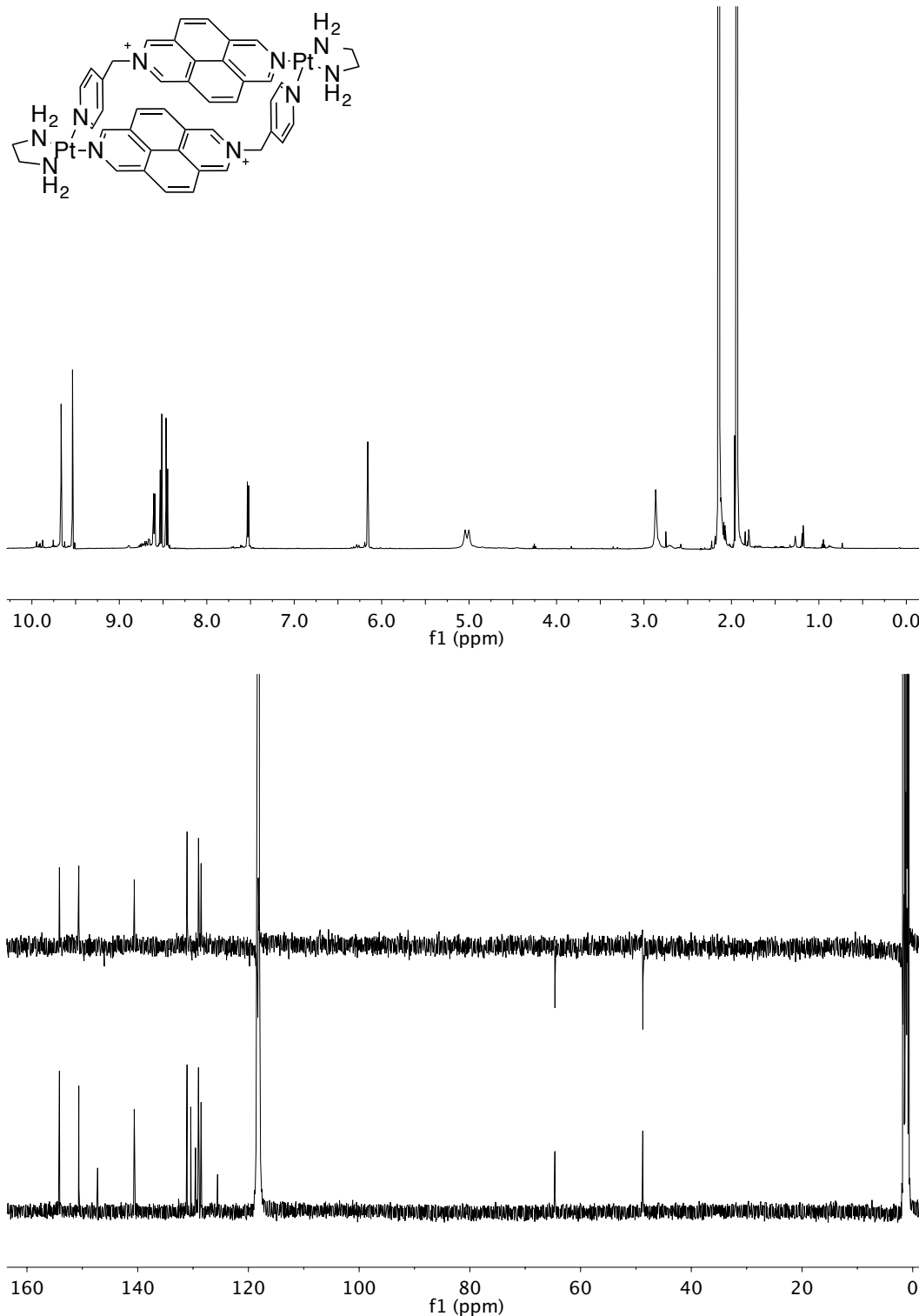
*Metaciclo 52b·6NO<sub>3</sub>*Espectros de RMN de <sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C (D<sub>2</sub>O, 500 y 125 MHz, respectivamente, 25 °C) de **52b**·6NO<sub>3</sub>.



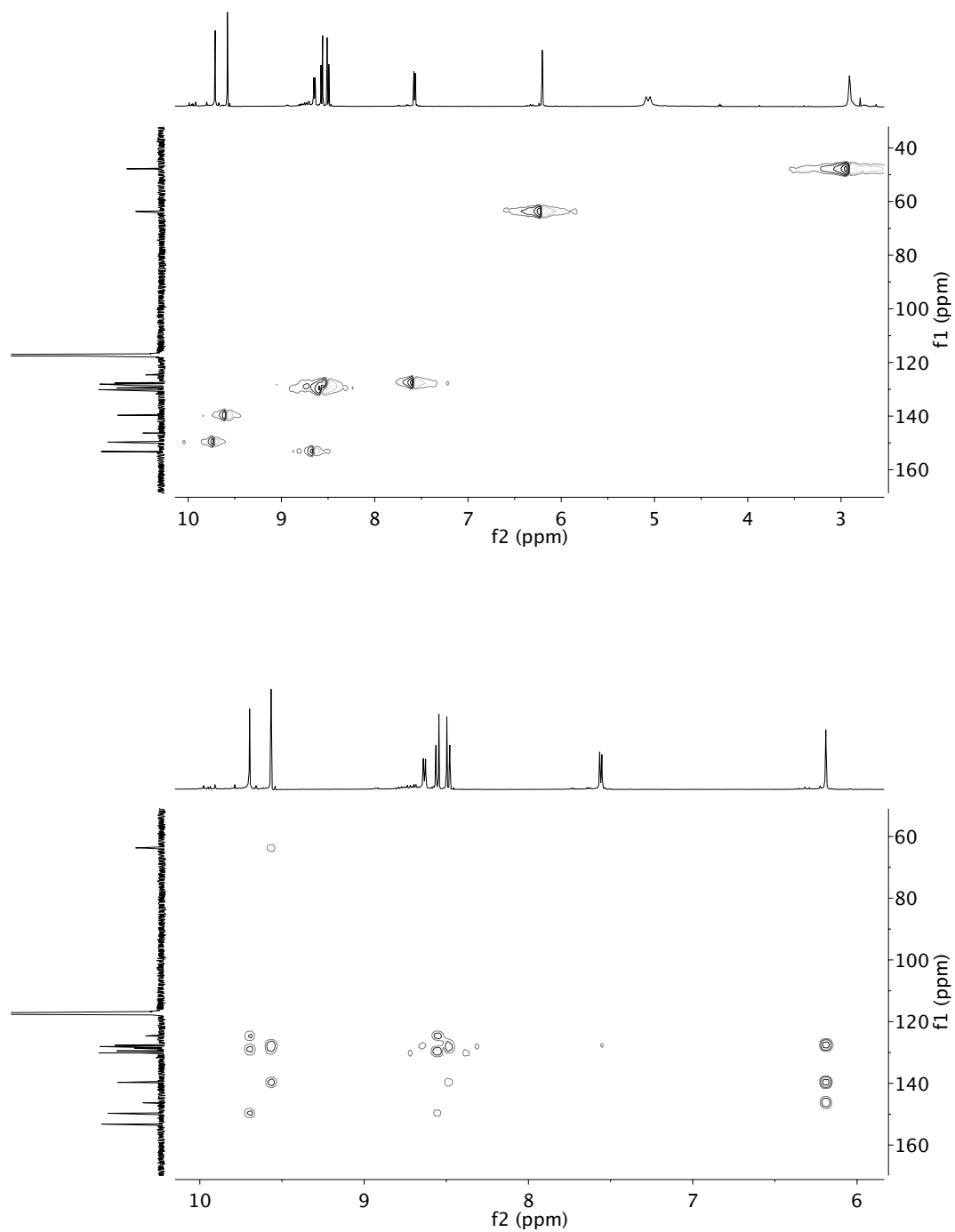
Espectros HSQC (arriba) y HMBC (abajo) ( $\text{D}_2\text{O}$ , 500 y 125 MHz para  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$ , 25 °C) de **52b**·6 $\text{NO}_3$ .



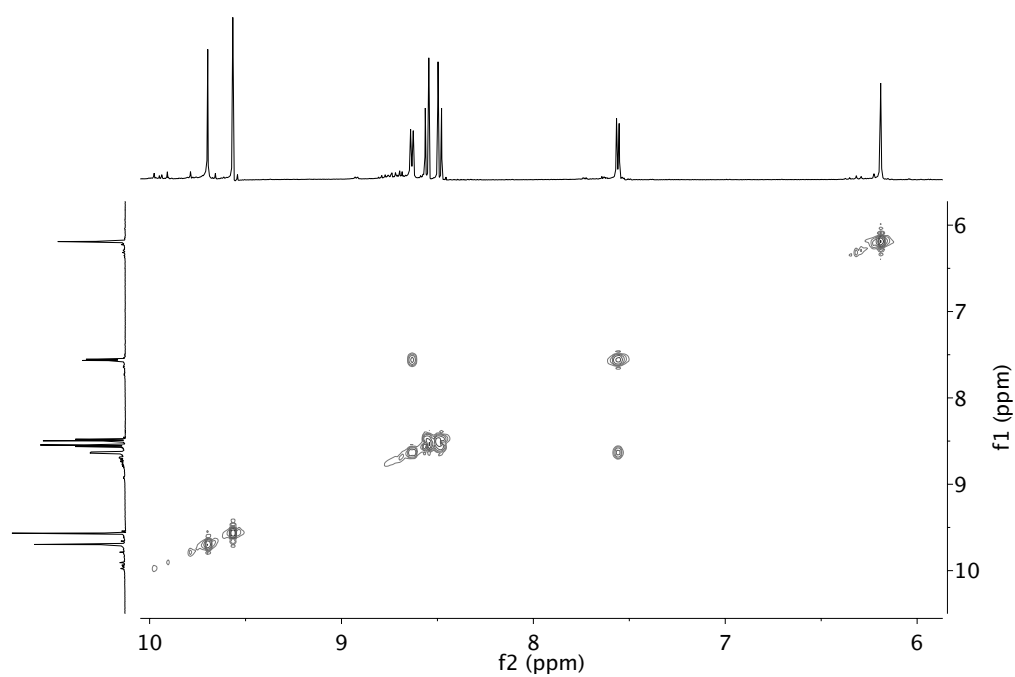
Espectro COSY (D<sub>2</sub>O, 500 MHz, 25 °C) de **52b**·6NO<sub>3</sub>.

*Metalociclo 52b·6PF<sub>6</sub>*

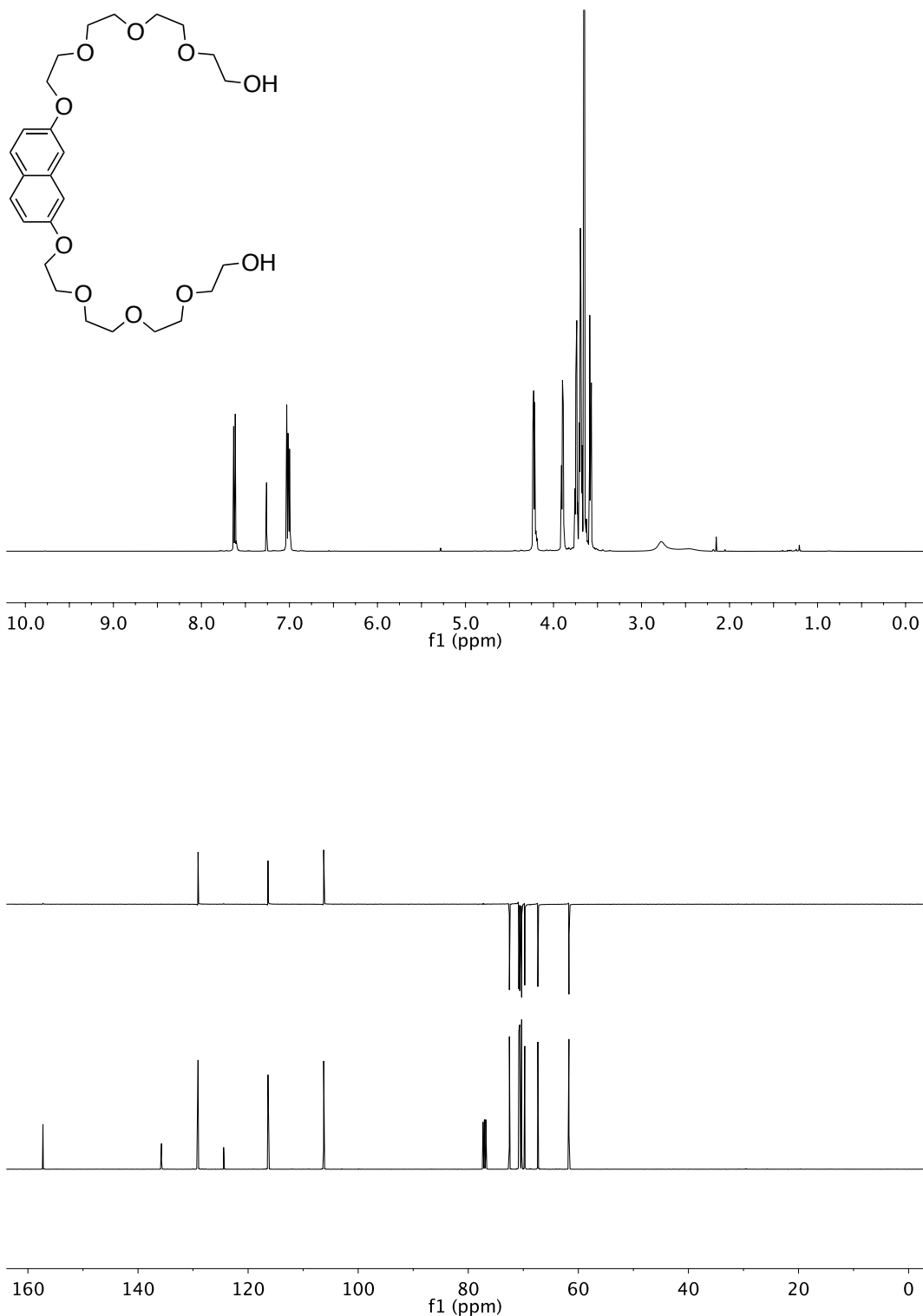
Espectros de RMN de <sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C (CD<sub>3</sub>CN, 500 y 125 MHz, respectivamente, 25 °C) de **52b**·6PF<sub>6</sub>.



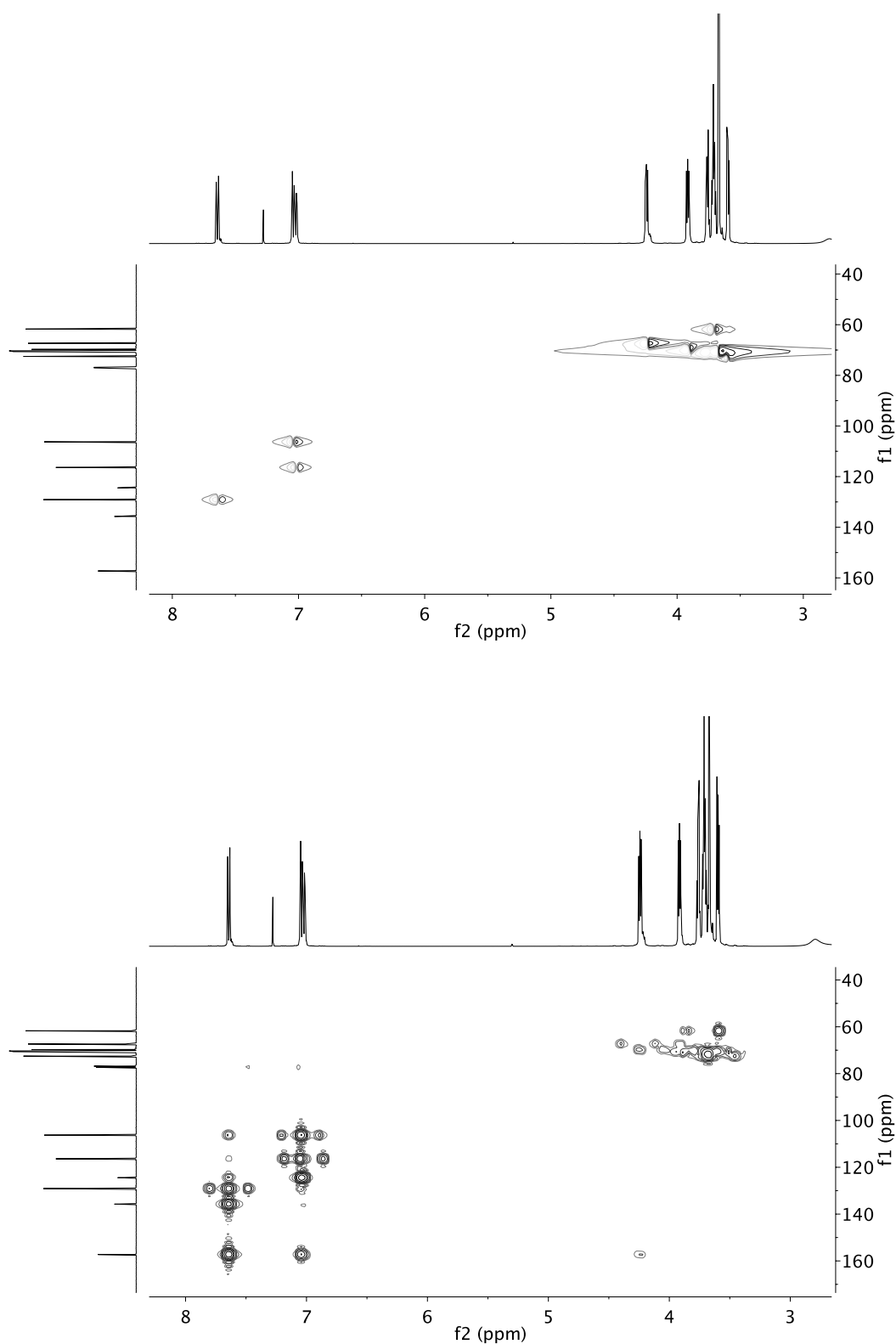
Espectros HSQC (arriba) y HMBC (abajo) ( $CD_3CN$ , 500 y 125 MHz para  $^1H$  y  $^{13}C$ , 25 °C) de  $52b \cdot 6PF_6$ .



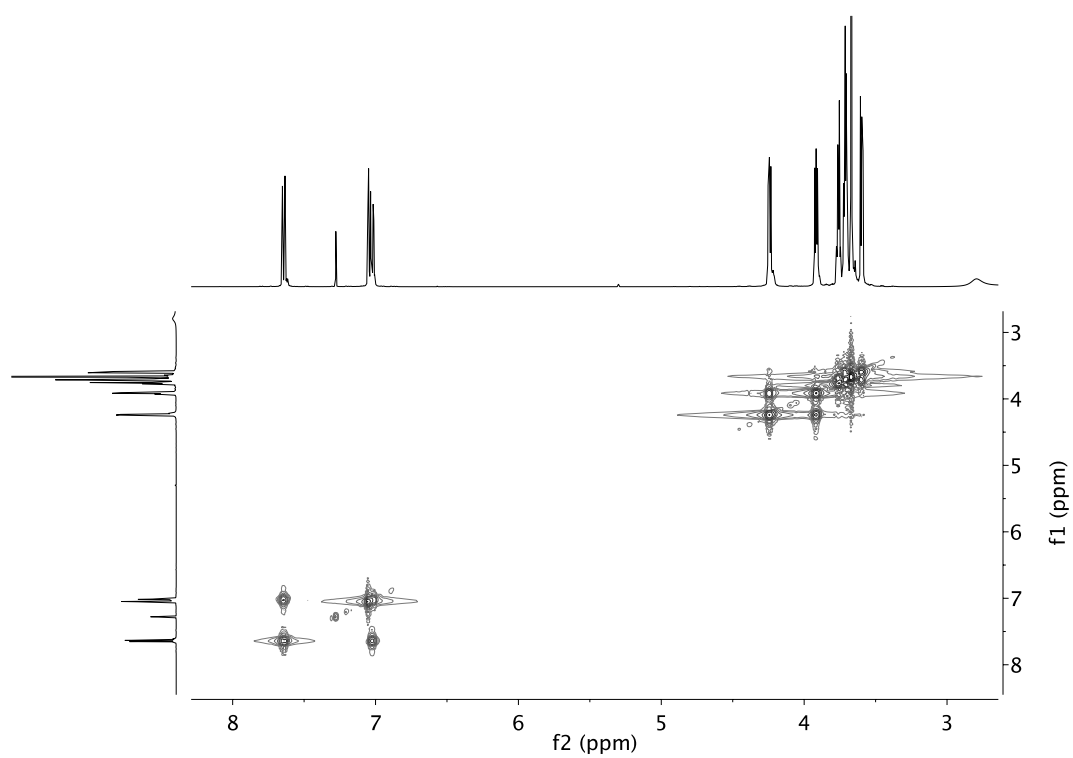
Espectro COSY ( $\text{CD}_3\text{CN}$ , 500 MHz, 25 °C) de **52b**·6PF<sub>6</sub>.

*Sustrato 60*Espectros de RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 500 y 125 MHz, respectivamente, 25 °C) de **60**.

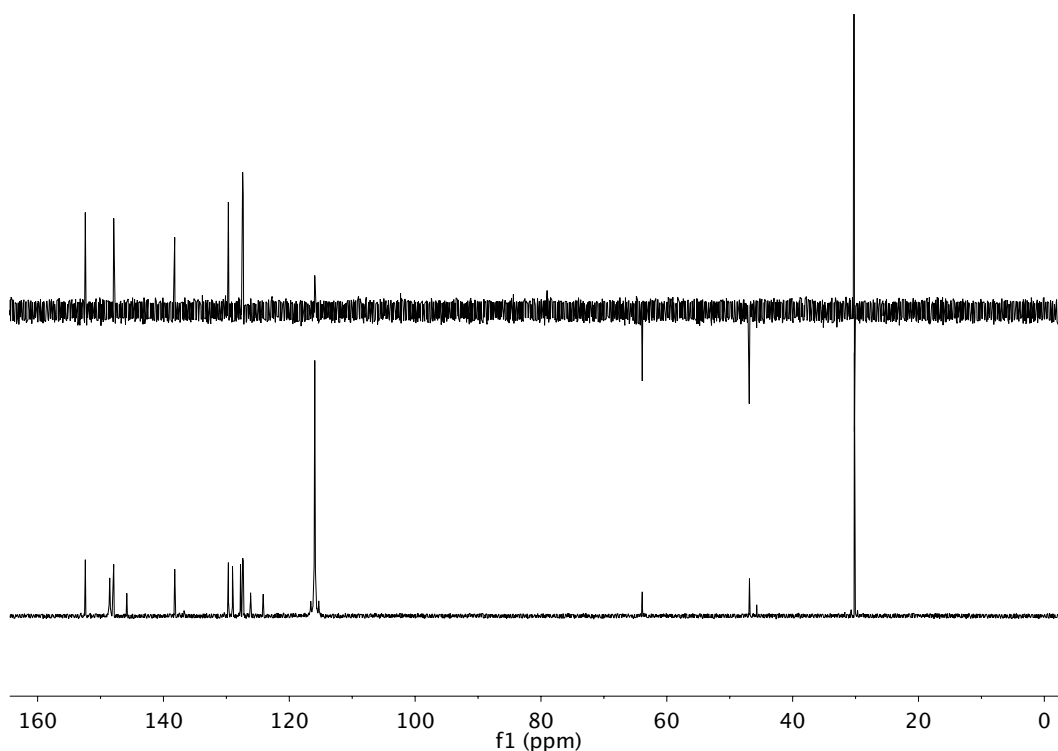
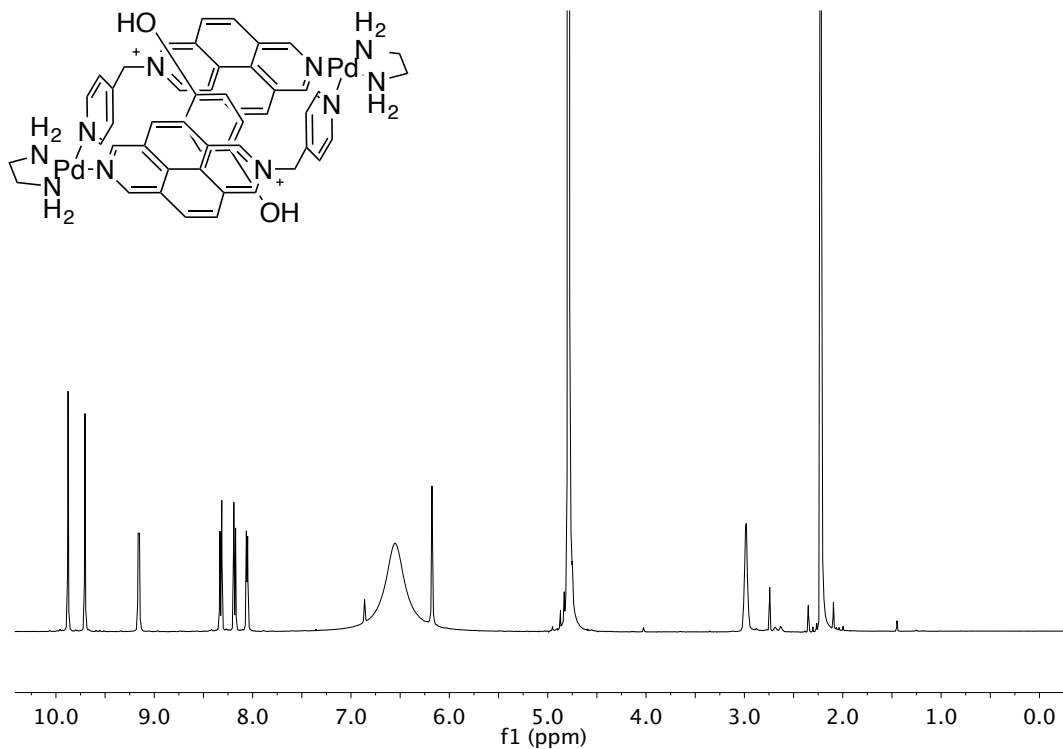




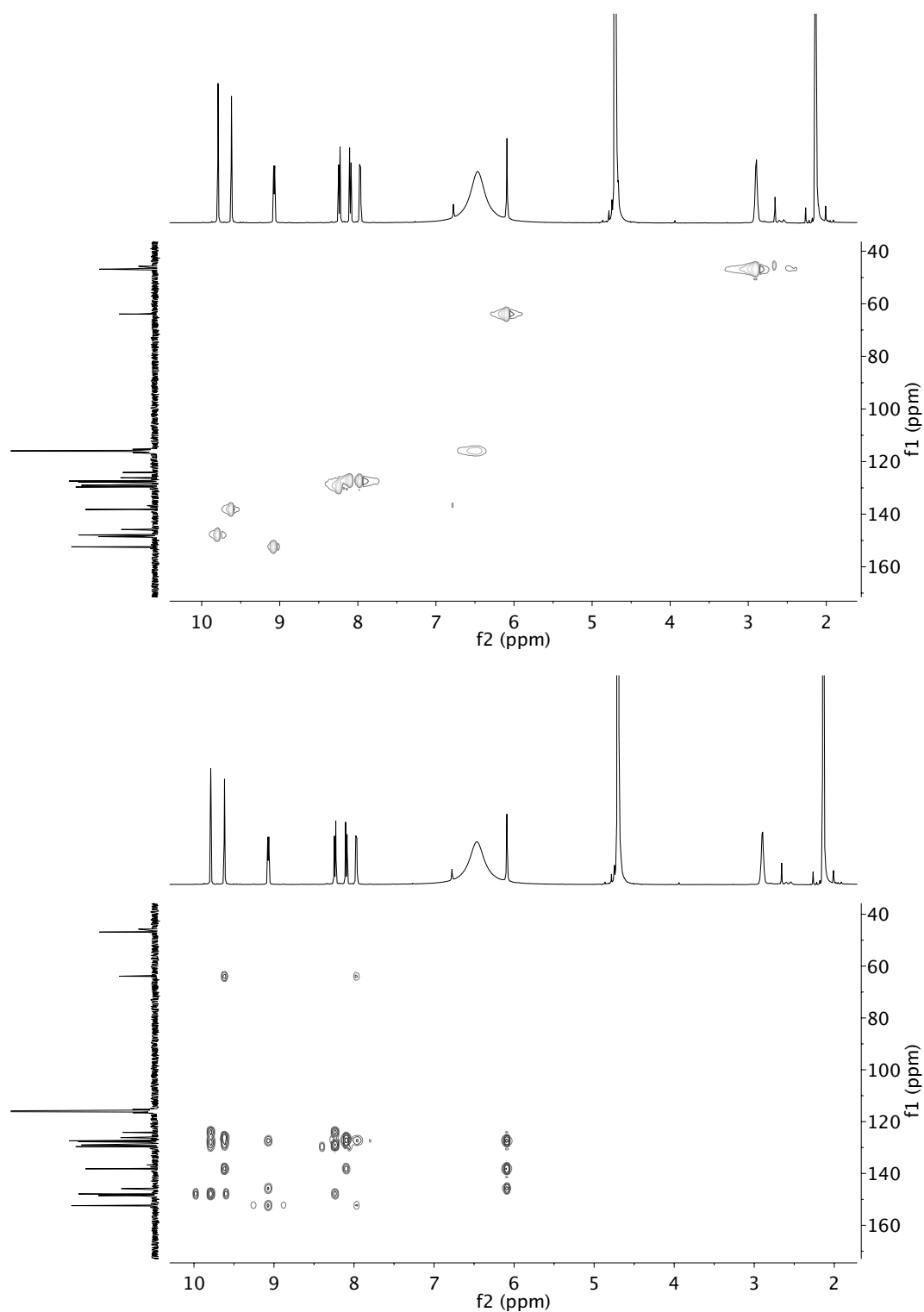
Espectros HSQC (arriba) y HMBC (abajo) ( $\text{CDCl}_3$ , 500 y 125 MHz para  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$ , 25 °C) de **60**.



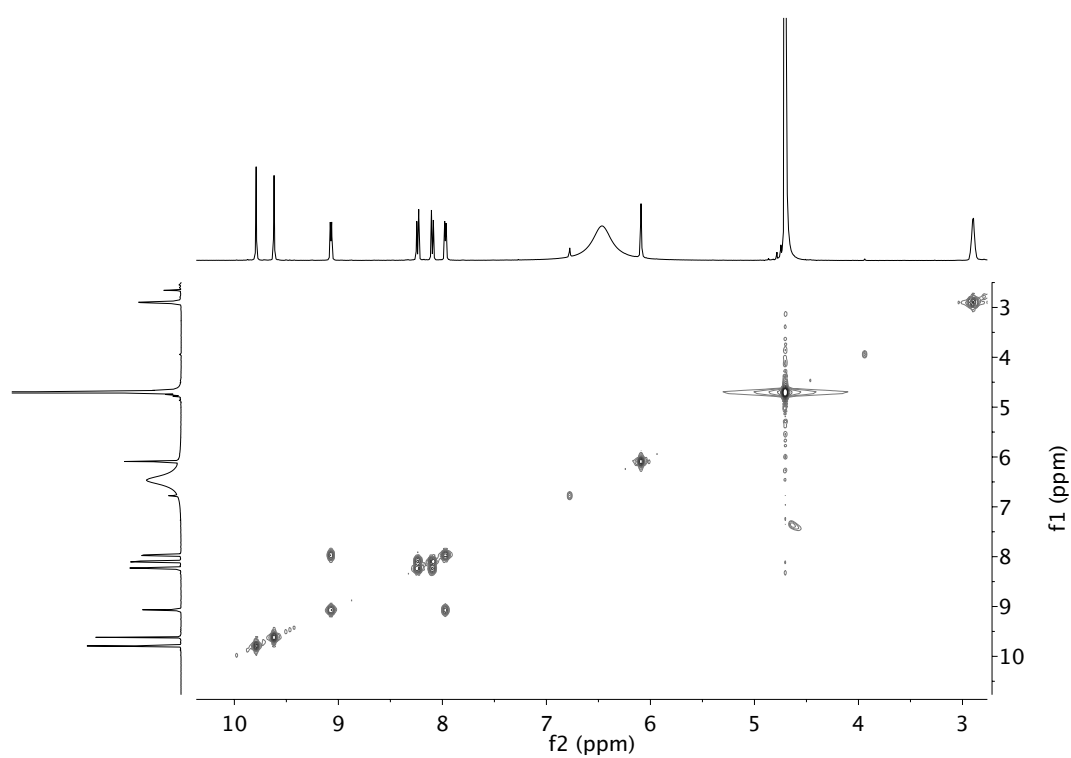
Espectro COSY (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz, 25 °C) de **60**.

*Complejo de inclusión 40C52a·6NO<sub>3</sub>*

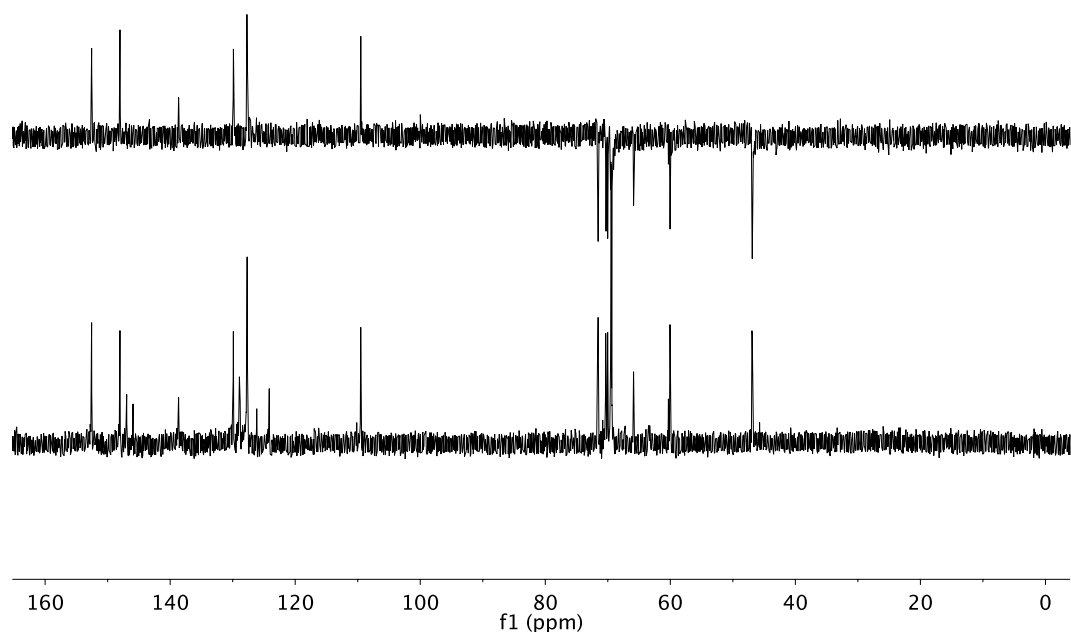
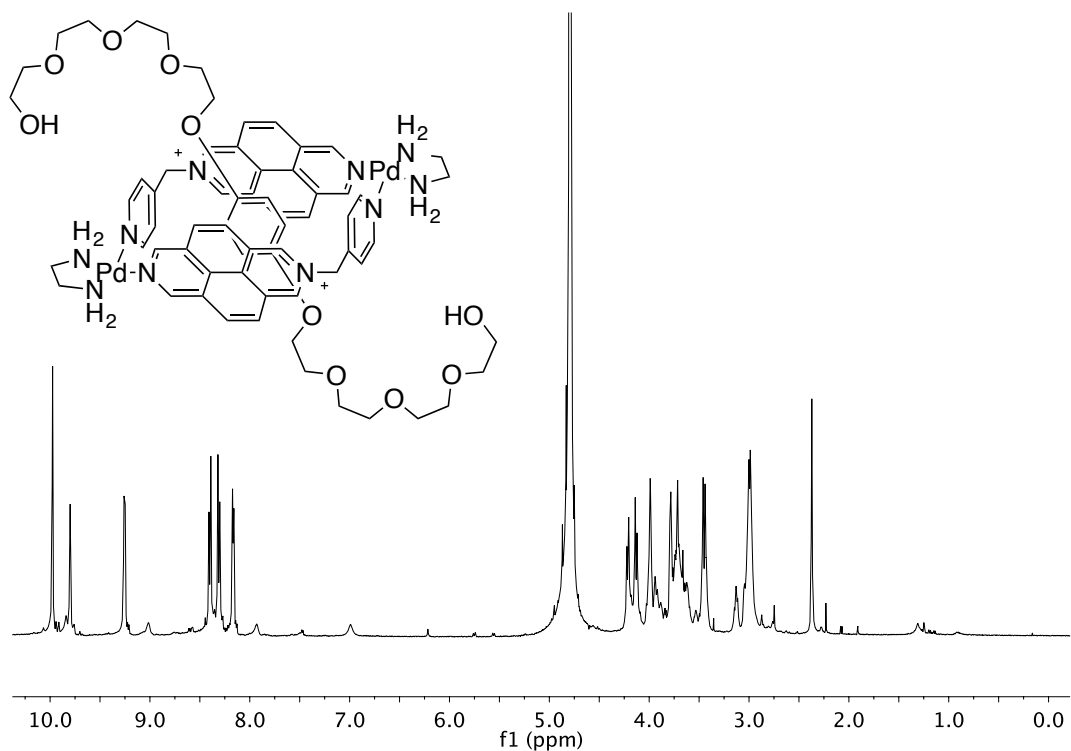
Espectros de RMN de <sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C (D<sub>2</sub>O, 500 y 125 MHz, respectivamente, 25 °C) de **40C52a·6NO<sub>3</sub>** con exceso de **40**.



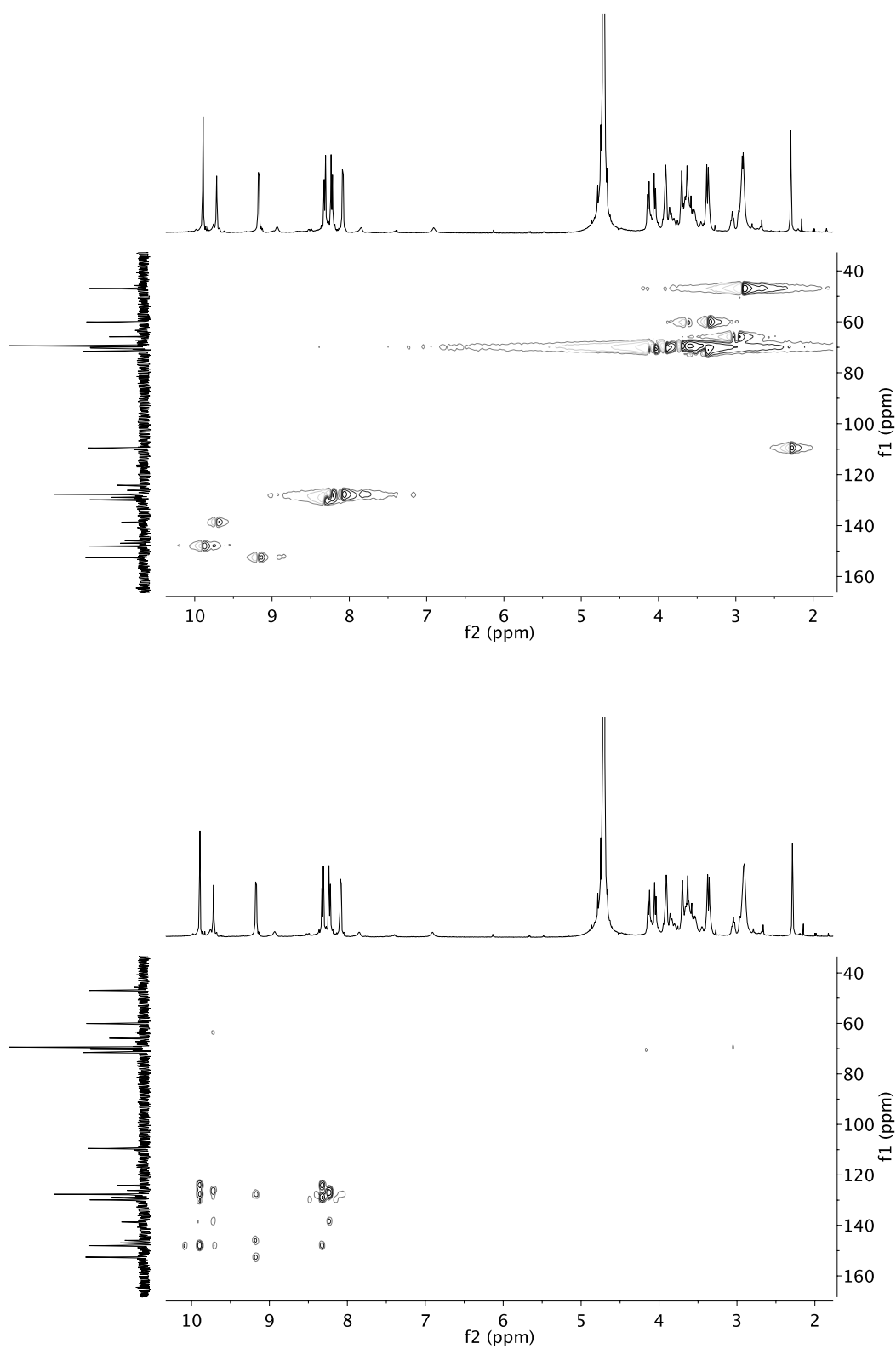
Espectros HSQC (arriba) y HMBC (abajo) ( $D_2O$ , 500 y 125 MHz para  $^1H$  y  $^{13}C$ , 25 °C) de **40C52a·6NO<sub>3</sub>** con exceso de **40**.



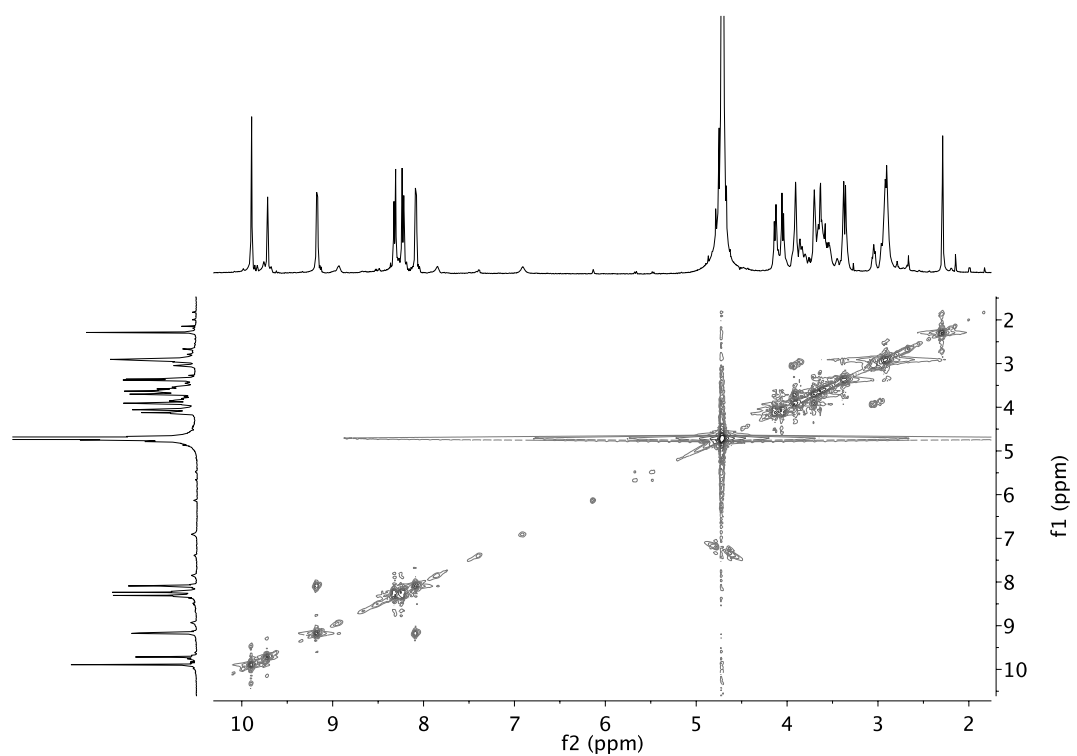
Espectro COSY ( $D_2O$ , 500 MHz, 25 °C) de  $40C52a \cdot 6NO_3$  con exceso de **40**.

*Complejo de inclusión 58C52a·6NO<sub>3</sub>*

Espectros de RMN de <sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C (D<sub>2</sub>O, 500 y 125 MHz, respectivamente, 25 °C) de **58C52a·6NO<sub>3</sub>**.

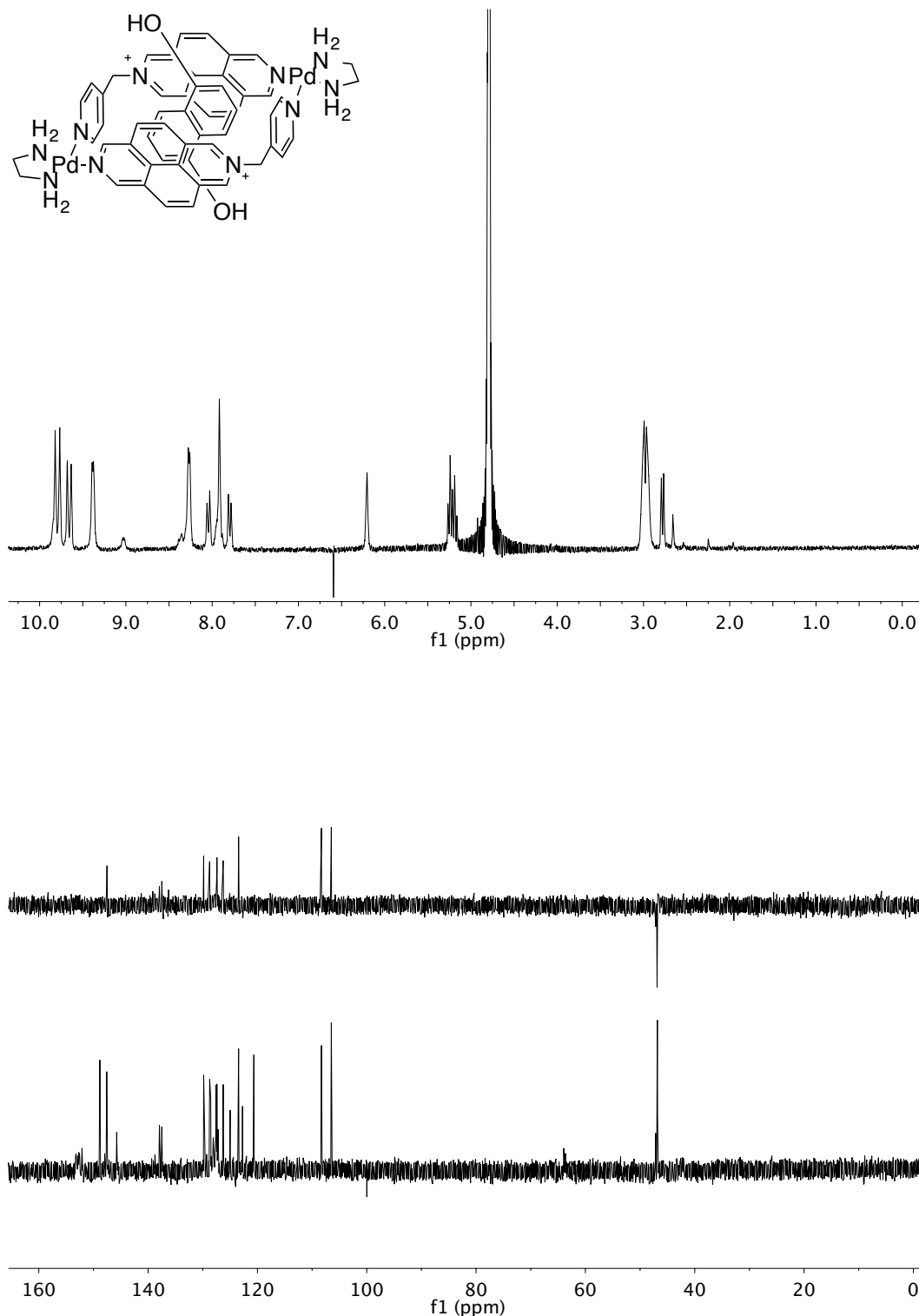


Espectros HSQC (arriba) y HMBC (abajo) (D<sub>2</sub>O, 500 y 125 MHz para <sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C, 25 °C) de **58C52a·6NO<sub>3</sub>**.

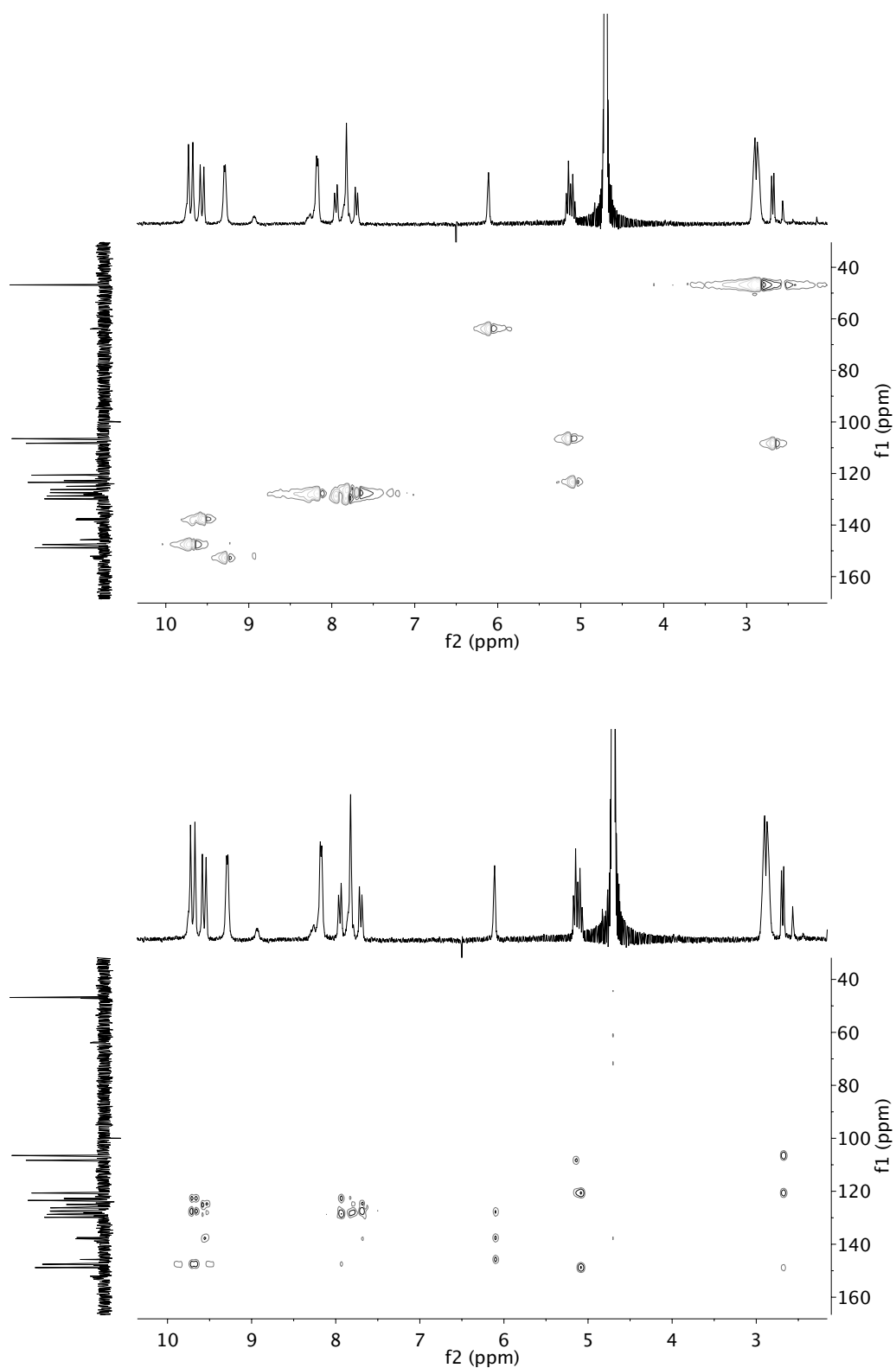


Espectro COSY (D<sub>2</sub>O, 500 MHz, 25 °C) de **58C52a**·6NO<sub>3</sub>.

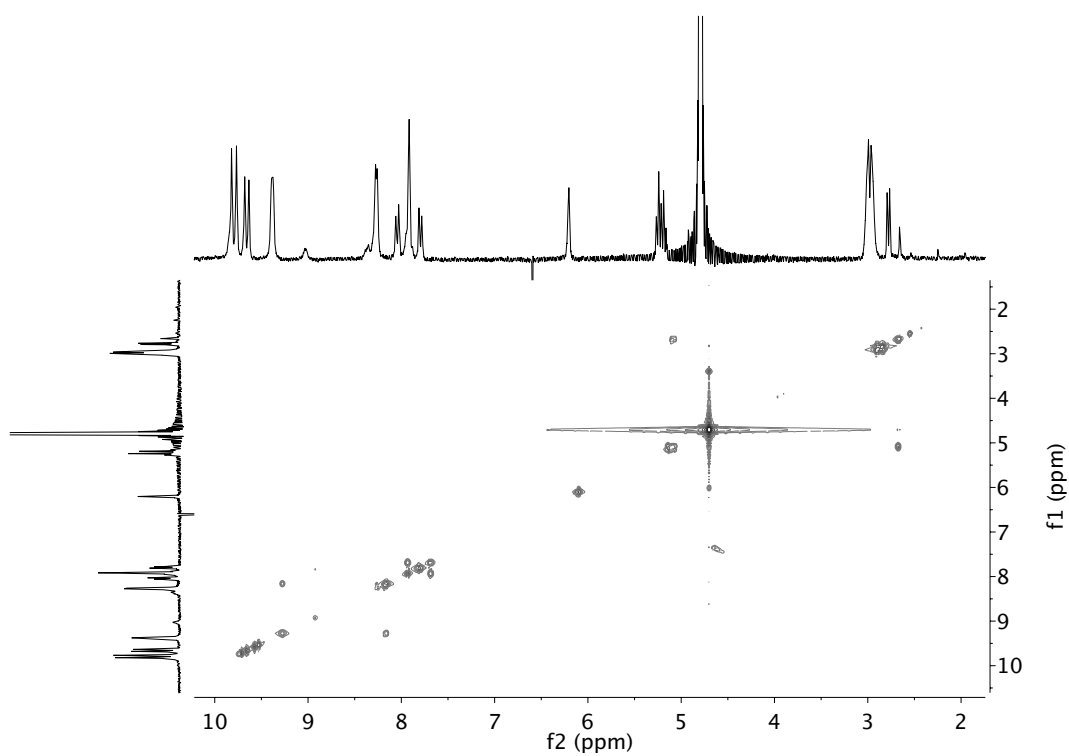


*Complejo de inclusión 56C52a·6NO<sub>3</sub>*

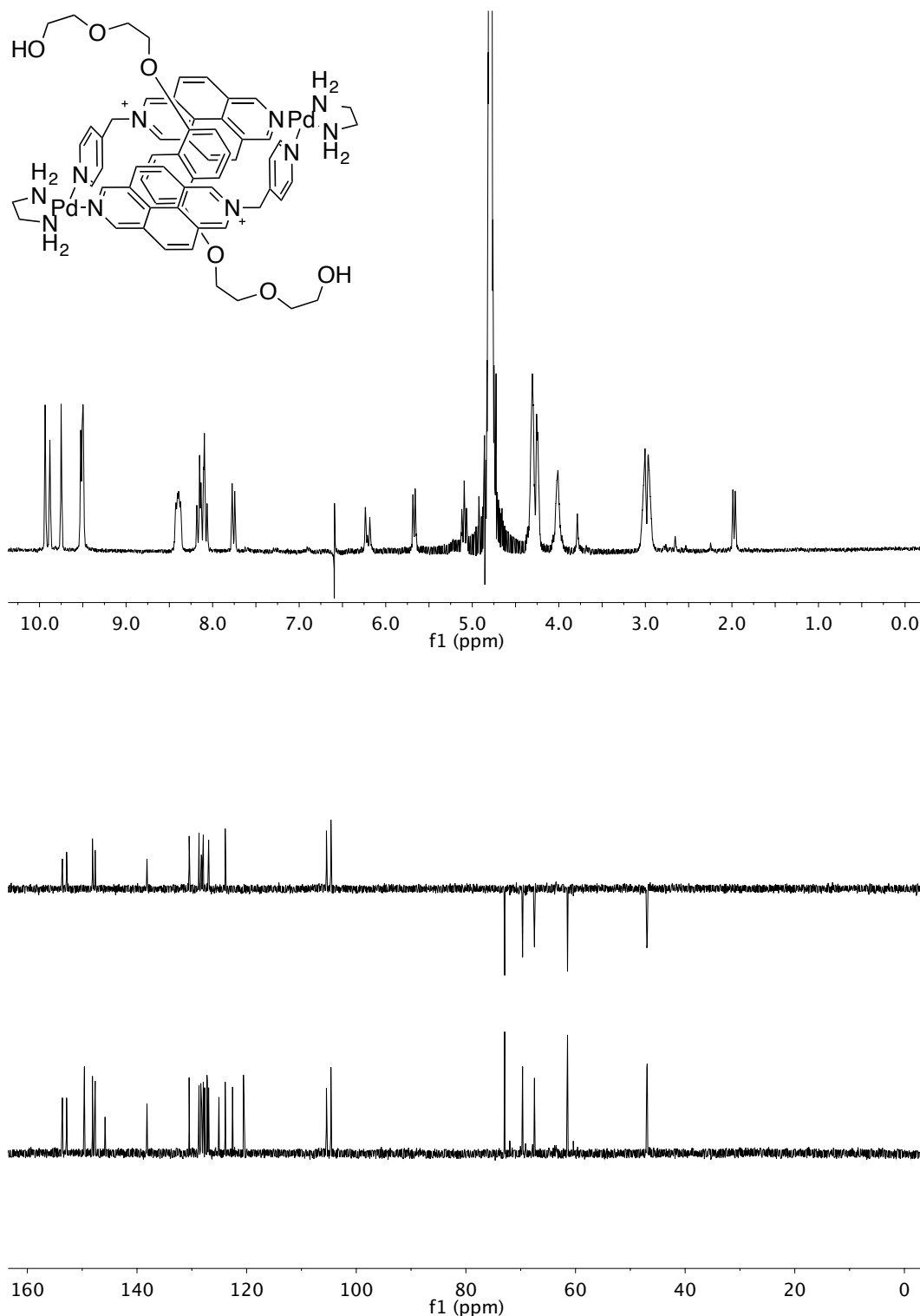
Espectros de RMN de <sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C (D<sub>2</sub>O, 500 y 125 MHz, respectivamente, 25 °C) de **56C52a·6NO<sub>3</sub>**.



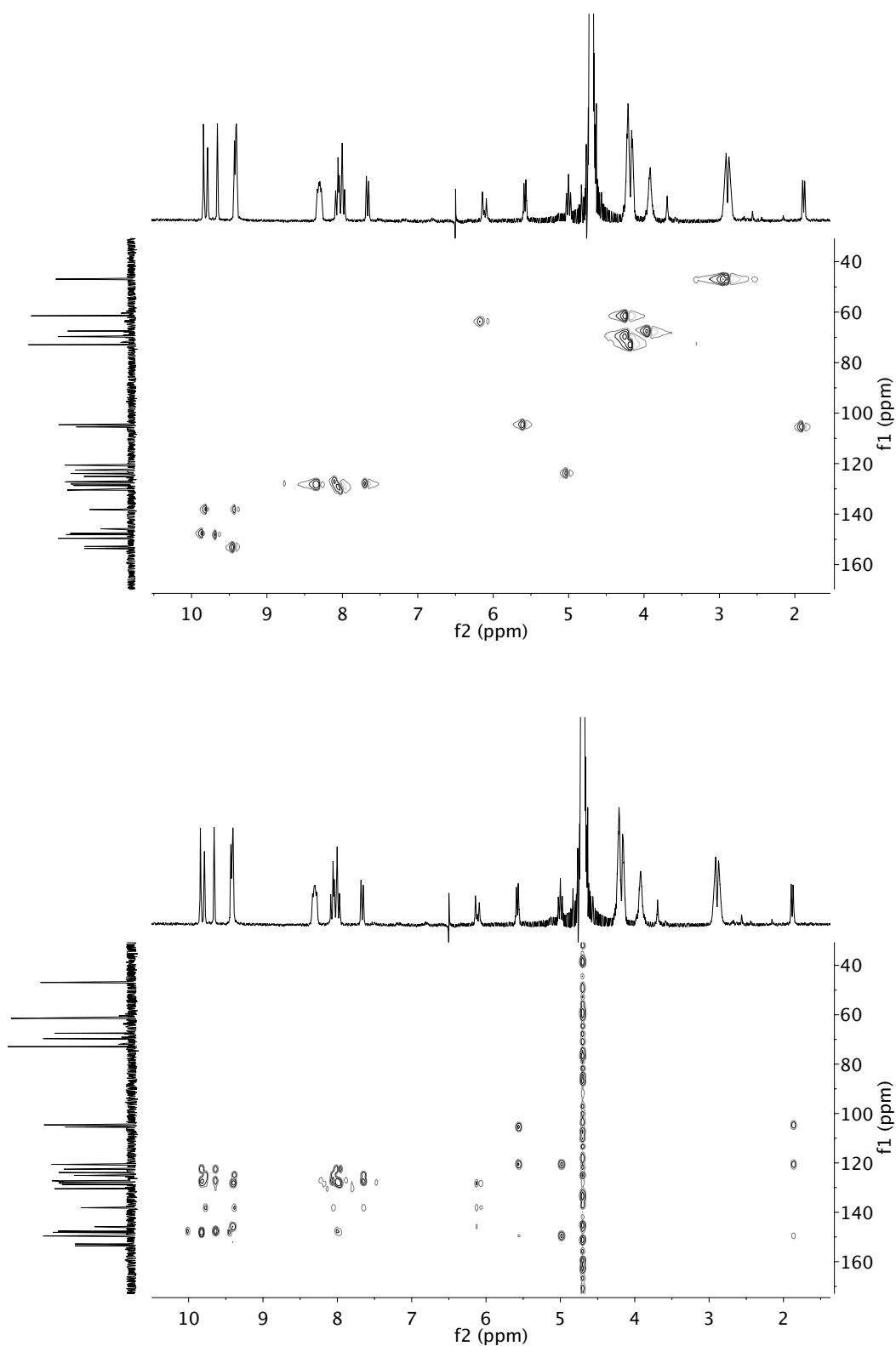
Espectros HSQC (arriba) y HMBC (abajo) (D<sub>2</sub>O, 500 y 125 MHz para <sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C, 25 °C) de **56C52a·6NO<sub>3</sub>**.



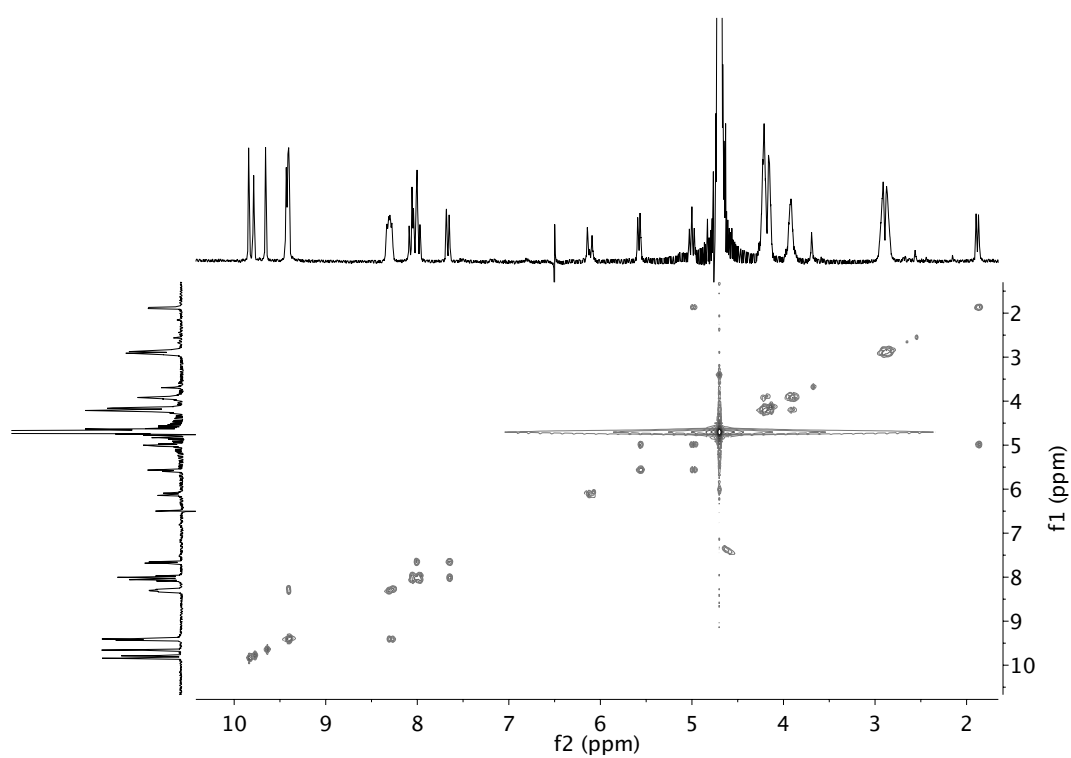
Espectro COSY (D<sub>2</sub>O, 500 MHz, 25 °C) de **56C52a**·6NO<sub>3</sub>.

*Complejo de inclusión 41C52a·6NO<sub>3</sub>*

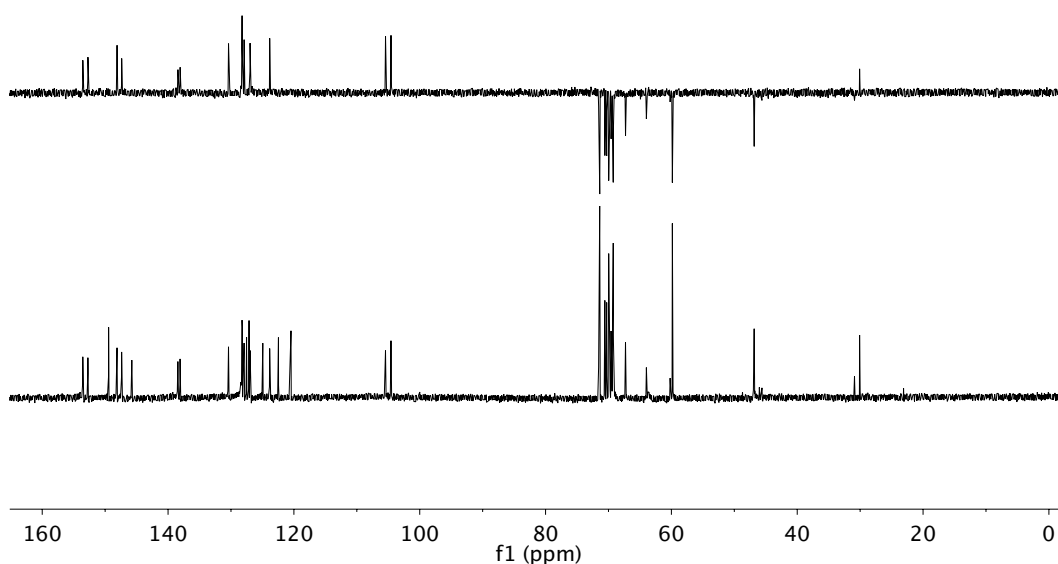
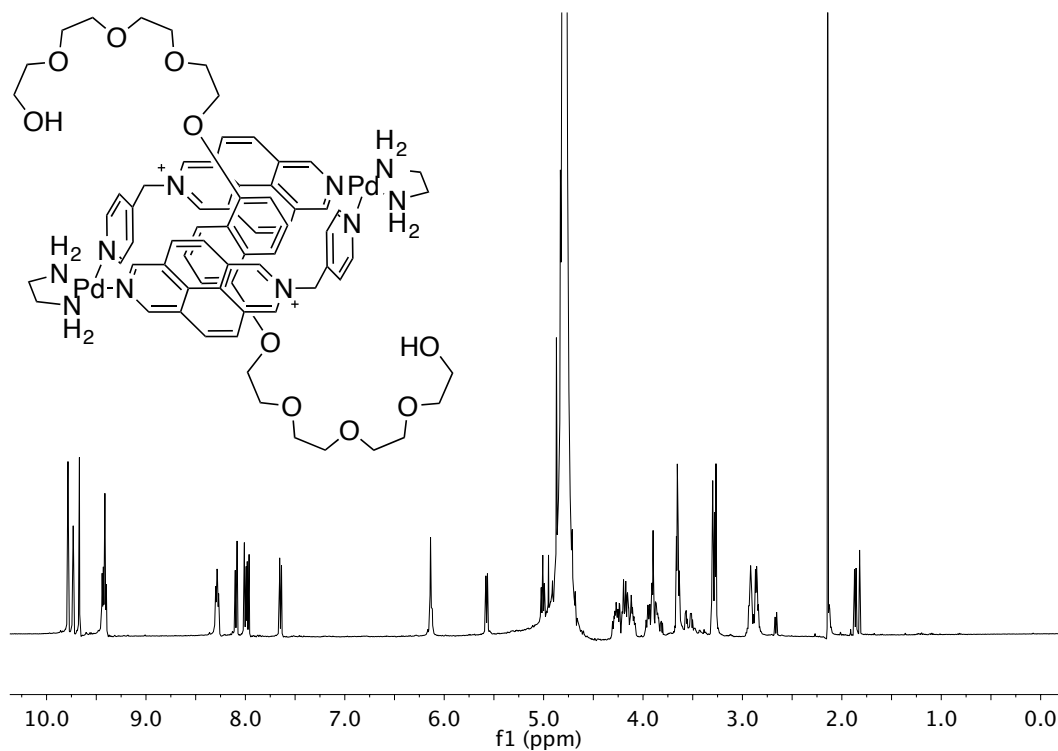
Espectros de RMN de <sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C (D<sub>2</sub>O, 500 y 125 MHz, respectivamente, 25 °C) de **41C52a·6NO<sub>3</sub>**.



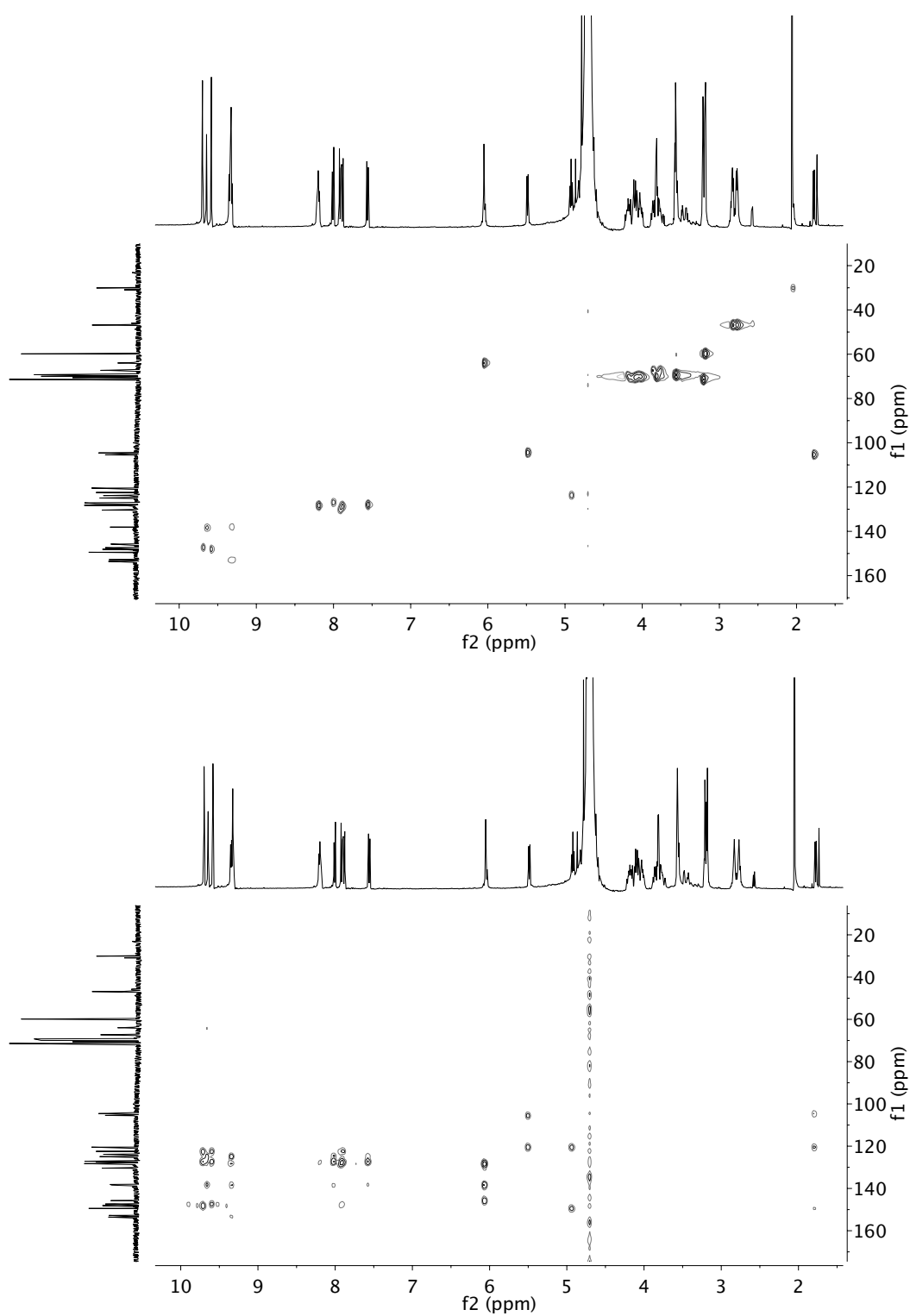
Espectros HSQC (arriba) y HMBC (abajo) (D<sub>2</sub>O, 500 y 125 MHz para <sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C, 25 °C) de **41C52a·6NO<sub>3</sub>**.



Espectro COSY (D<sub>2</sub>O, 500 MHz, 25 °C) de **41C52a**·6NO<sub>3</sub>.

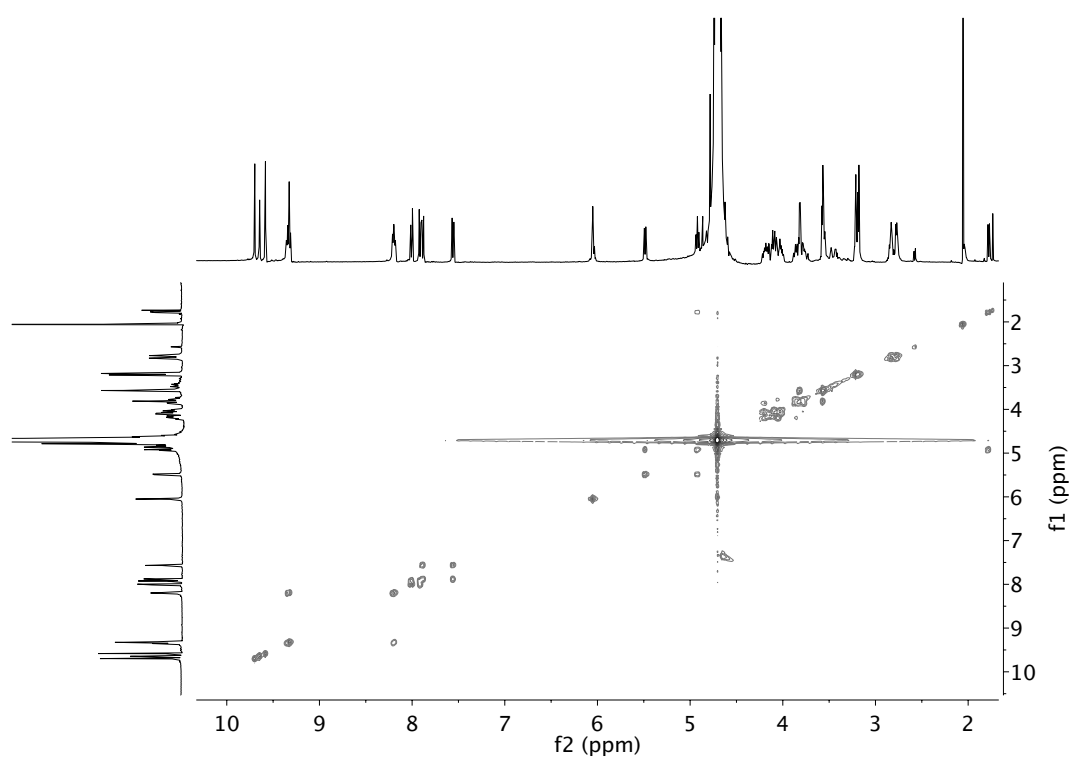
*Complejo de inclusión 59C52a·6NO<sub>3</sub>*

Espectros de RMN de <sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C (D<sub>2</sub>O, 500 y 125 MHz, respectivamente, 25 °C) de **59C52a·6NO<sub>3</sub>**.

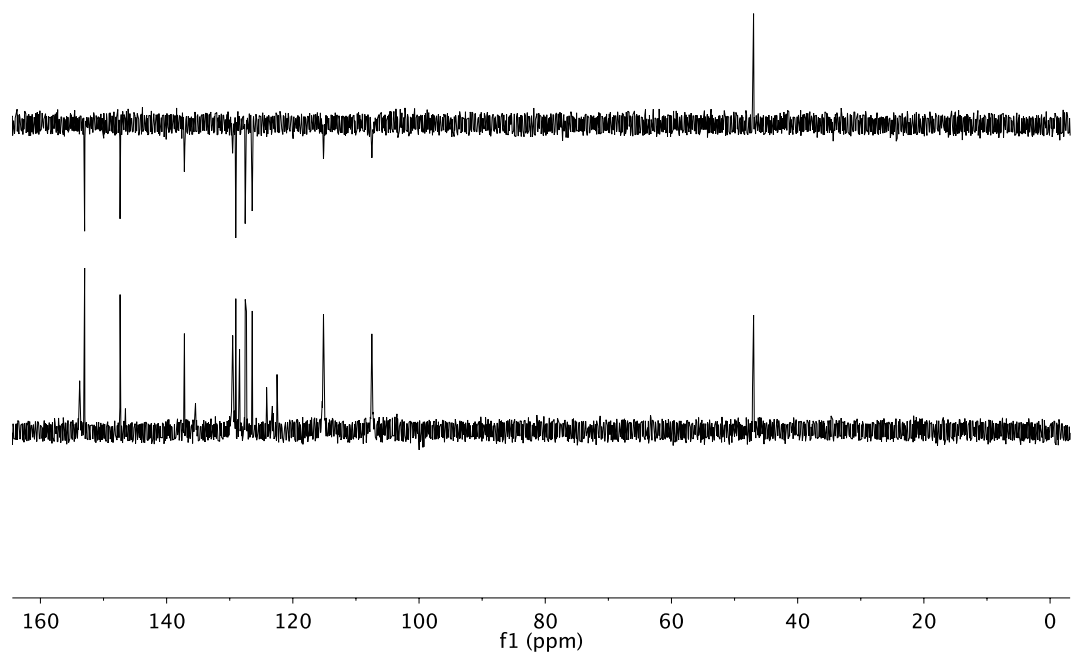
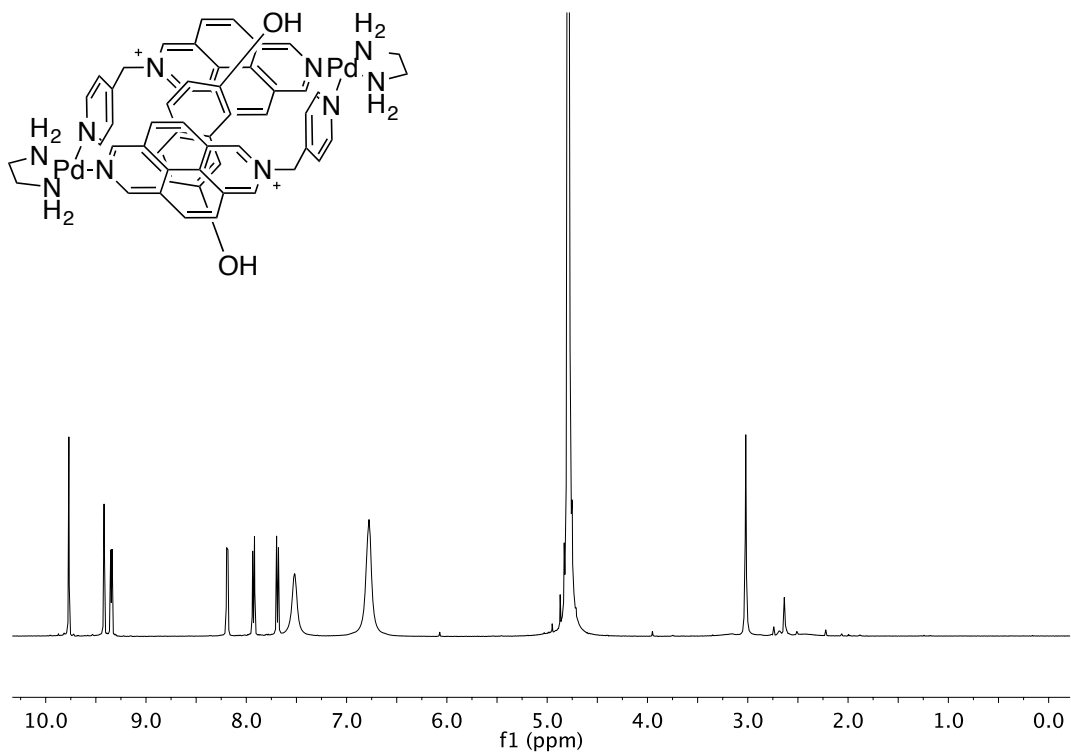


Espectros HSQC (arriba) y HMBC (abajo) ( $D_2O$ , 500 y 125 MHz para  $^1H$  y  $^{13}C$ , 25 °C) de **59C52a**·6NO<sub>3</sub>.

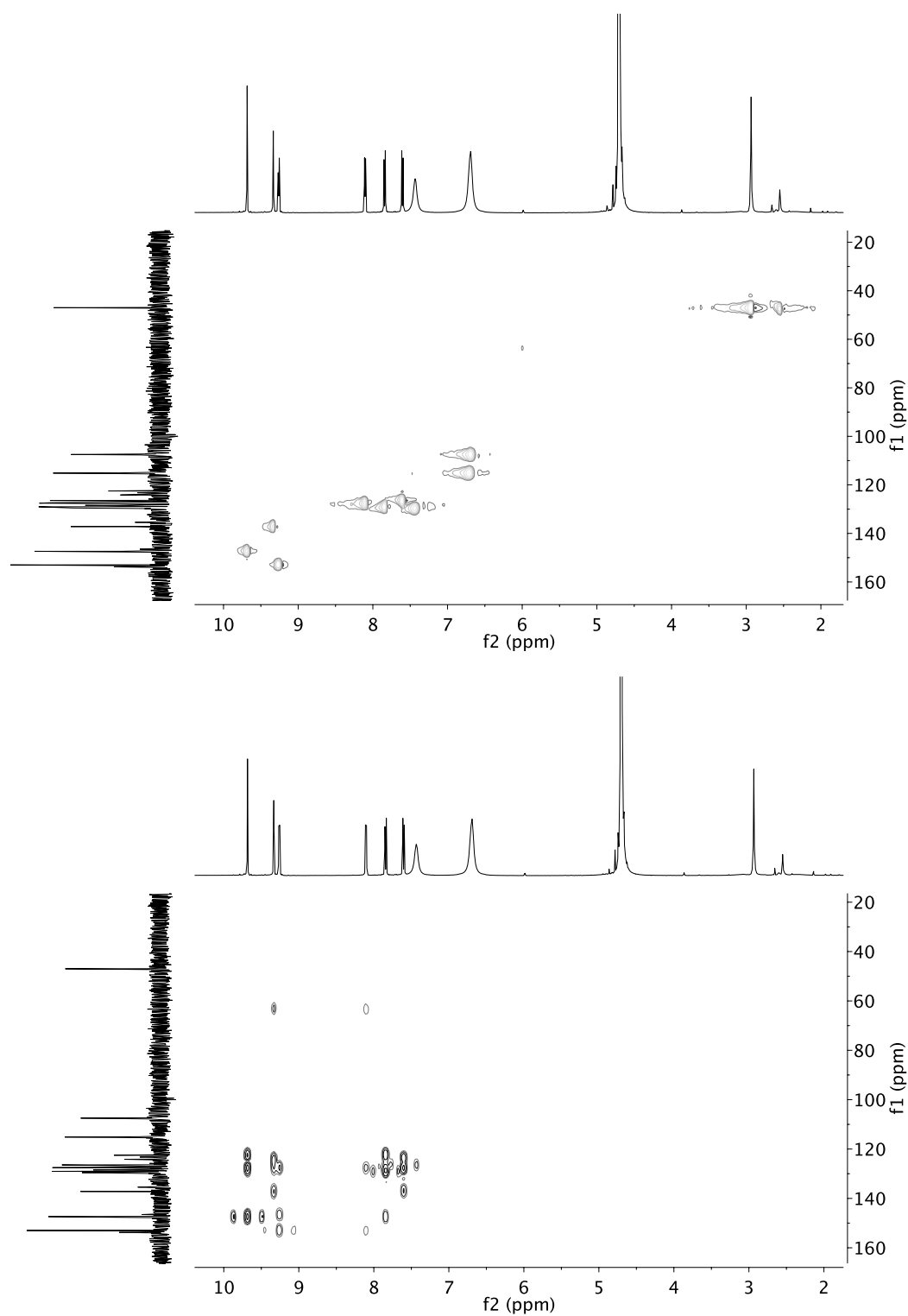




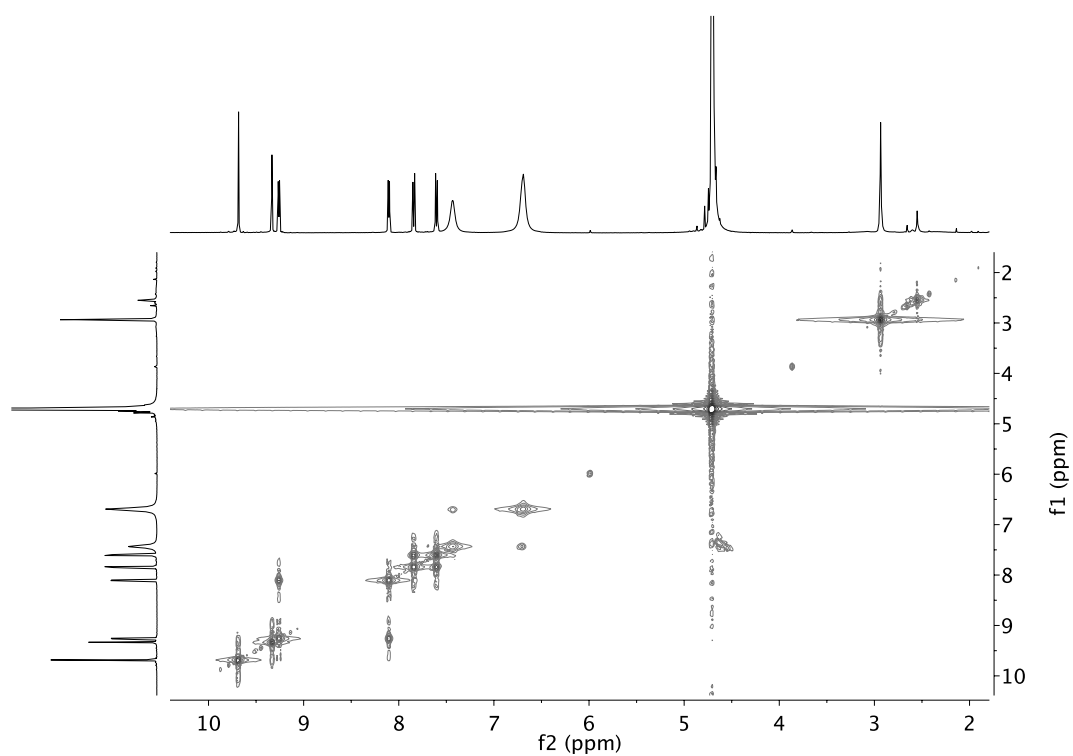
Espectro COSY ( $D_2O$ , 500 MHz, 25 °C) de **59C52a**·6NO<sub>3</sub>.

*Complejo de inclusión 57C52a·6NO<sub>3</sub>*

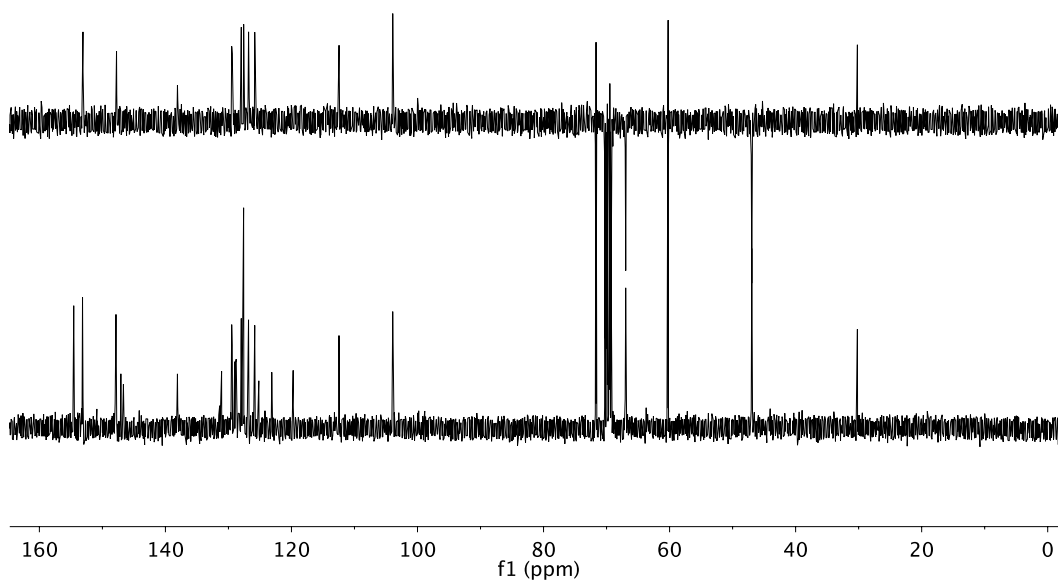
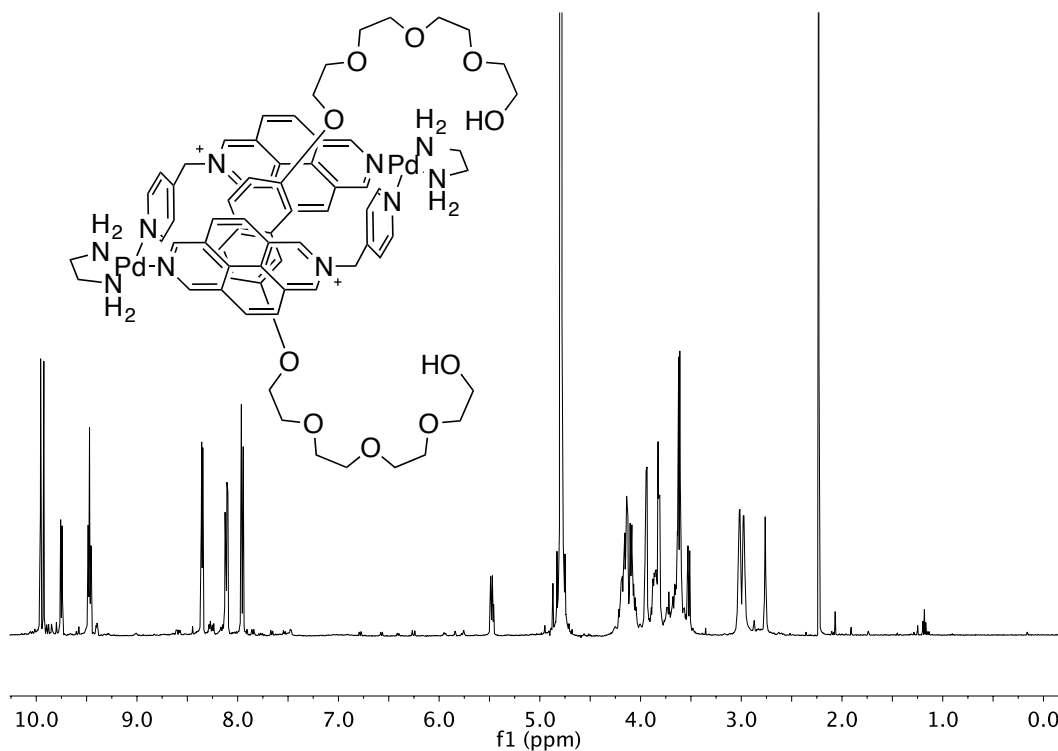
Espectros de RMN de <sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C (D<sub>2</sub>O, 500 y 125 MHz, respectivamente, 25 °C) de *57C52a·6NO<sub>3</sub>* con exceso de *57*.



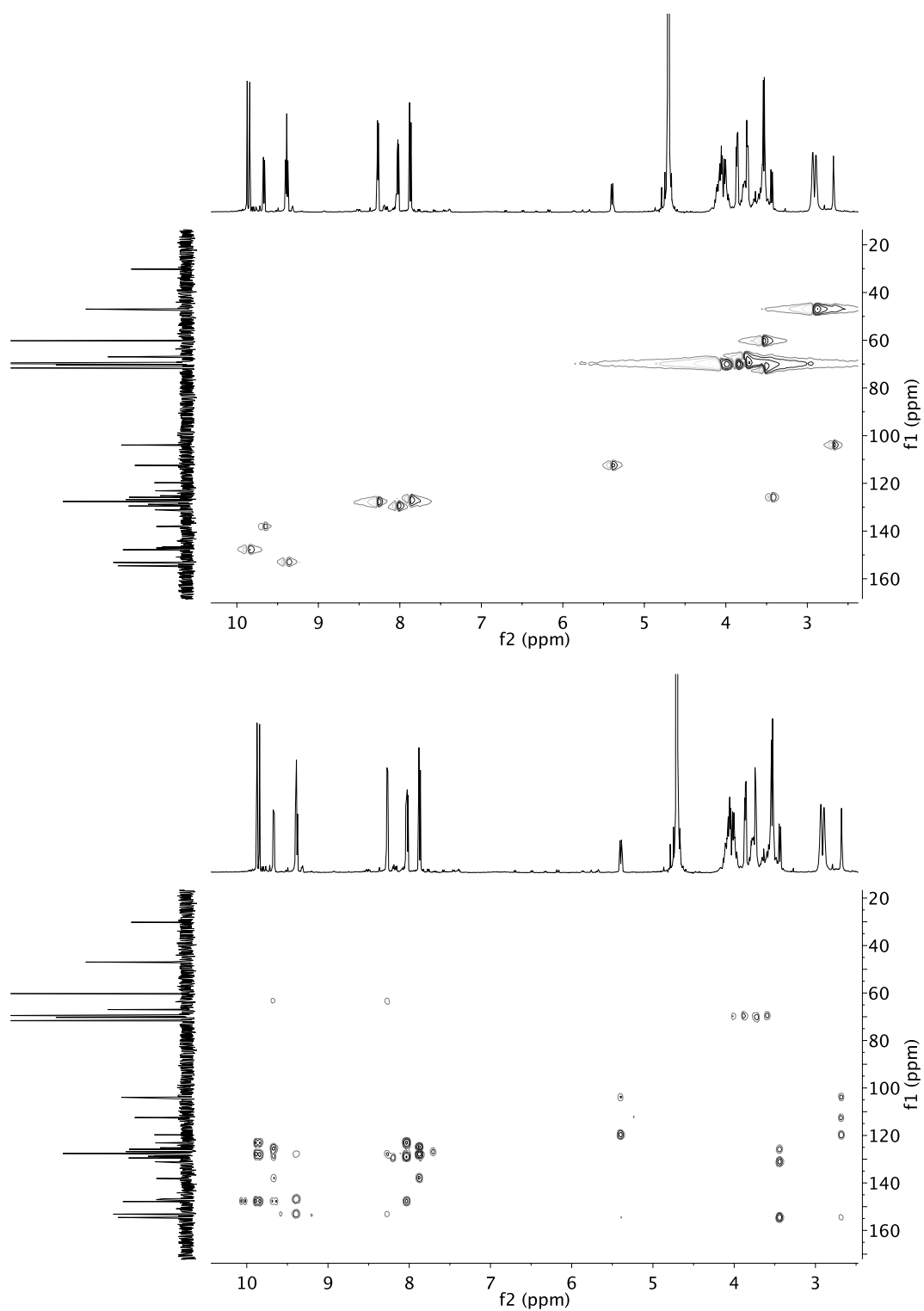
Espectros HSQC (arriba) y HMBC (abajo) (D<sub>2</sub>O, 500 y 125 MHz para <sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C, 25 °C) de **57C52a·6NO<sub>3</sub>** con exceso de **57**.



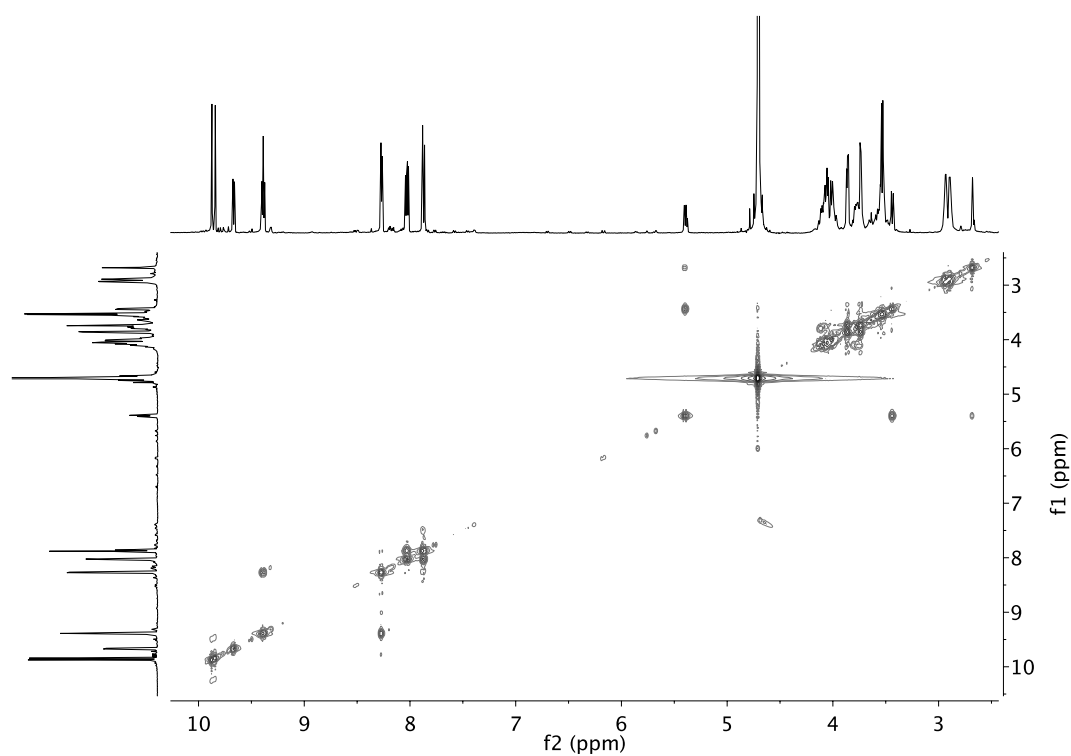
Espectro COSY ( $D_2O$ , 500 MHz, 25 °C) de **57C52a**·6NO<sub>3</sub> con exceso de **57**.

*Complejo de inclusión 60C52a·6NO<sub>3</sub>*

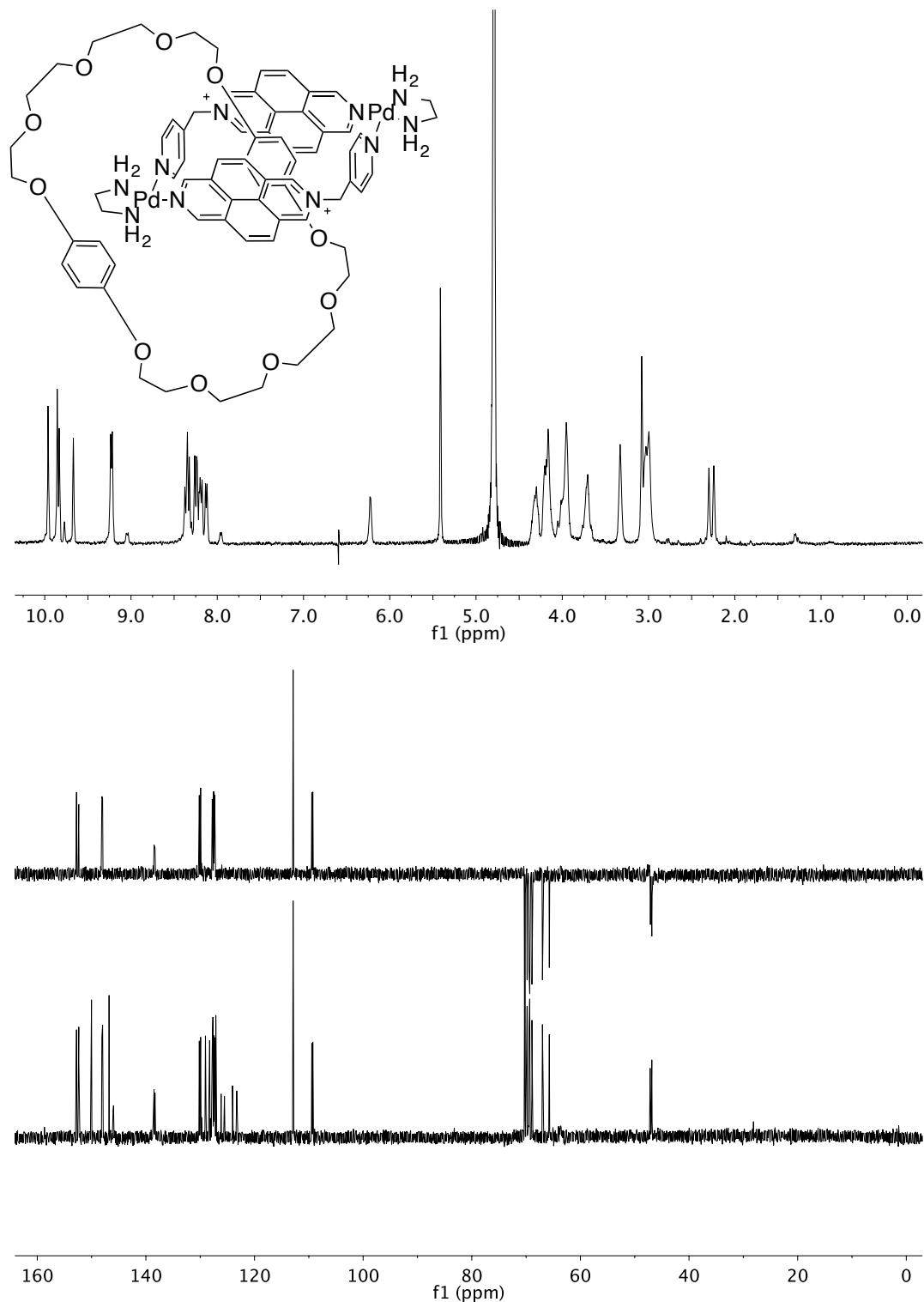
Espectros de RMN de <sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C (D<sub>2</sub>O, 500 y 125 MHz, respectivamente, 25 °C) de **60C52a·6NO<sub>3</sub>**.



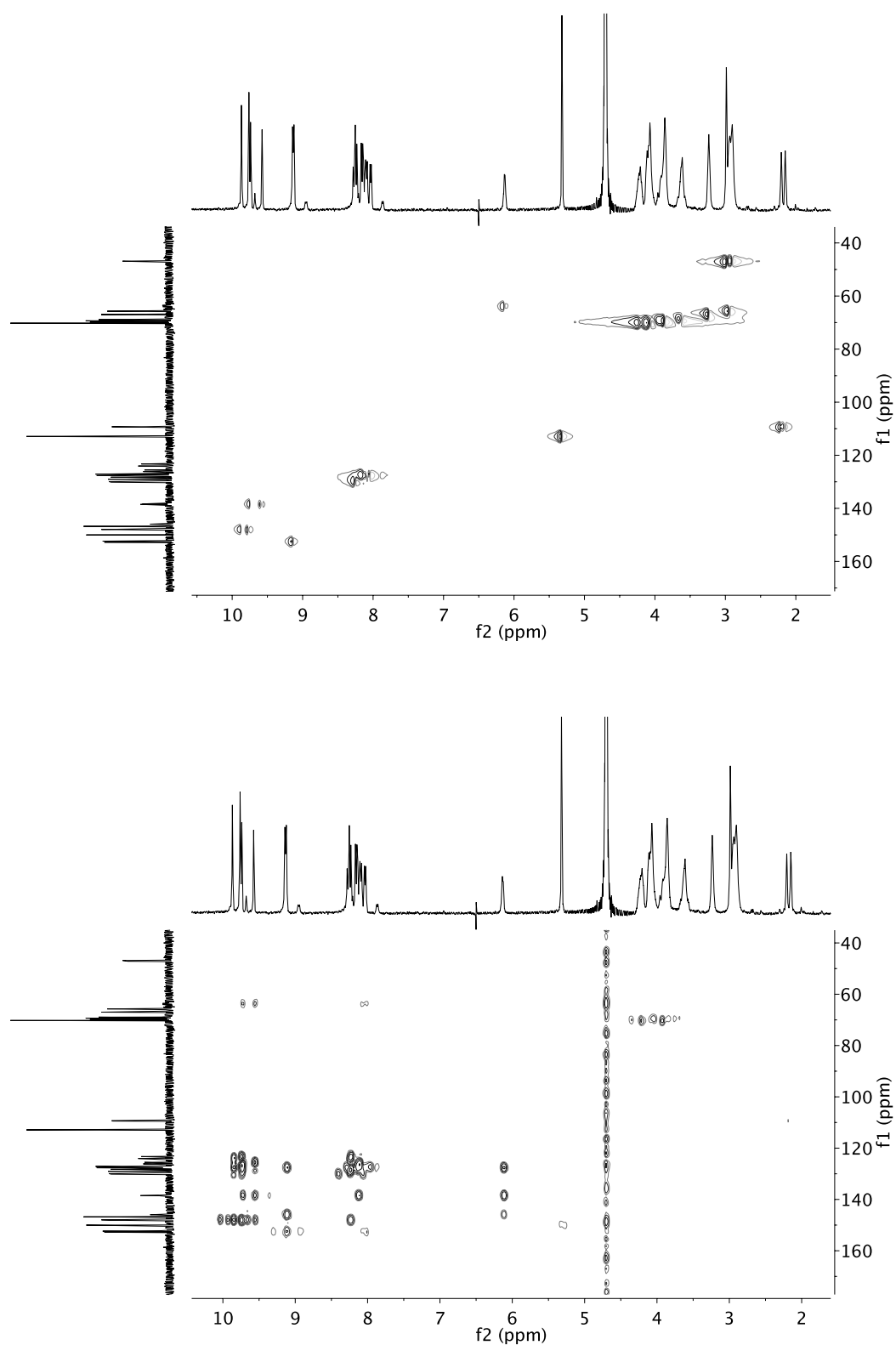
Espectros HSQC (arriba) y HMBC (abajo) ( $D_2O$ , 500 y 125 MHz para  $^1H$  y  $^{13}C$ , 25 °C) de **60C52a**·6NO<sub>3</sub>.



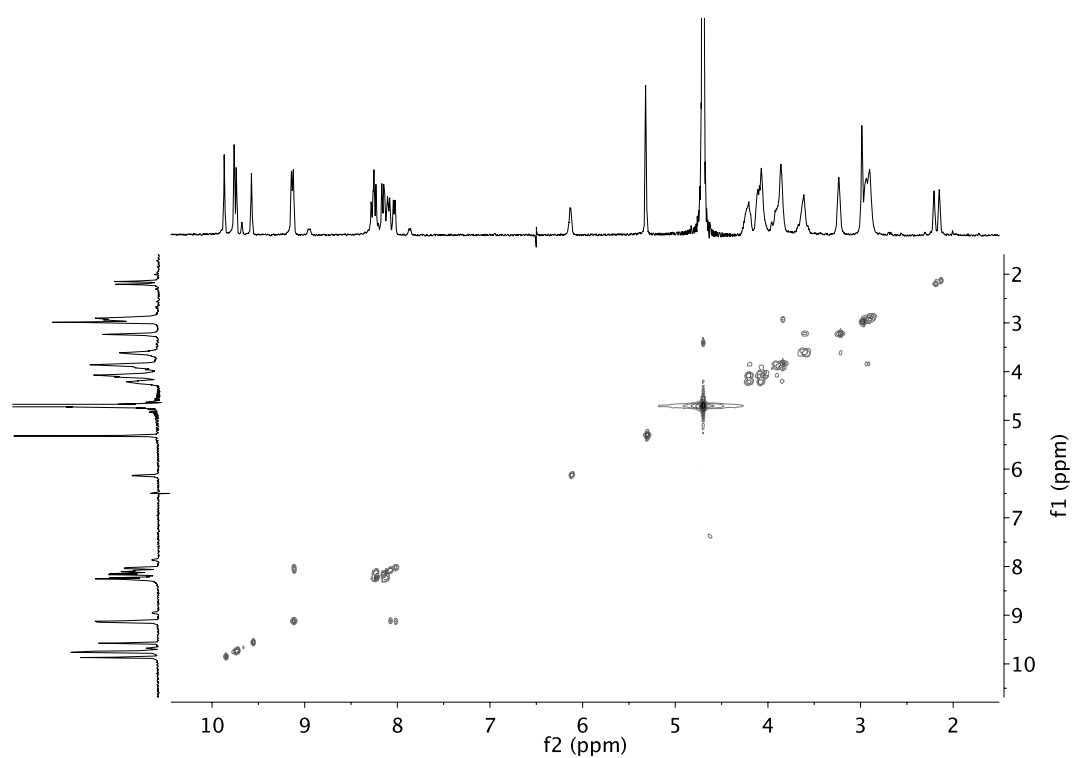
Espectro COSY (D<sub>2</sub>O, 500 MHz, 25 °C) de **60C52a**·6NO<sub>3</sub>.

*Catenano 52a(42)·6NO<sub>3</sub>*Espectros de RMN de <sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C (D<sub>2</sub>O, 500 y 125 MHz, respectivamente, 25 °C) de **52a(42)**·6NO<sub>3</sub>.

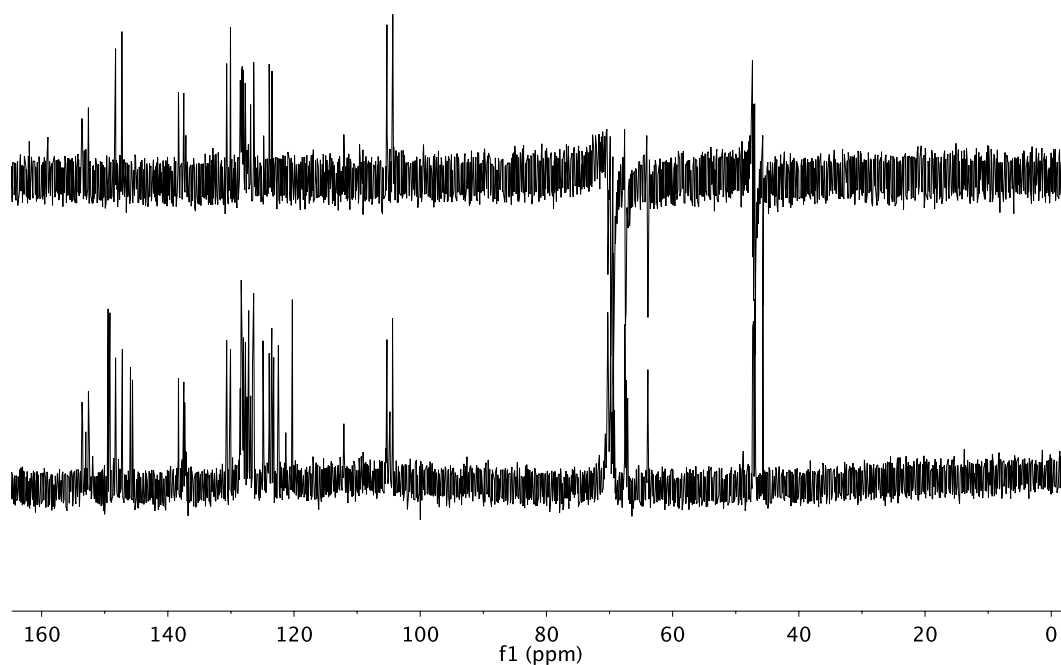
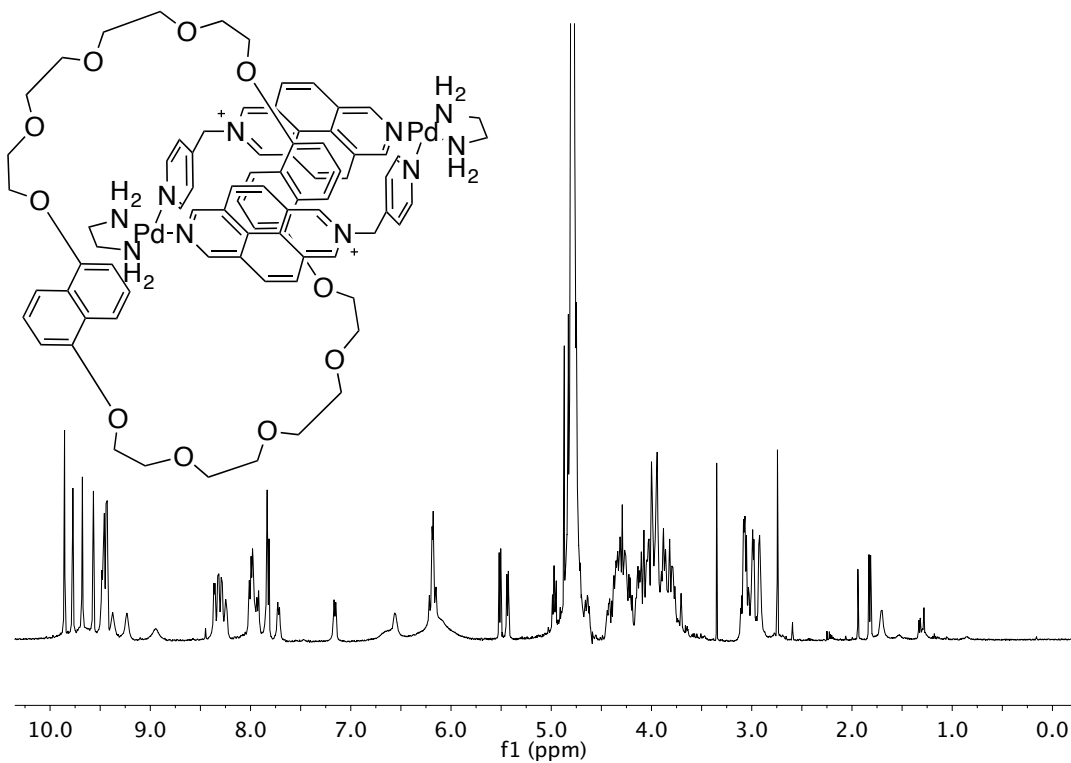


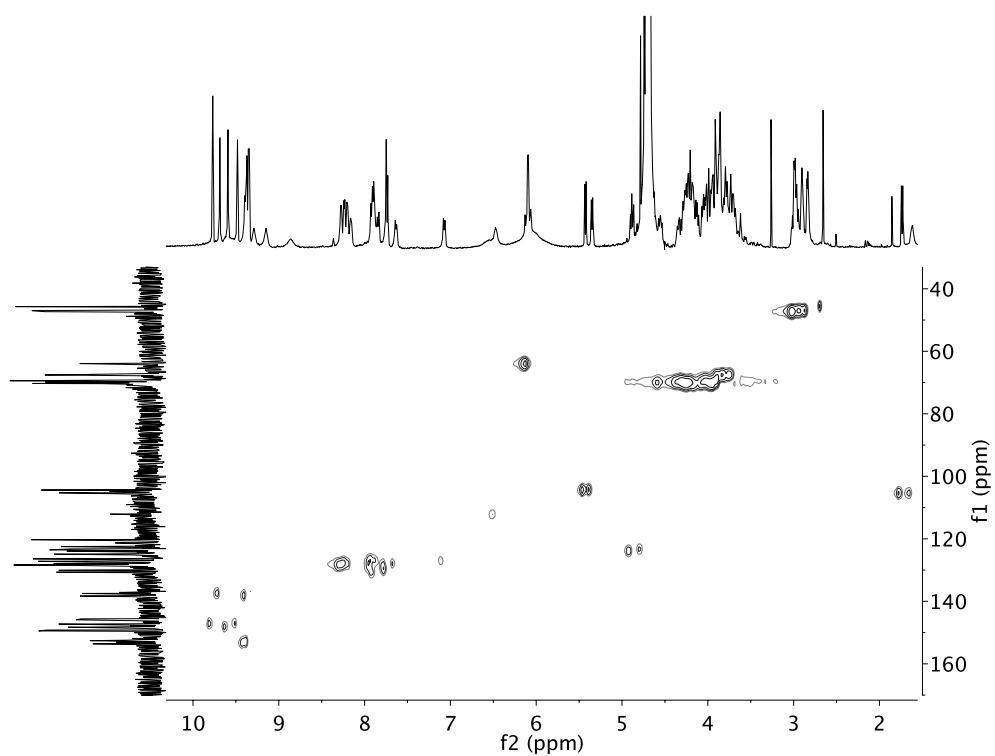


Espectros HSQC (arriba) y HMBC (abajo) ( $D_2O$ , 500 y 125 MHz para  $^1H$  y  $^{13}C$ , 25 °C) de **52a(42)·6NO<sub>3</sub>**.

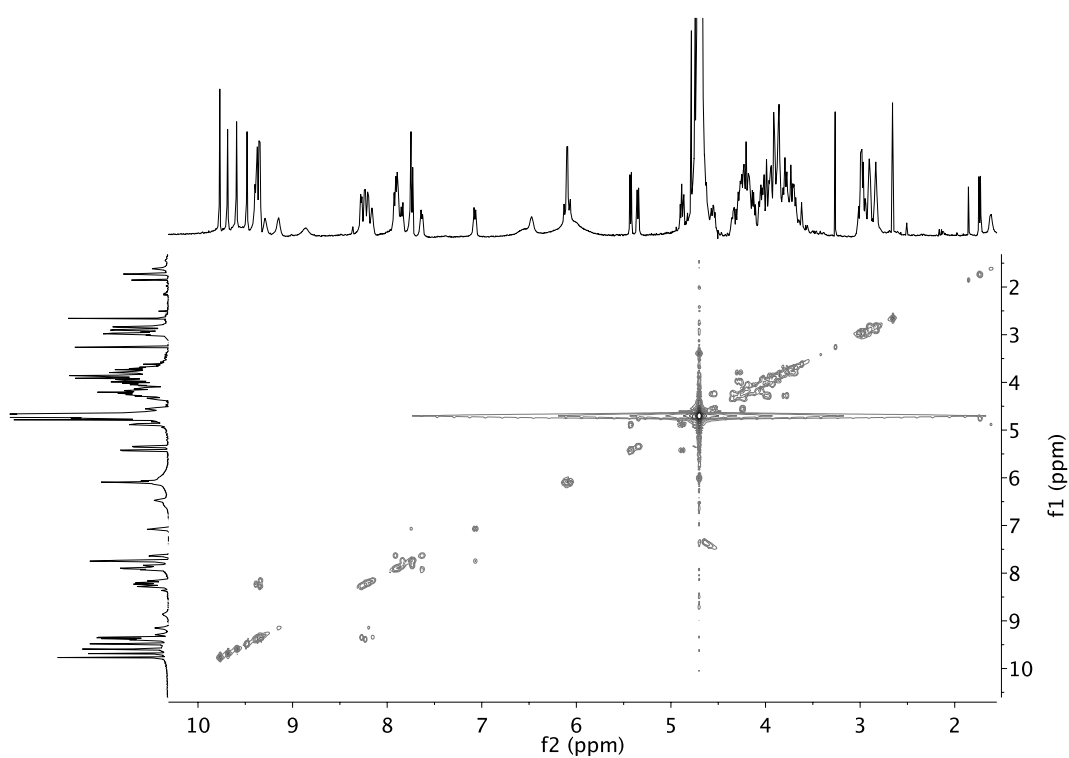


Espectro COSY (D<sub>2</sub>O, 500 MHz, 25 °C) de **52a(42)**·6NO<sub>3</sub>.

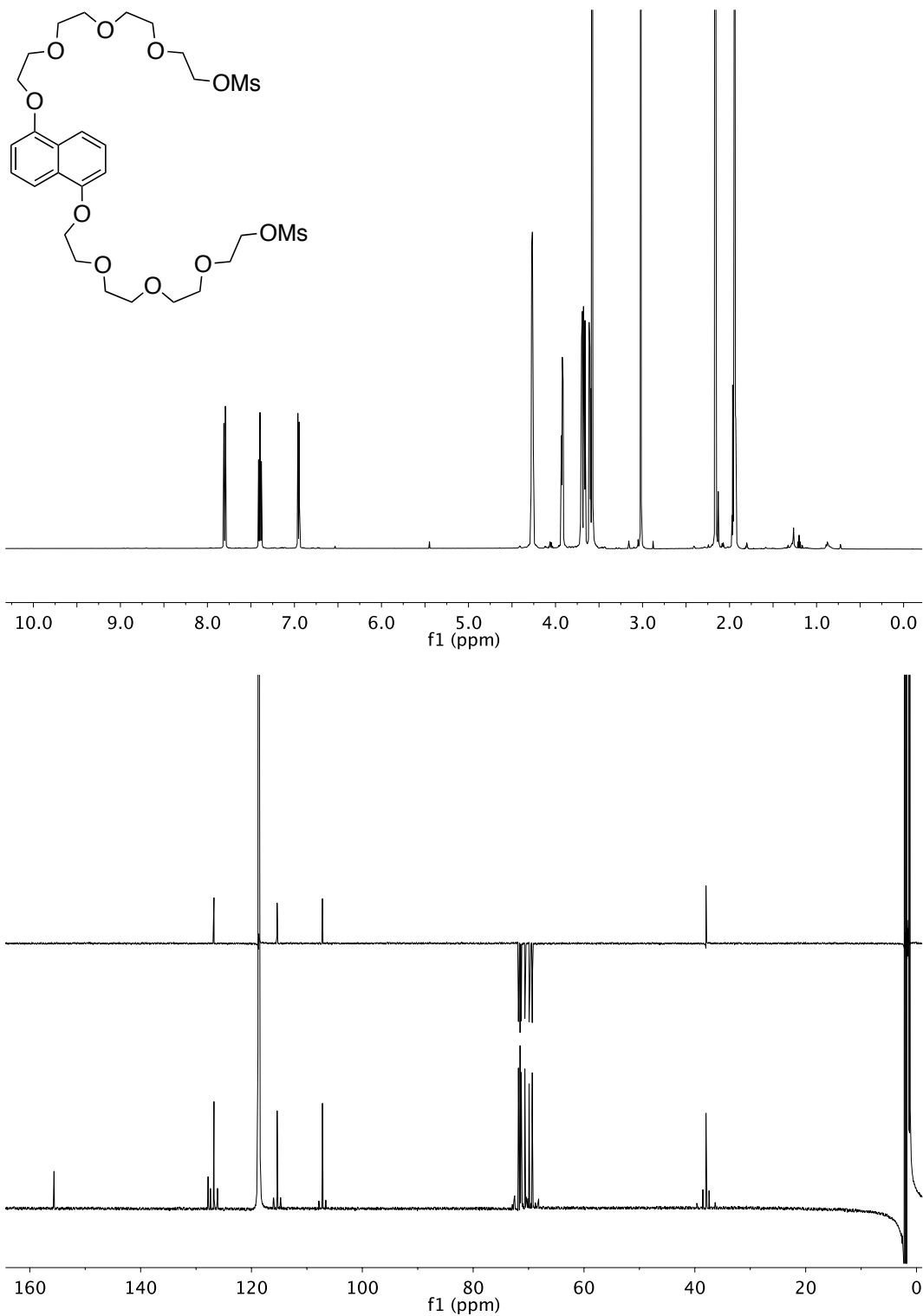
*Catenano 52a(44)·6NO<sub>3</sub>*Espectros de RMN de <sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C (D<sub>2</sub>O, 500 y 125 MHz, respectivamente, 25 °C) de **52a(44)·6NO<sub>3</sub>**.

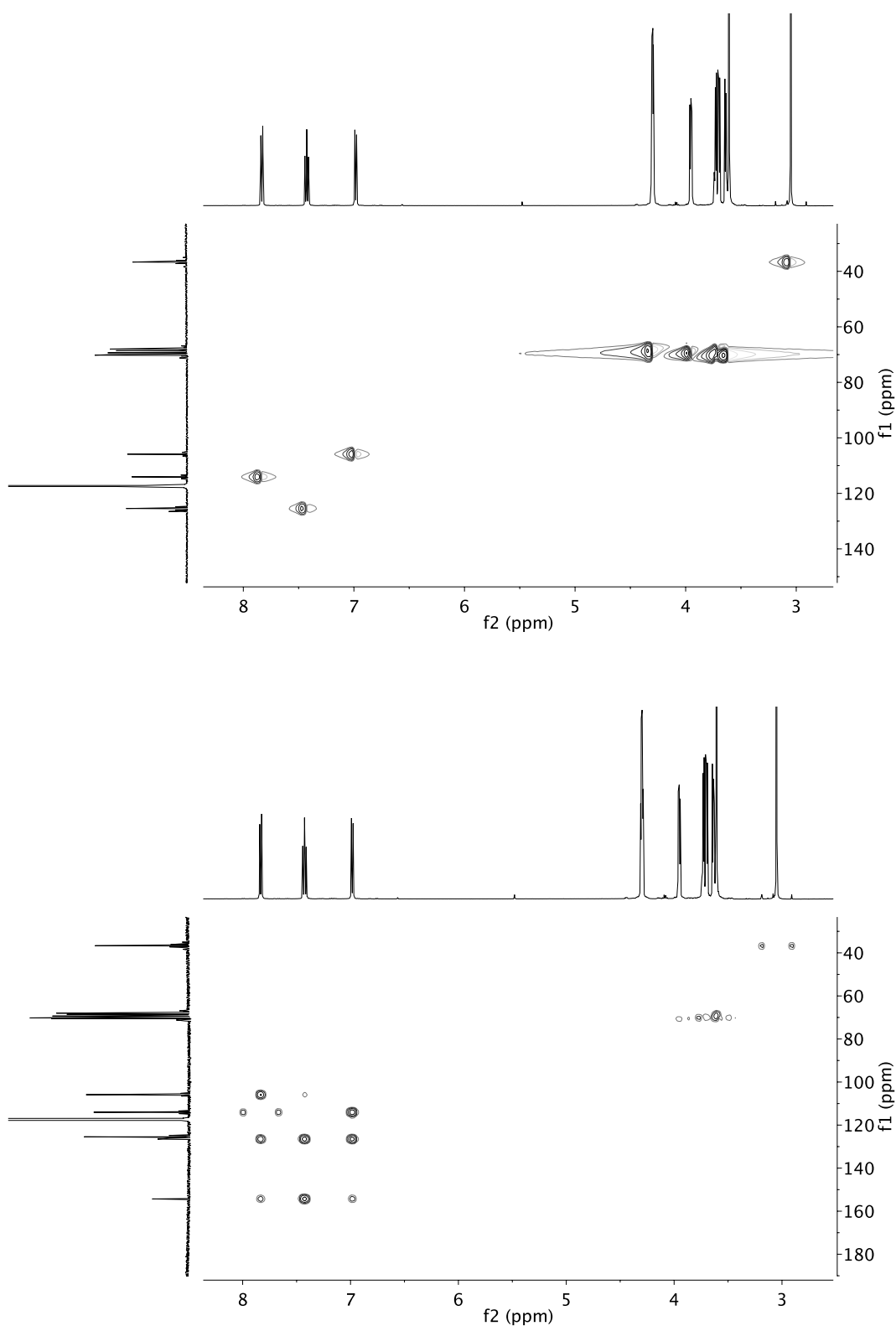


Espectros HSQC (arriba) y HMBC (abajo) (D<sub>2</sub>O, 500 y 125 MHz para <sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C, 25 °C) de **52a(44)·6NO<sub>3</sub>**.

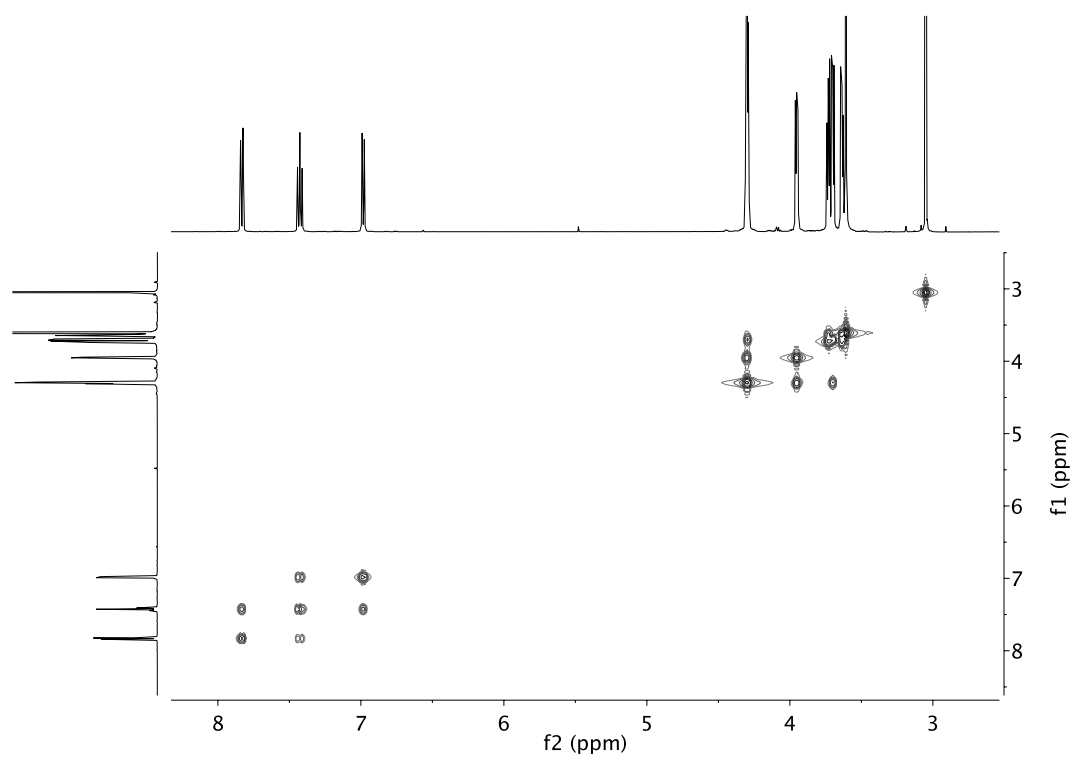


Espectro COSY ( $D_2O$ , 500 MHz, 25 °C) de **52a(44)**·6NO<sub>3</sub>.

*Sustrato 64*Espectros de RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CD}_3\text{CN}$ , 500 y 125 MHz, respectivamente, 25 °C) de **64**.

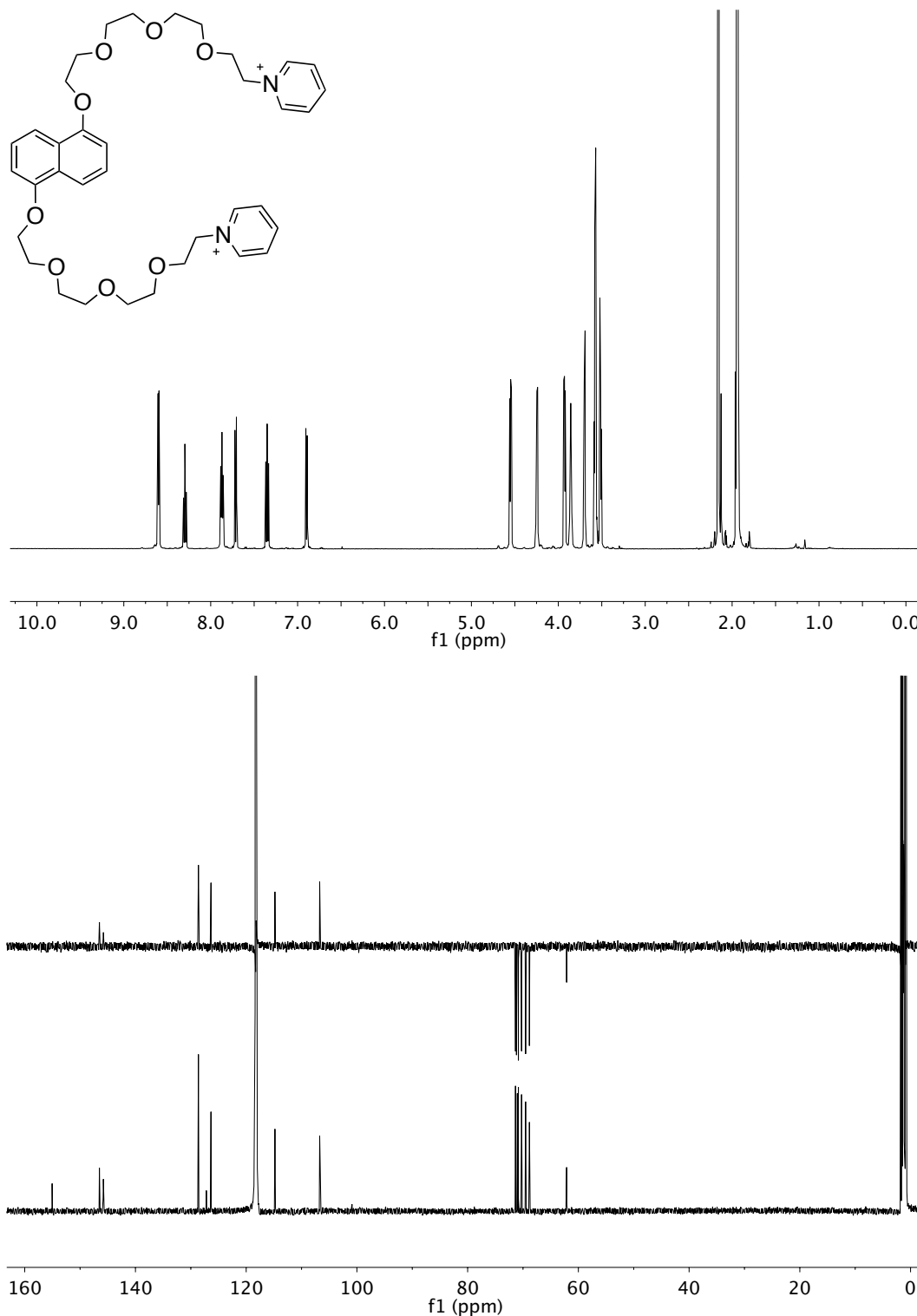


Espectros HSQC (arriba) y HMBC (abajo) (CD<sub>3</sub>CN, 500 y 125 MHz para <sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C, 25 °C) de **64**.

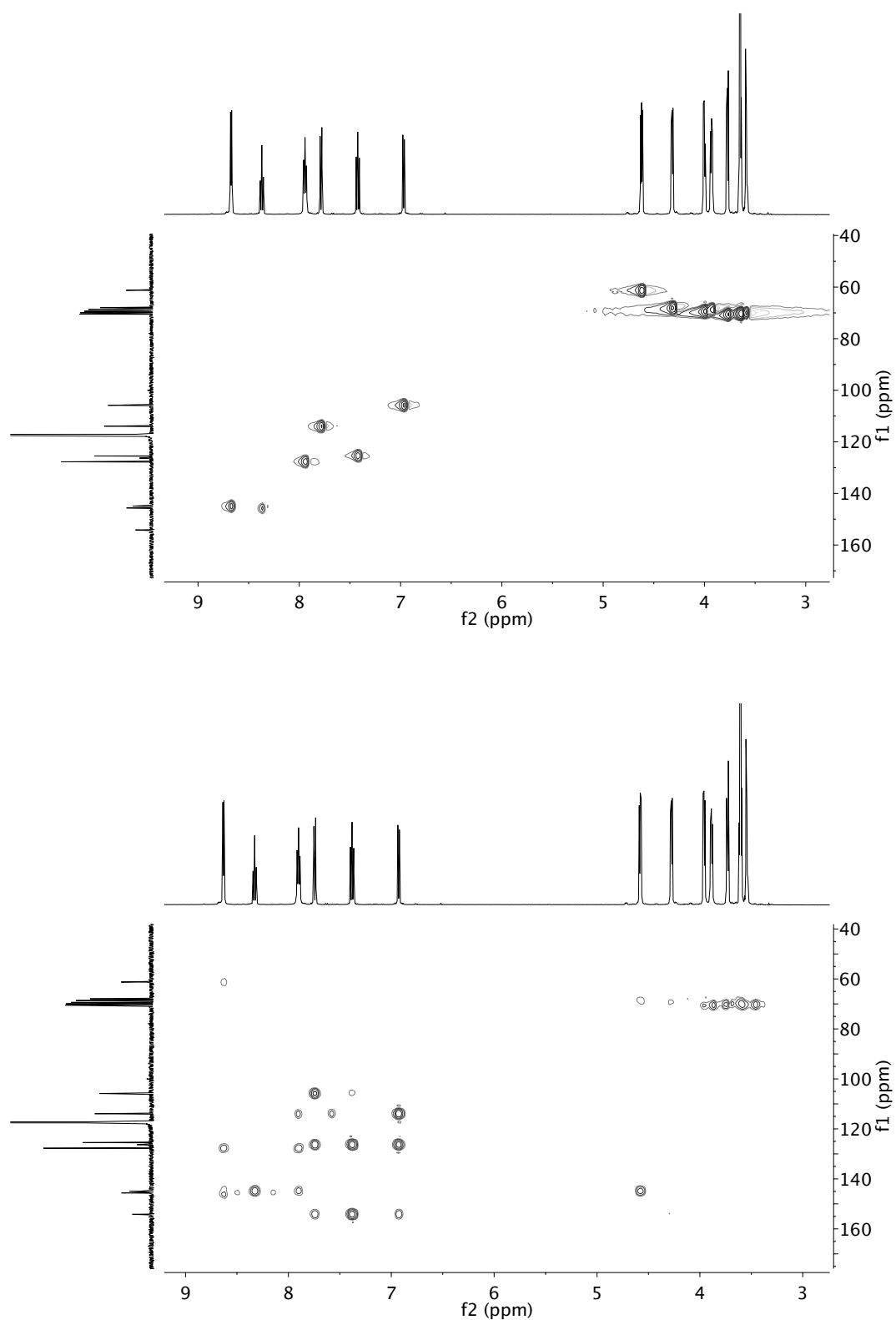


Espectro COSY (CD<sub>3</sub>CN, 500 MHz, 25 °C) de **64**.

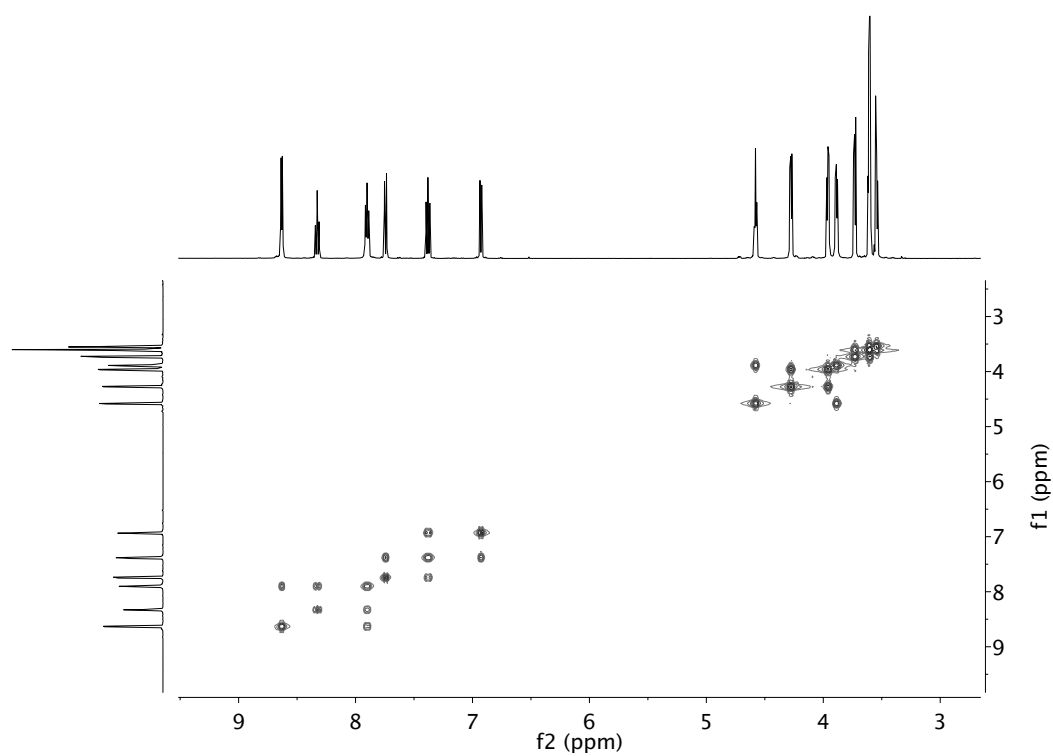


*Sustrato 61·2PF<sub>6</sub>*

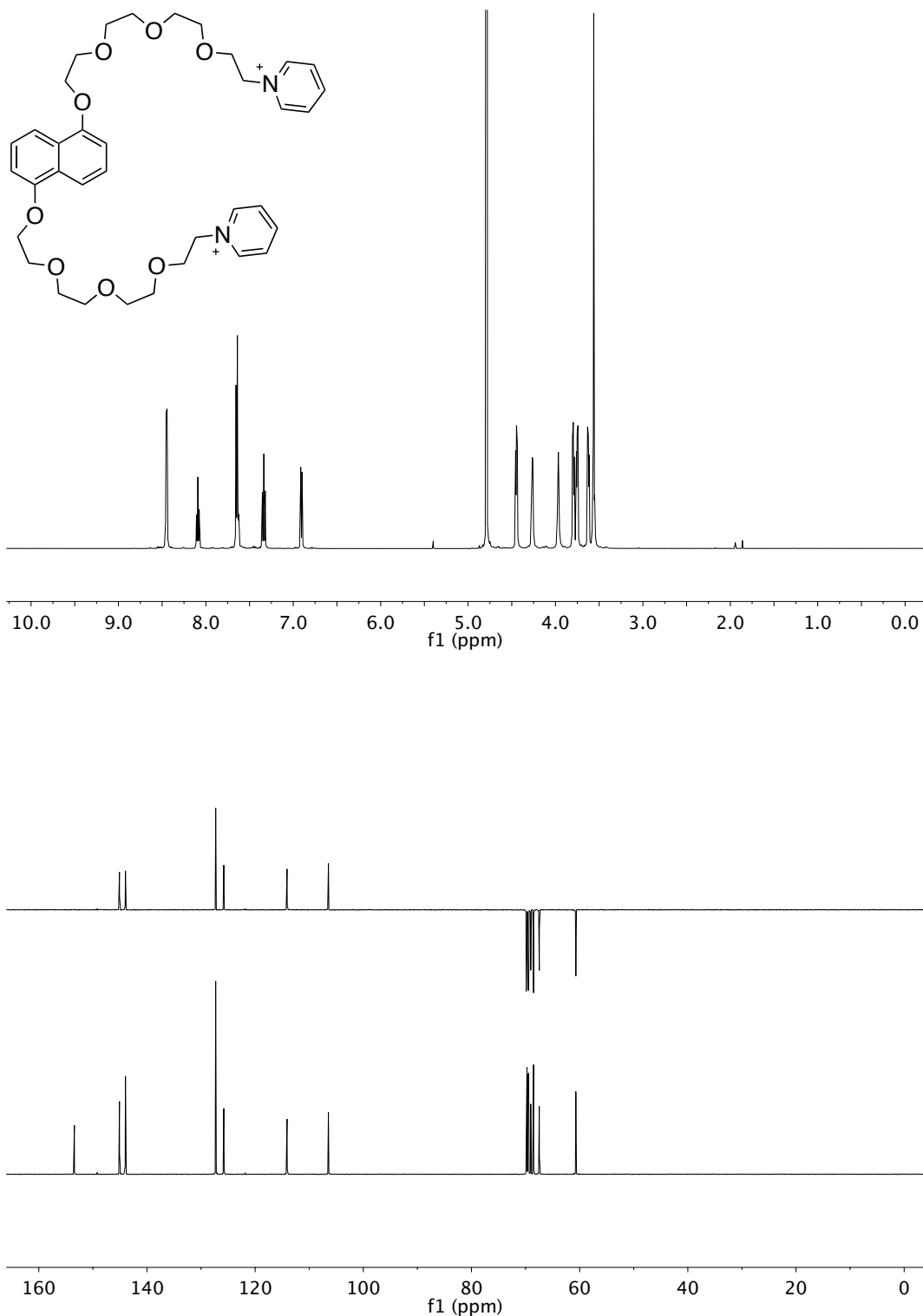
Espectros de RMN de <sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C (CD<sub>3</sub>CN, 500 y 125 MHz, respectivamente, 25 °C) de **61·2PF<sub>6</sub>**.

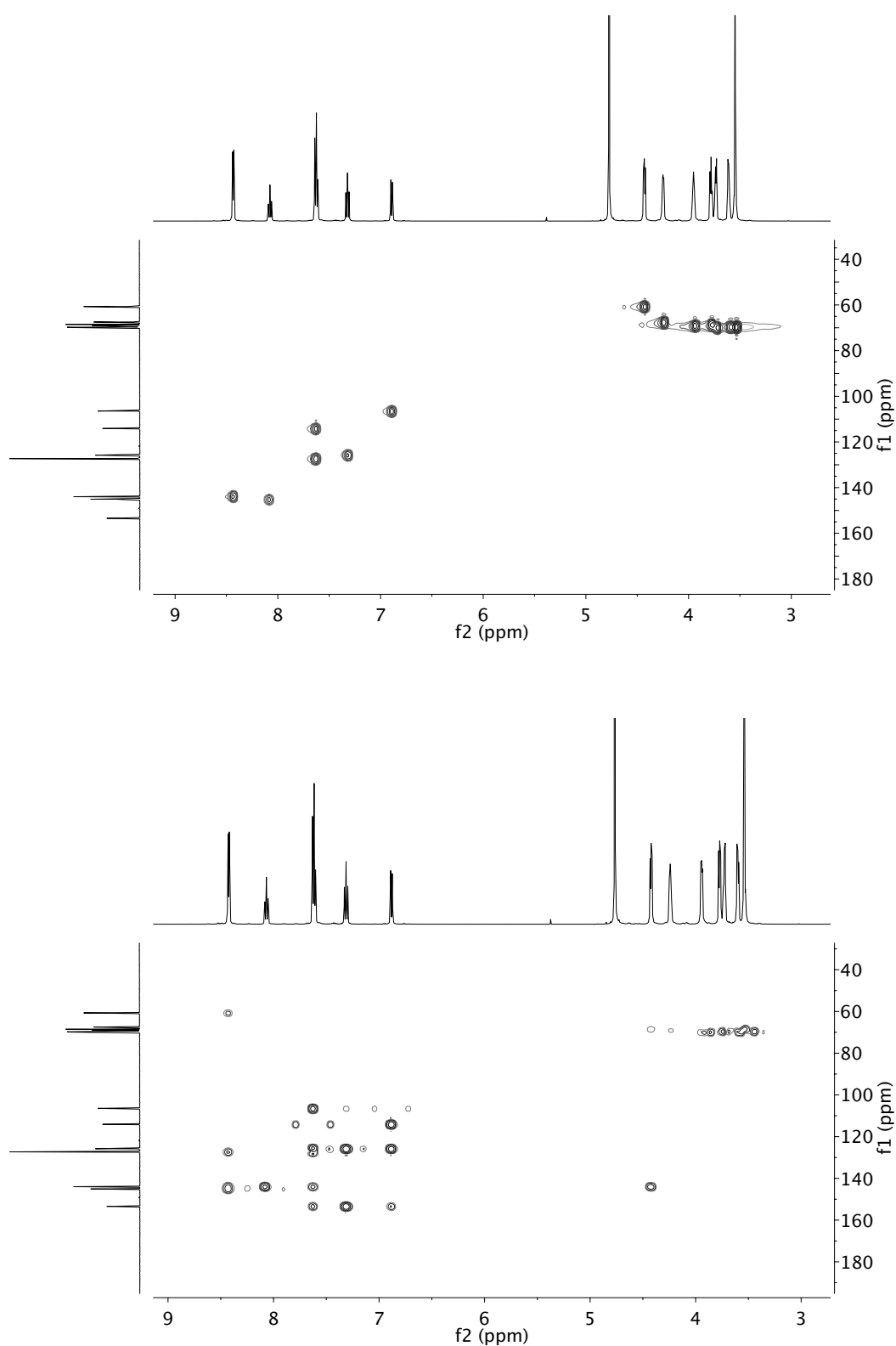


Espectros HSQC (arriba) y HMBC (abajo) (CD<sub>3</sub>CN, 500 y 125 MHz para <sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C, 25 °C) de **61**·2PF<sub>6</sub>.

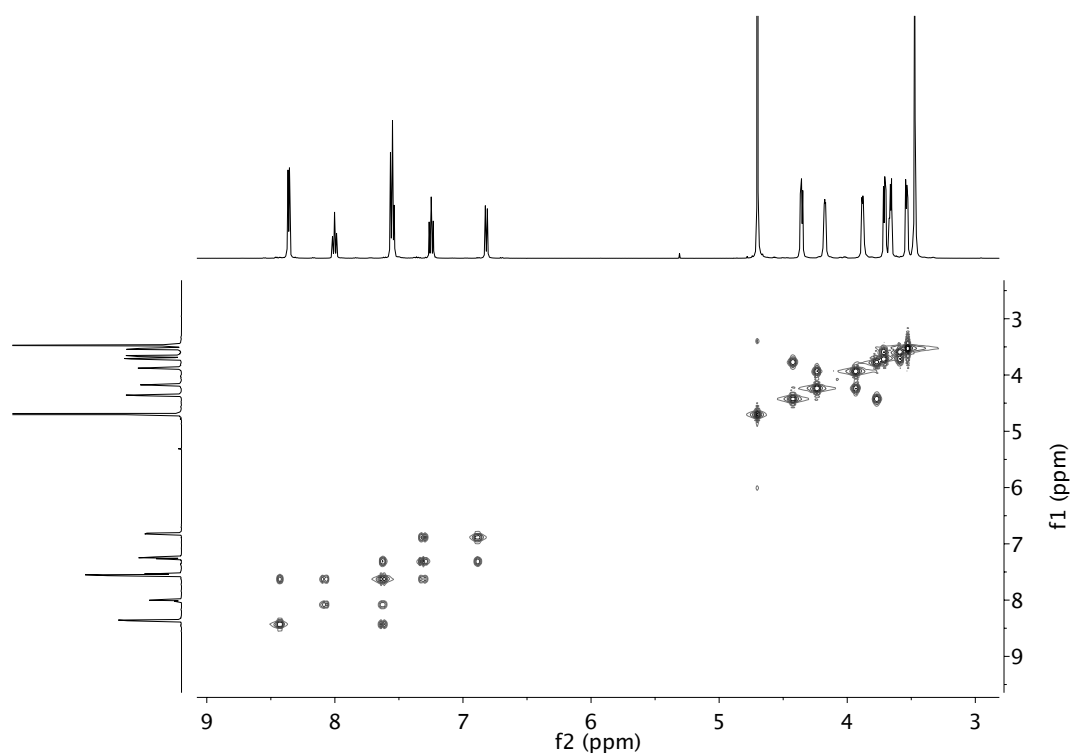


Espectro COSY (CD<sub>3</sub>CN, 500 MHz, 25 °C) de **61**·2PF<sub>6</sub>.

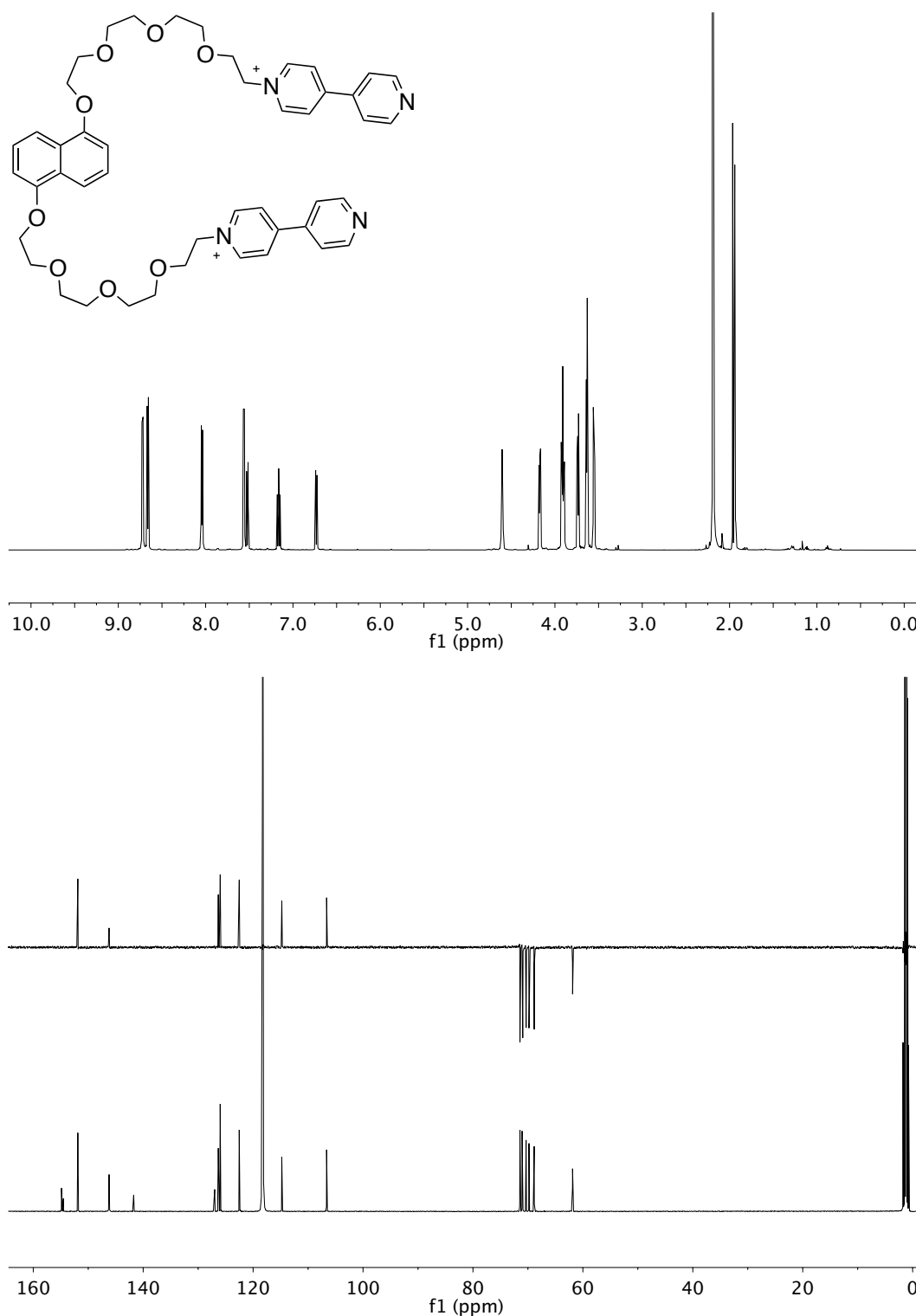
Sustrato **61**·2NO<sub>3</sub>Espectros de RMN de <sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C (D<sub>2</sub>O, 500 y 125 MHz, respectivamente, 25 °C) de **61**·2NO<sub>3</sub>.



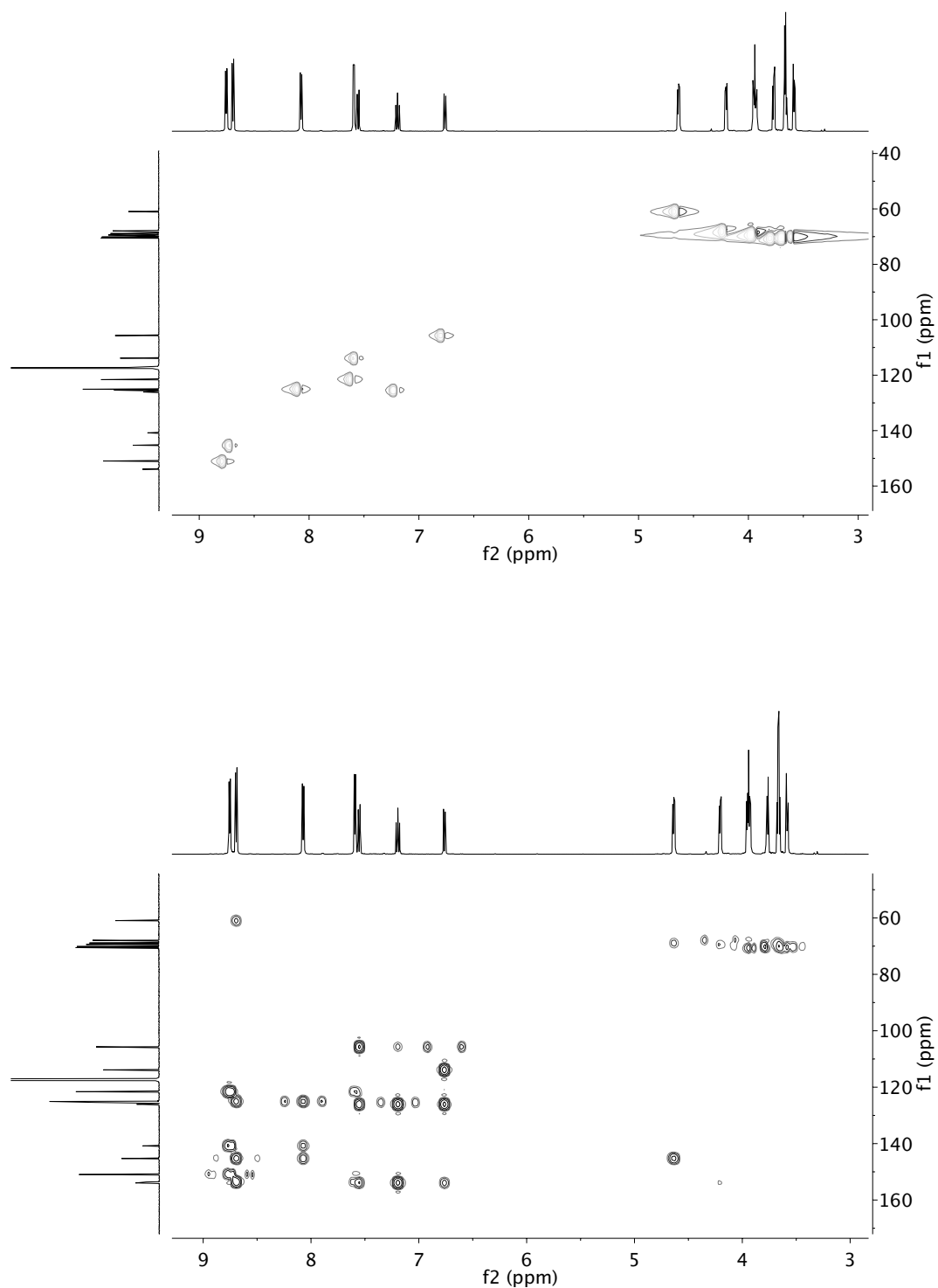
Espectros HSQC (arriba) y HMBC (abajo) ( $D_2O$ , 500 y 125 MHz para  $^1H$  y  $^{13}C$ , 25 °C) de **61**· $2NO_3$ .



Espectro COSY (D<sub>2</sub>O, 500 MHz, 25 °C) de **61**·2NO<sub>3</sub>.

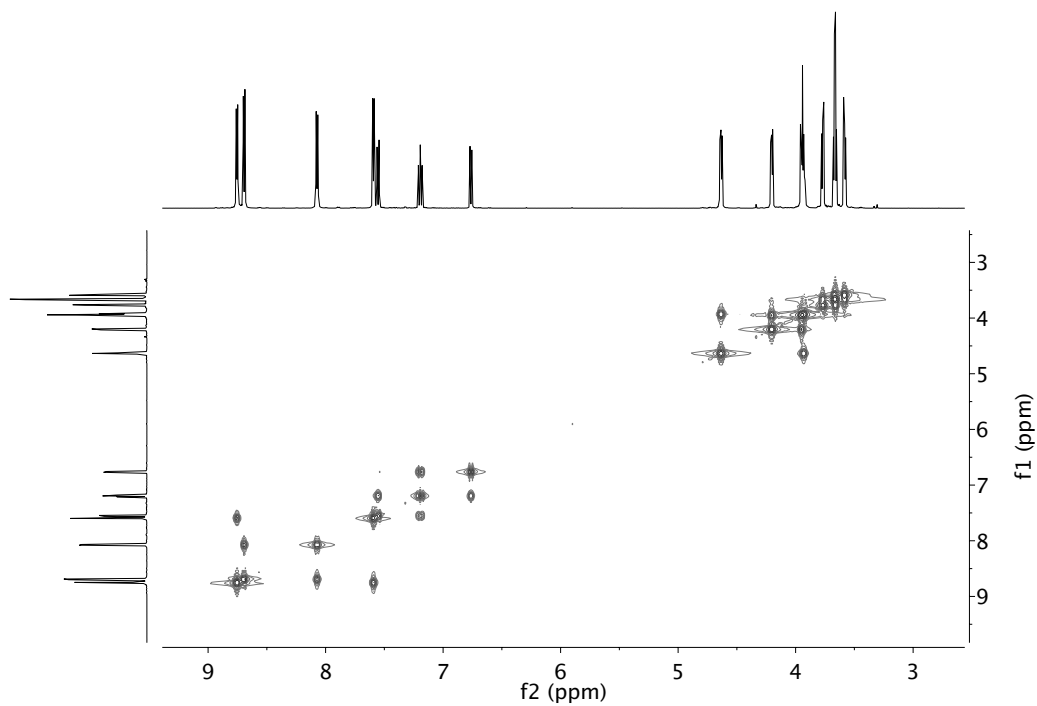
*Sustrato 62·2PF<sub>6</sub>*

Espectros de RMN de <sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C (CD<sub>3</sub>CN, 500 y 125 MHz, respectivamente, 25 °C) de **62·2PF<sub>6</sub>**.

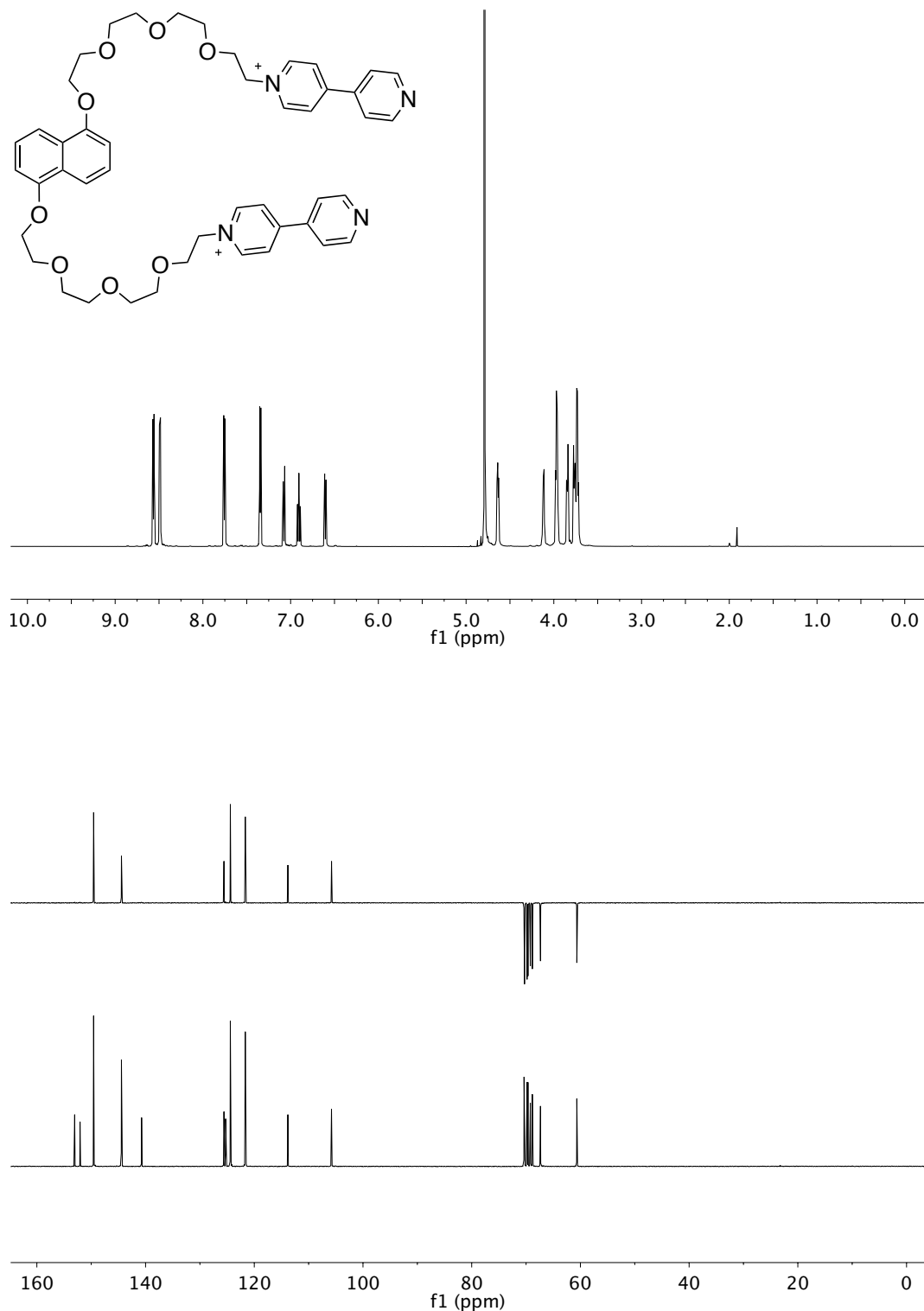


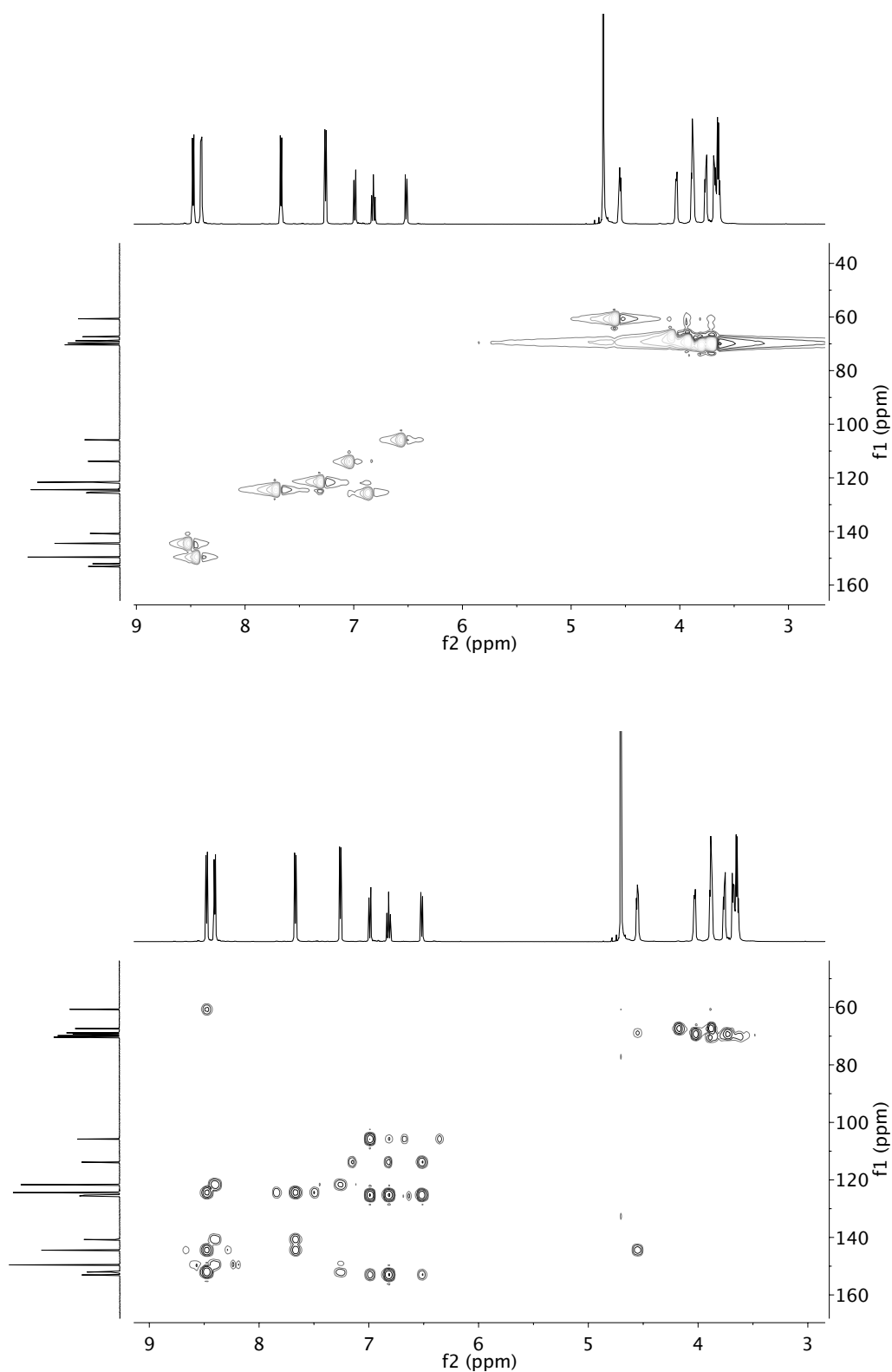
Espectros HSQC (arriba) y HMBC (abajo) ( $CD_3CN$ , 500 y 125 MHz para  $^1H$  y  $^{13}C$ , 25 °C) de  $62 \cdot 2PF_6$ .



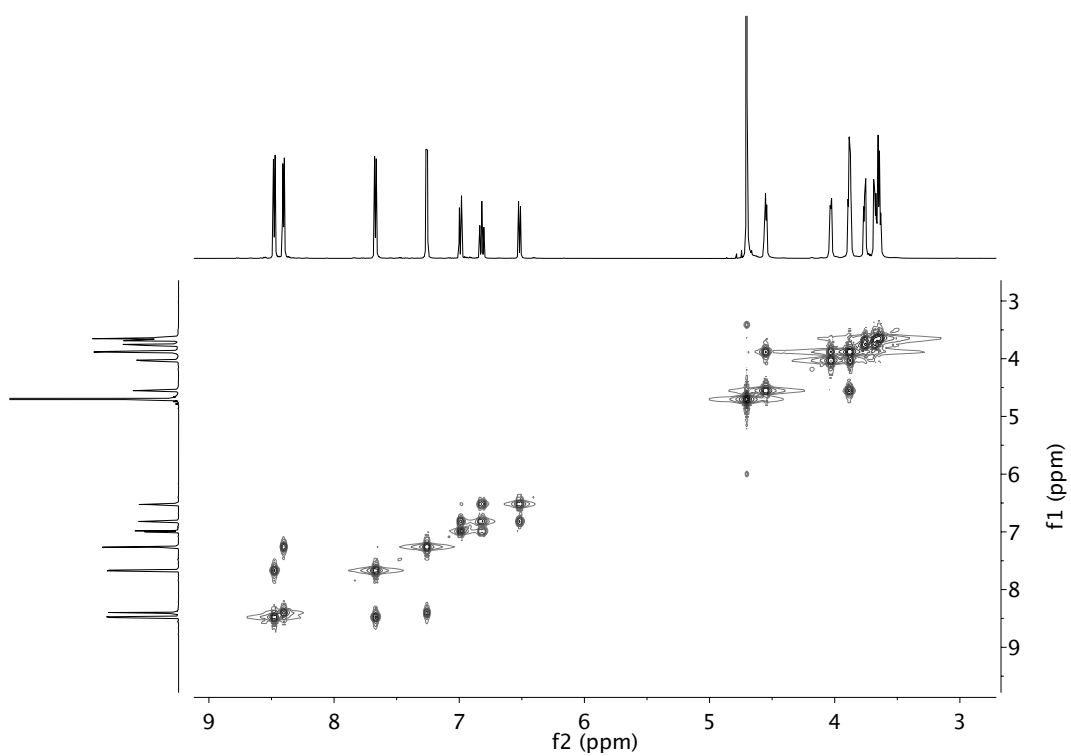


Espectro COSY (CD<sub>3</sub>CN, 500 MHz, 25 °C) de **62**·2PF<sub>6</sub>.

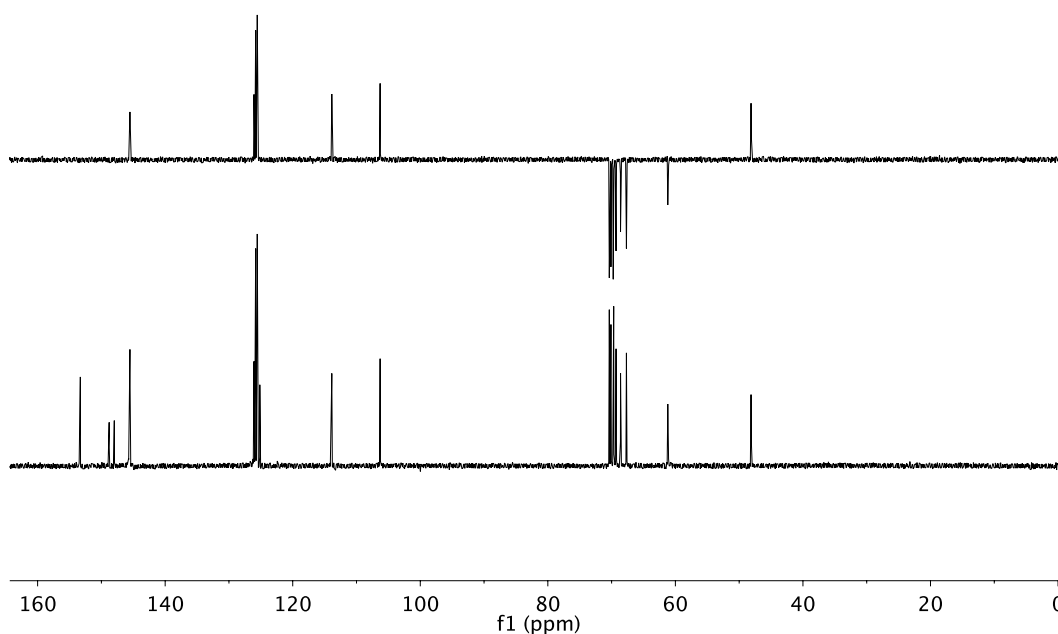
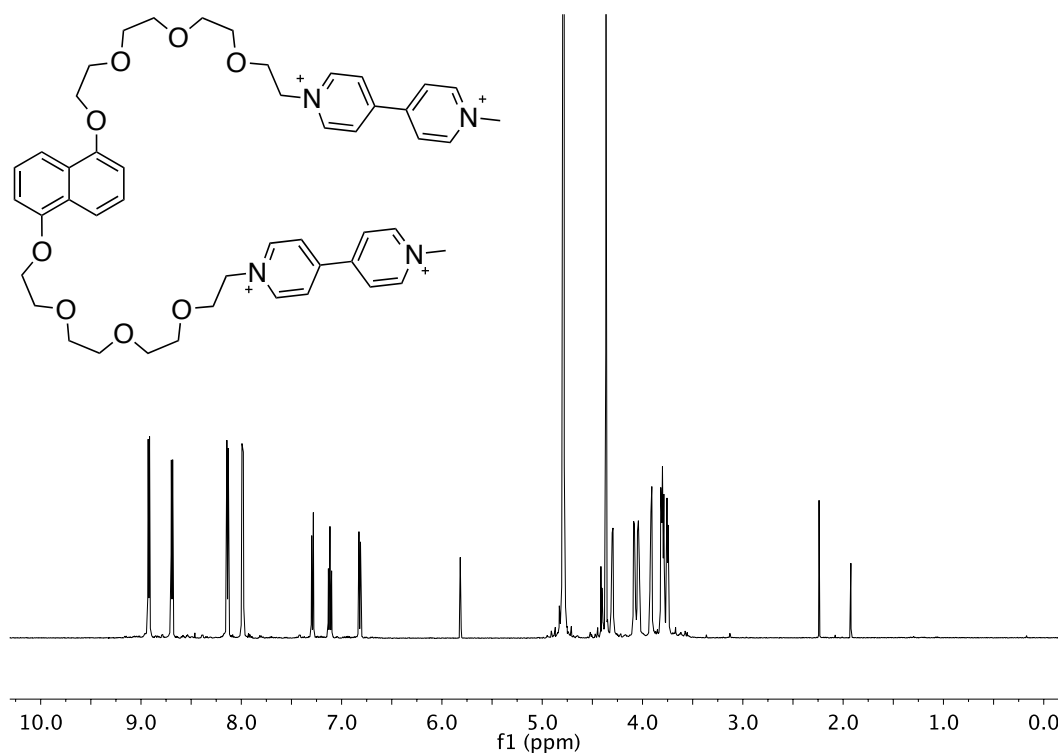
Sustrato **62**·2NO<sub>3</sub>Espectros de RMN de <sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C (D<sub>2</sub>O, 500 y 125 MHz, respectivamente, 25 °C) de **62**·2NO<sub>3</sub>.



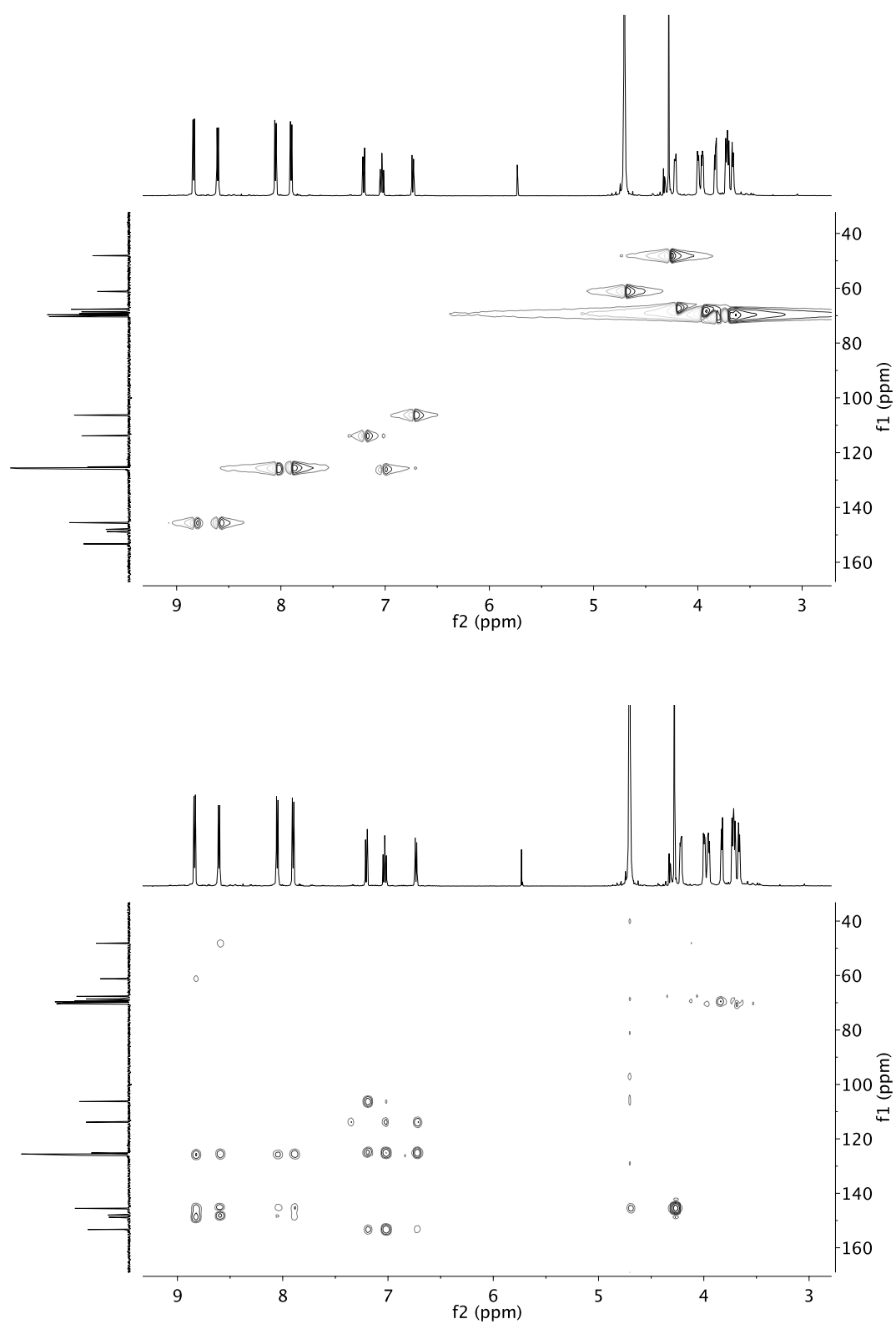
Espectros HSQC (arriba) y HMBC (abajo) (D<sub>2</sub>O, 500 y 125 MHz para <sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C, 25 °C) de **62·2NO<sub>3</sub>**.

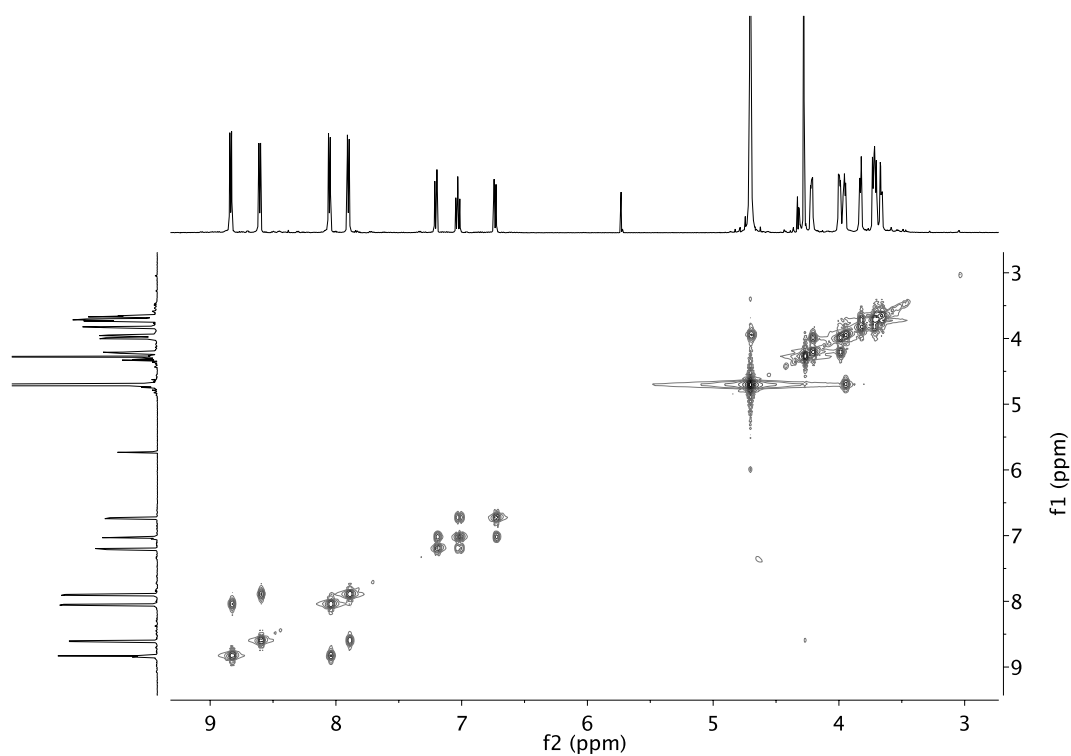


Espectro COSY (D<sub>2</sub>O, 500 MHz, 25 °C) de **62**·2NO<sub>3</sub>.

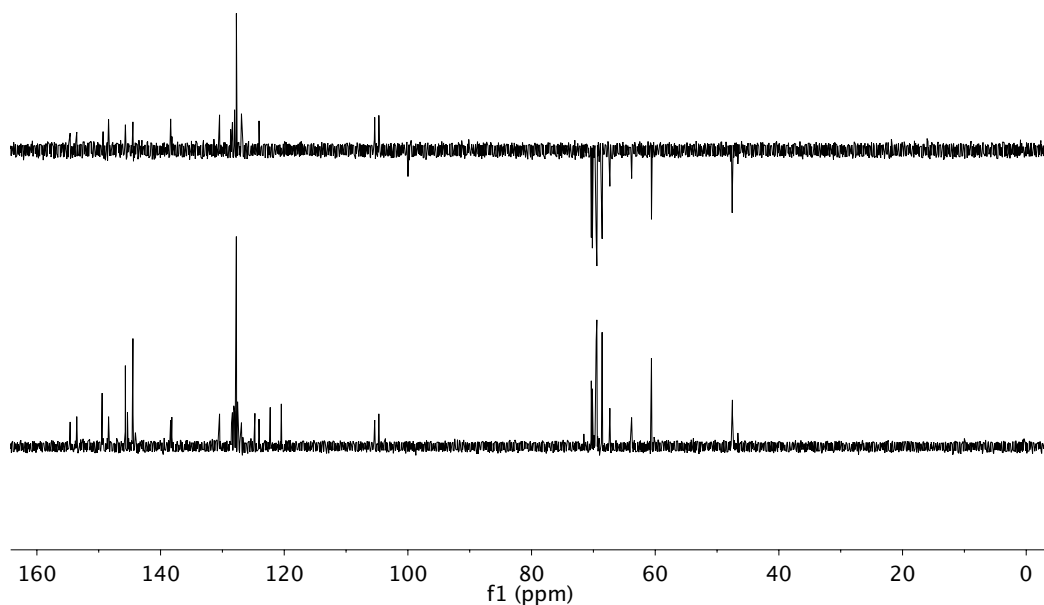
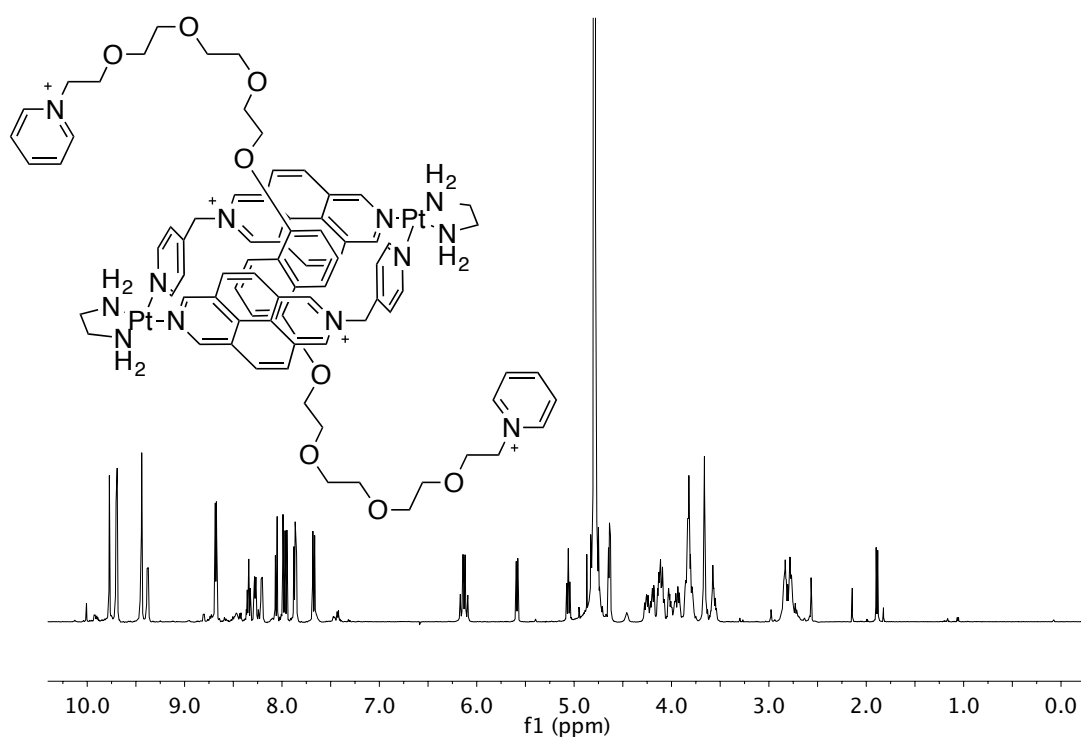
*Sustrato 63·4NO<sub>3</sub>*

Espectros de RMN de <sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C (D<sub>2</sub>O, 500 y 125 MHz, respectivamente, 25 °C) de **63·4NO<sub>3</sub>**.



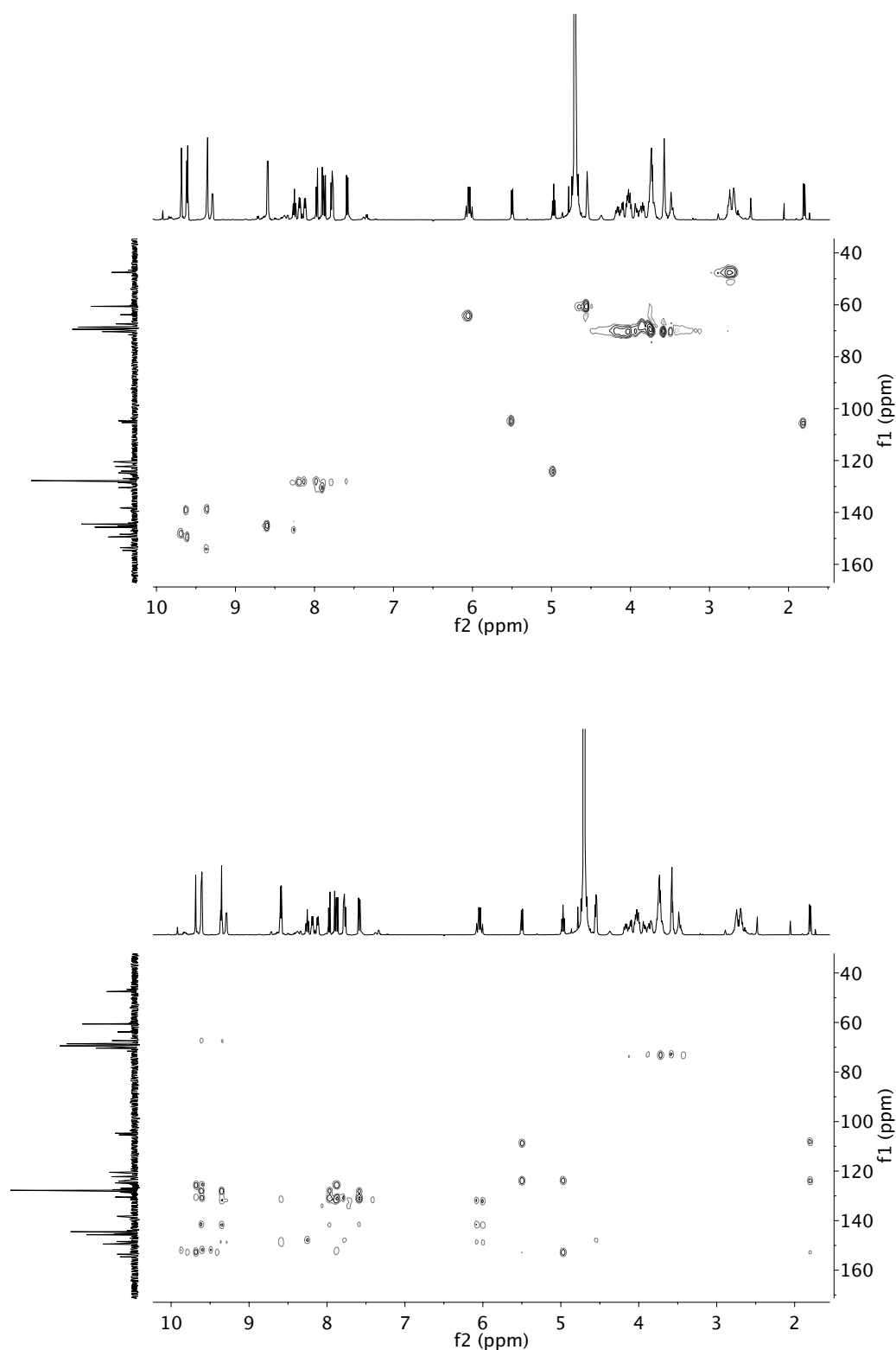


Espectro COSY (D<sub>2</sub>O, 500 MHz, 25 °C) de **63**·4NO<sub>3</sub>.

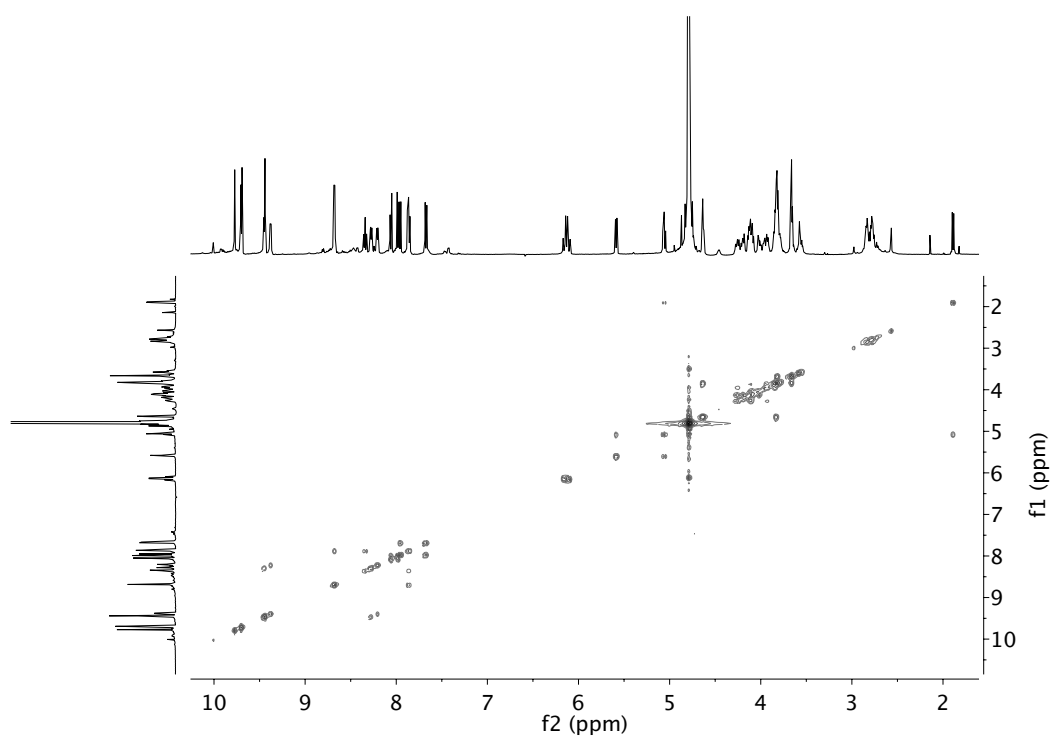
*Rotaxano 61C52b·8NO<sub>3</sub>*

Espectros de RMN de <sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C (D<sub>2</sub>O, 500 y 125 MHz, respectivamente, 25 °C) de **61C52b·8NO<sub>3</sub>**.

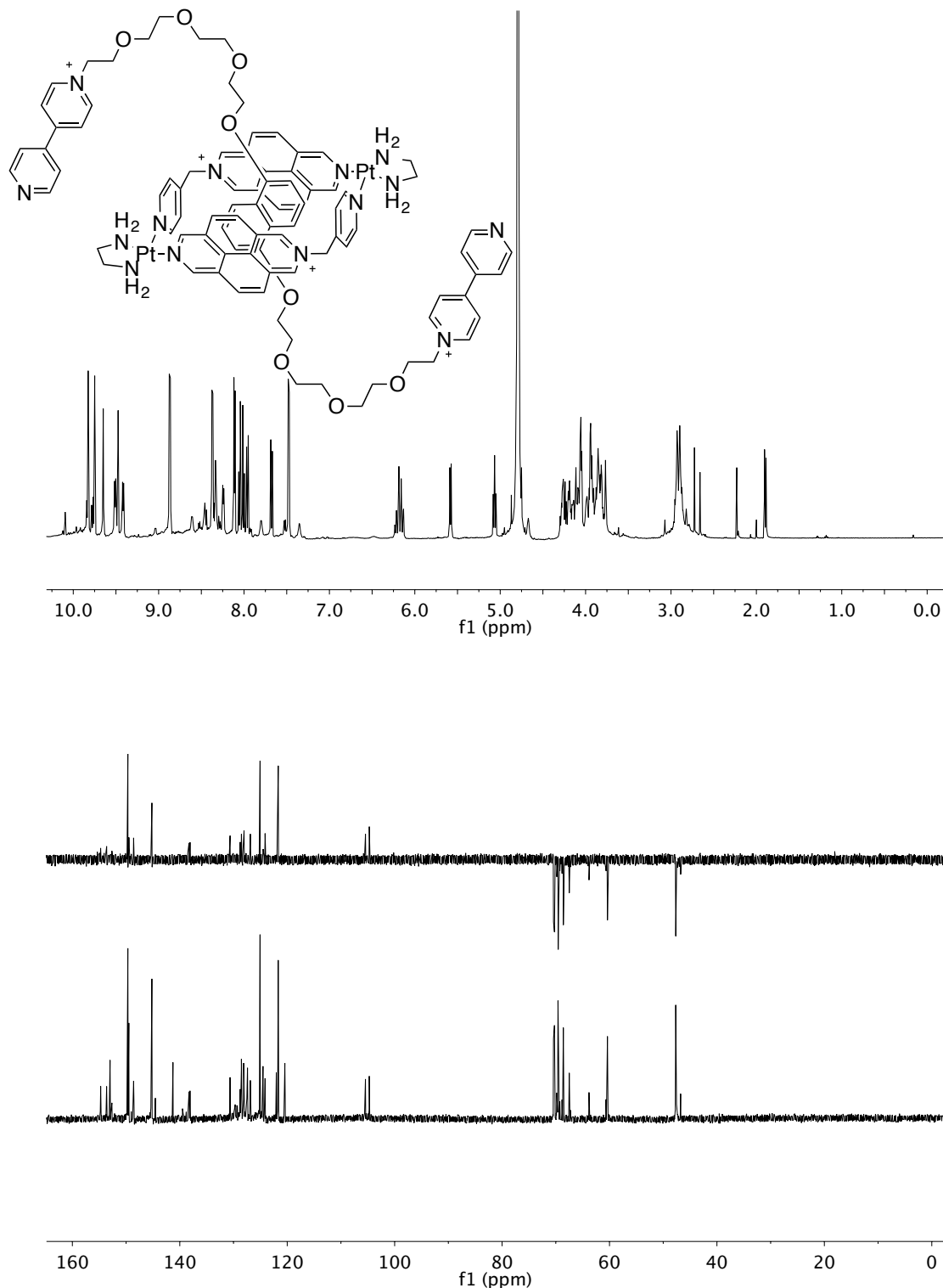


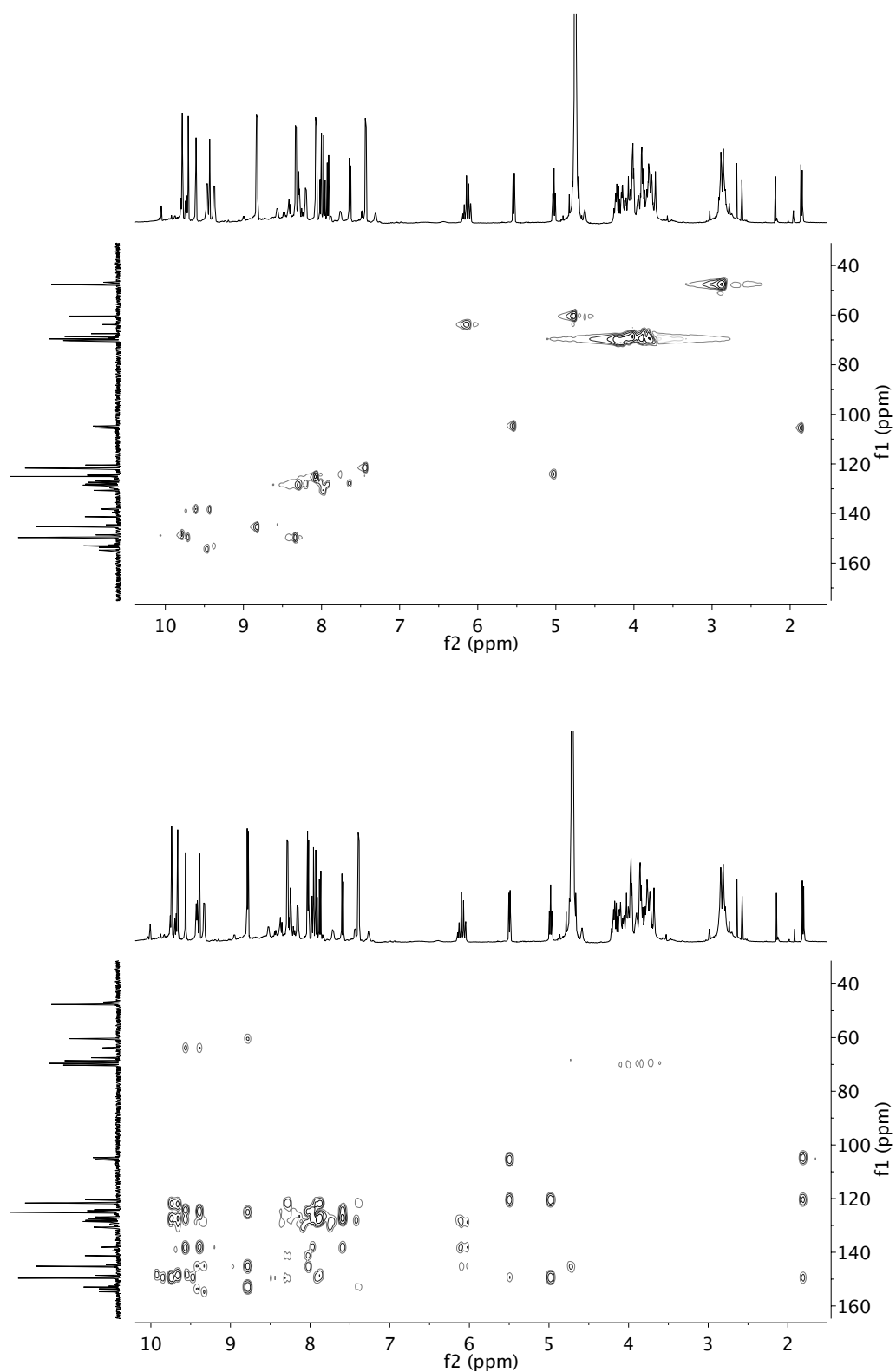


Espectros HSQC (arriba) y HMBC (abajo) (D<sub>2</sub>O, 500 y 125 MHz para <sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C, 25 °C) de **61C52b·8NO<sub>3</sub>**.

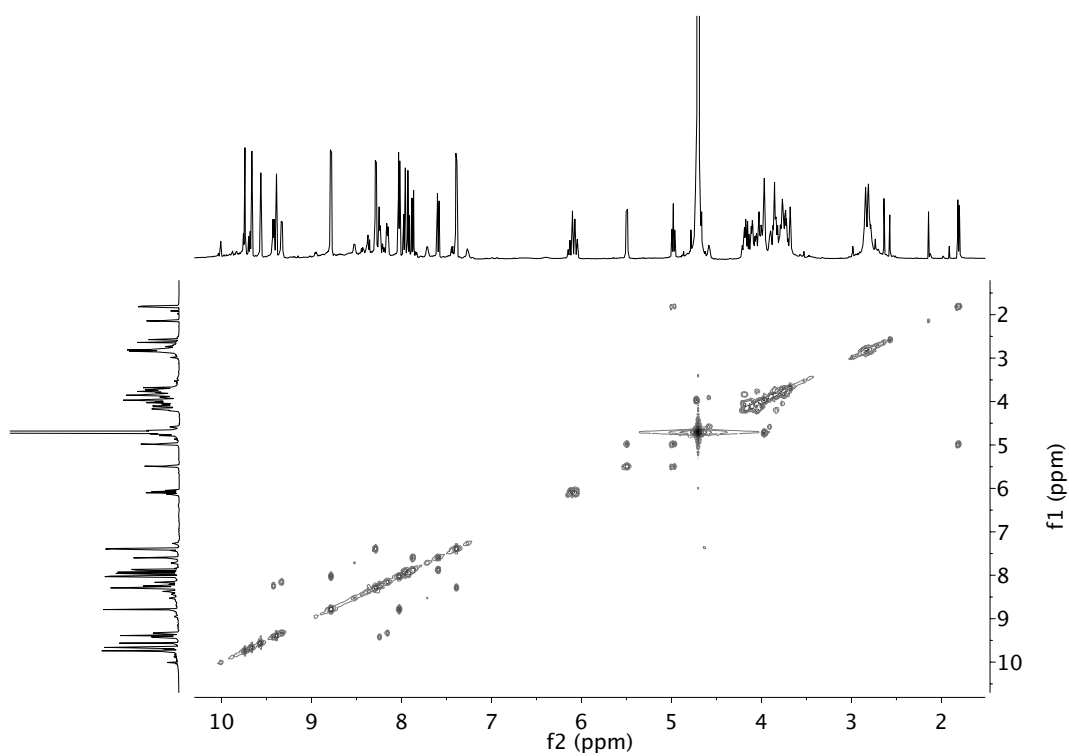


Espectro COSY ( $D_2O$ , 500 MHz, 25 °C) de **61C52b**· $8NO_3$ .

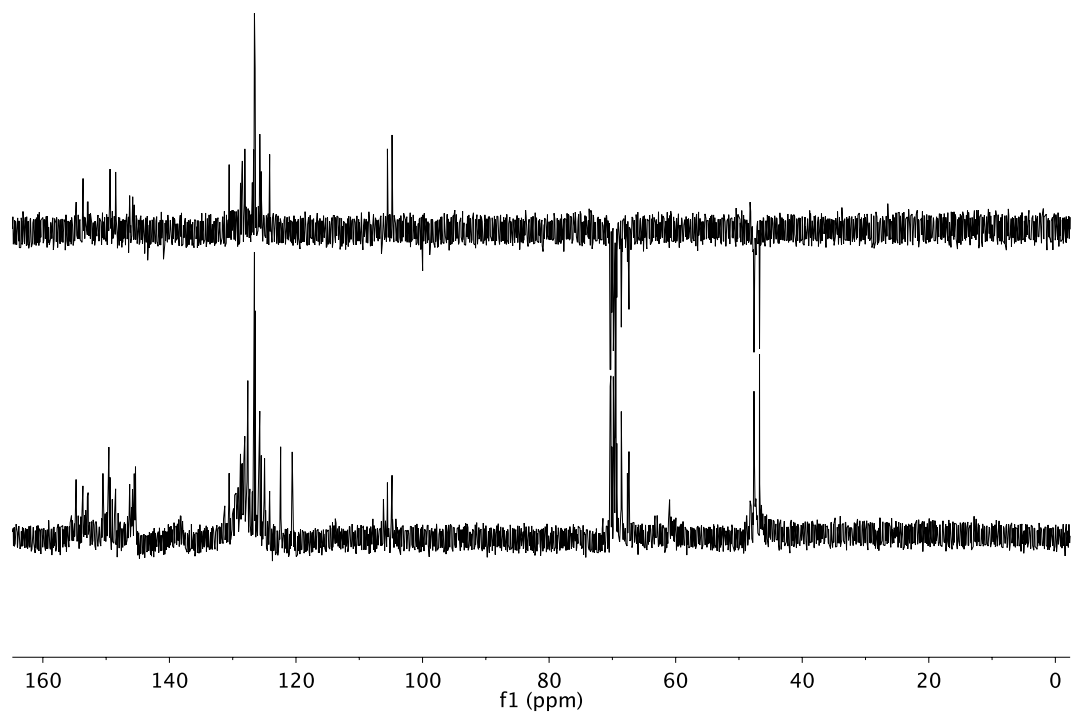
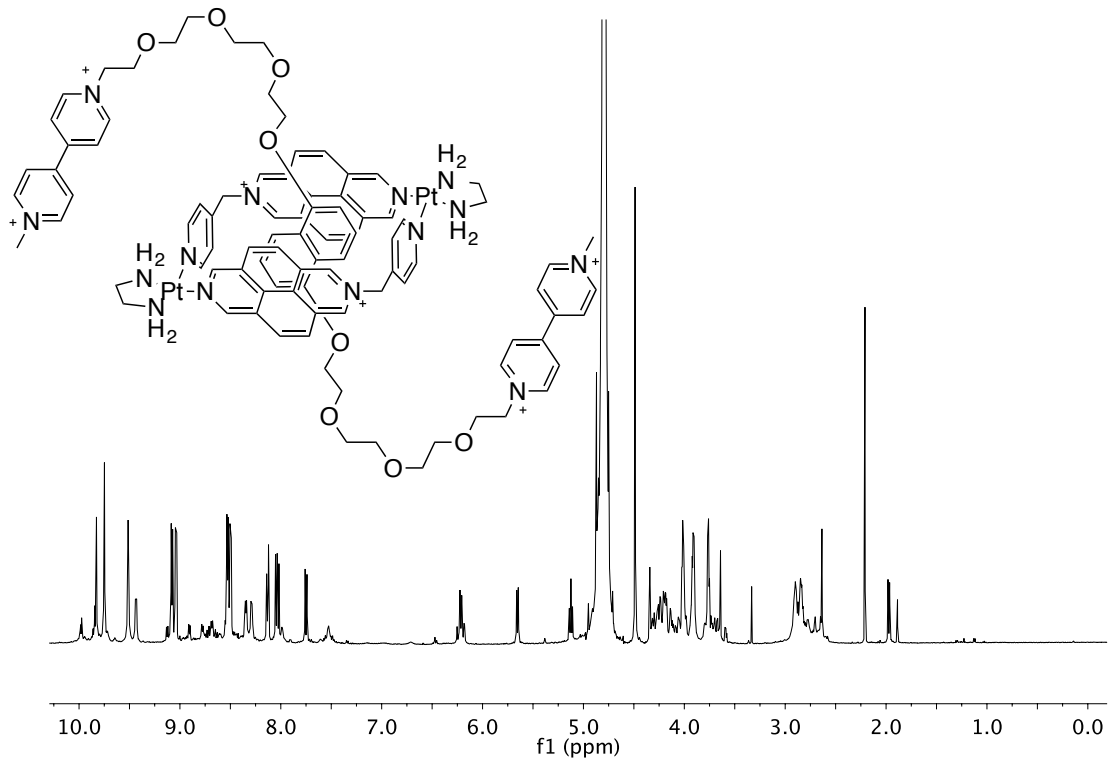
*Pseudorotaxano 62C52b·8NO<sub>3</sub>*Espectros de RMN de <sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C (D<sub>2</sub>O, 500 y 125 MHz, respectivamente, 25 °C) de **62C52b·8NO<sub>3</sub>**.

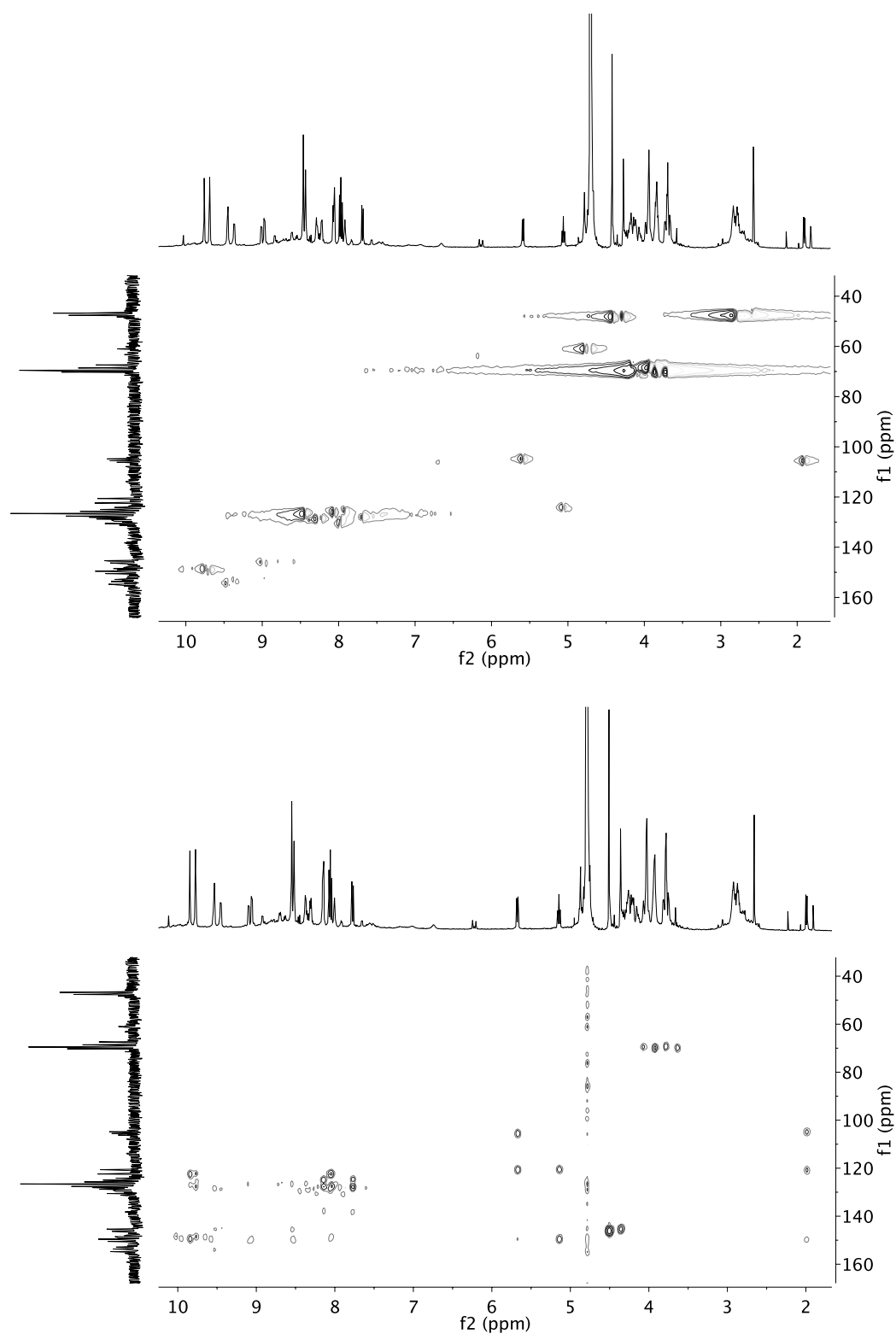


Espectros HSQC (arriba) y HMBC (abajo) ( $D_2O$ , 500 y 125 MHz para  $^1H$  y  $^{13}C$ , 25 °C) de **62C52b**·8NO<sub>3</sub>.

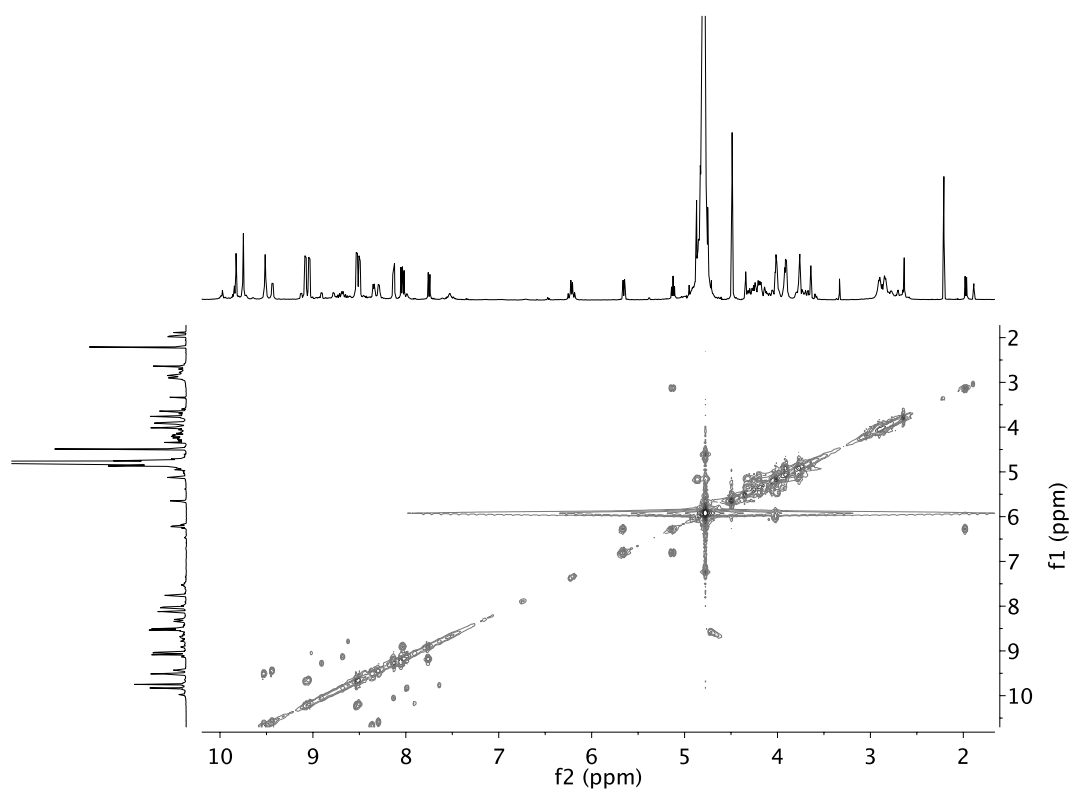


Espectro COSY (D<sub>2</sub>O, 500 MHz, 25 °C) de **62C52b**·8NO<sub>3</sub>.

Rotaxano **63C52b**·10NO<sub>3</sub>Espectros de RMN de <sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C (D<sub>2</sub>O, 500 y 125 MHz, respectivamente, 25 °C) de **63C52b**·10NO<sub>3</sub>.

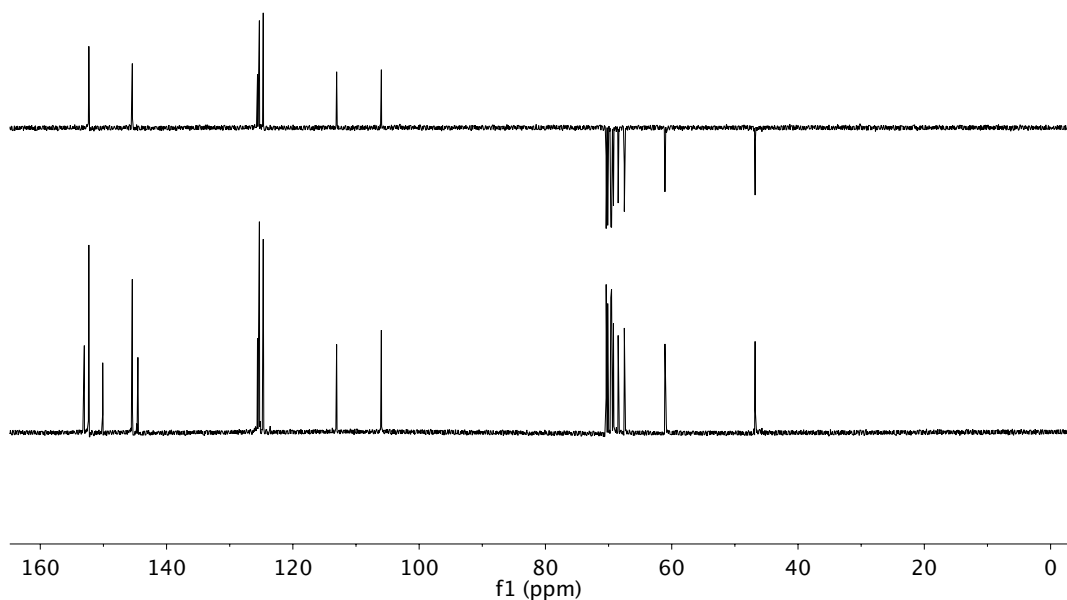
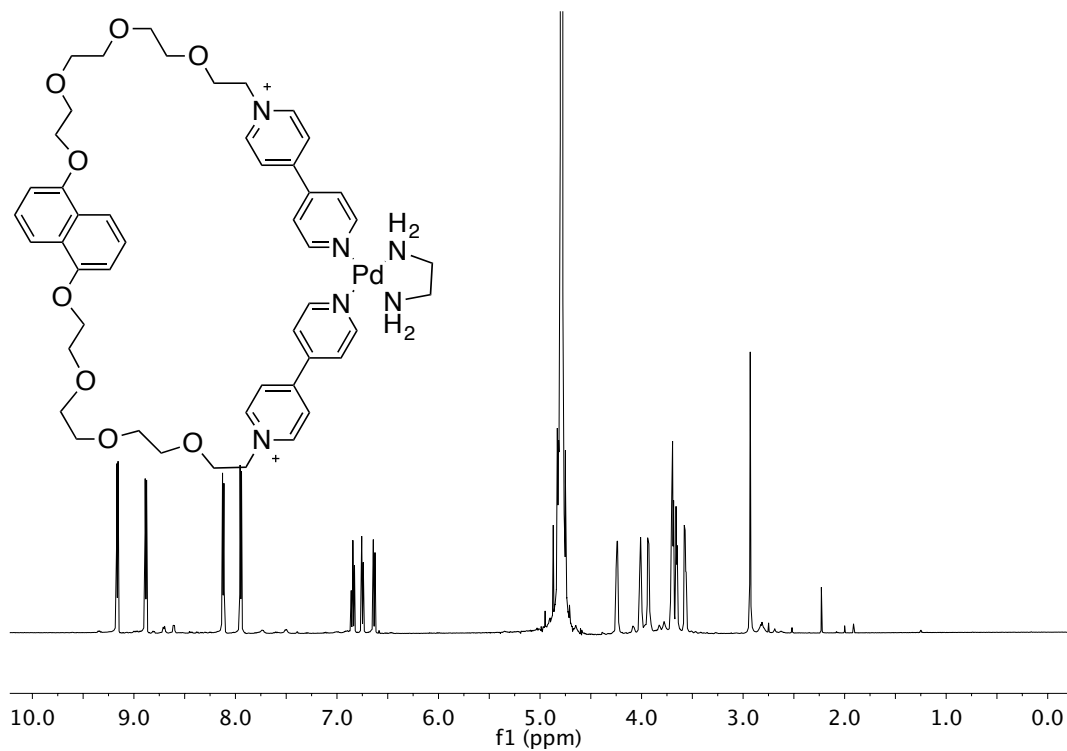


Espectros HSQC (arriba) y HMBC (abajo) ( $D_2O$ , 500 y 125 MHz para  $^1H$  y  $^{13}C$ , 25 °C) de  $63C52b \cdot 10NO_3$ .

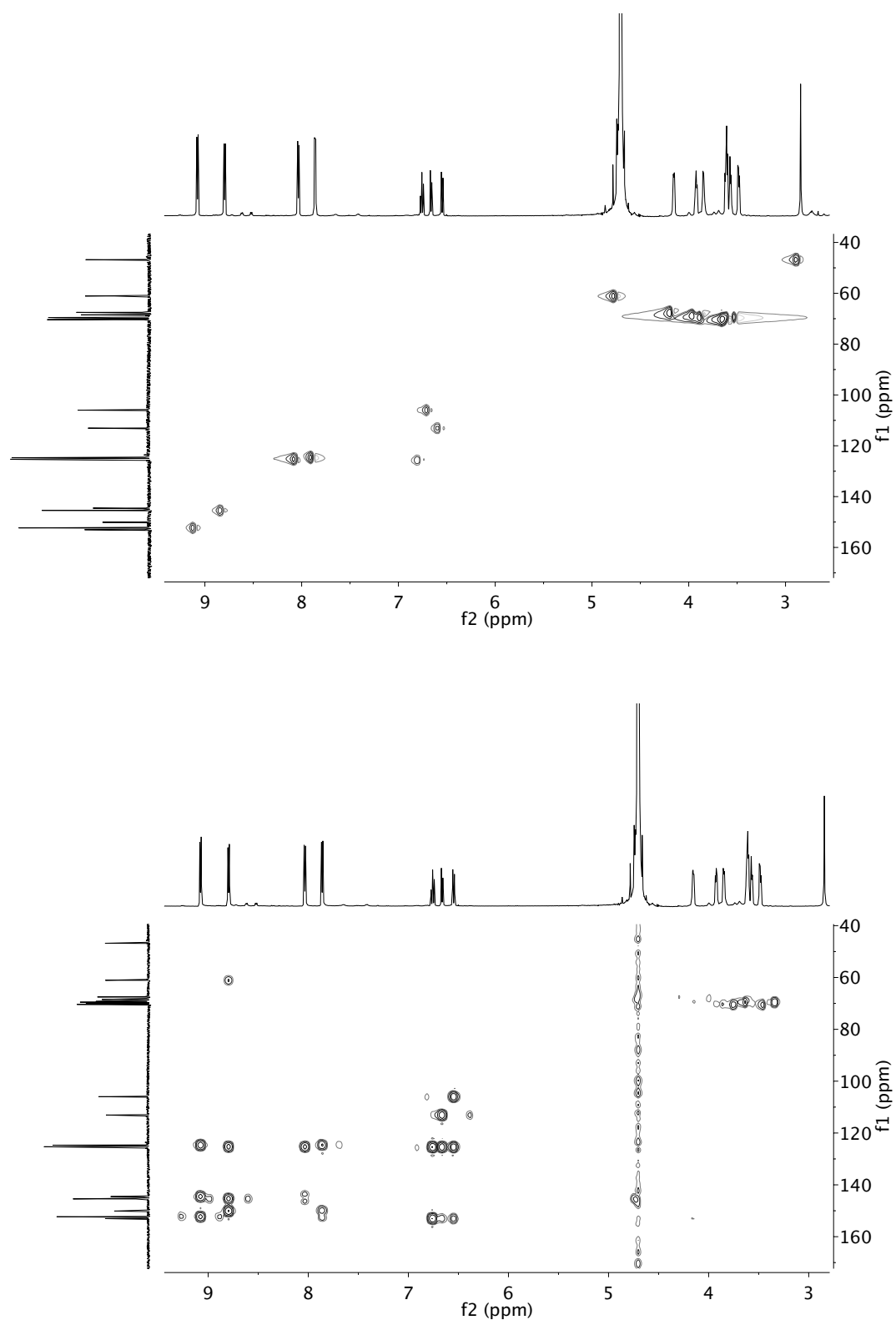


Espectro COSY ( $D_2O$ , 500 MHz, 25 °C) de **63C52b**·10NO<sub>3</sub>.

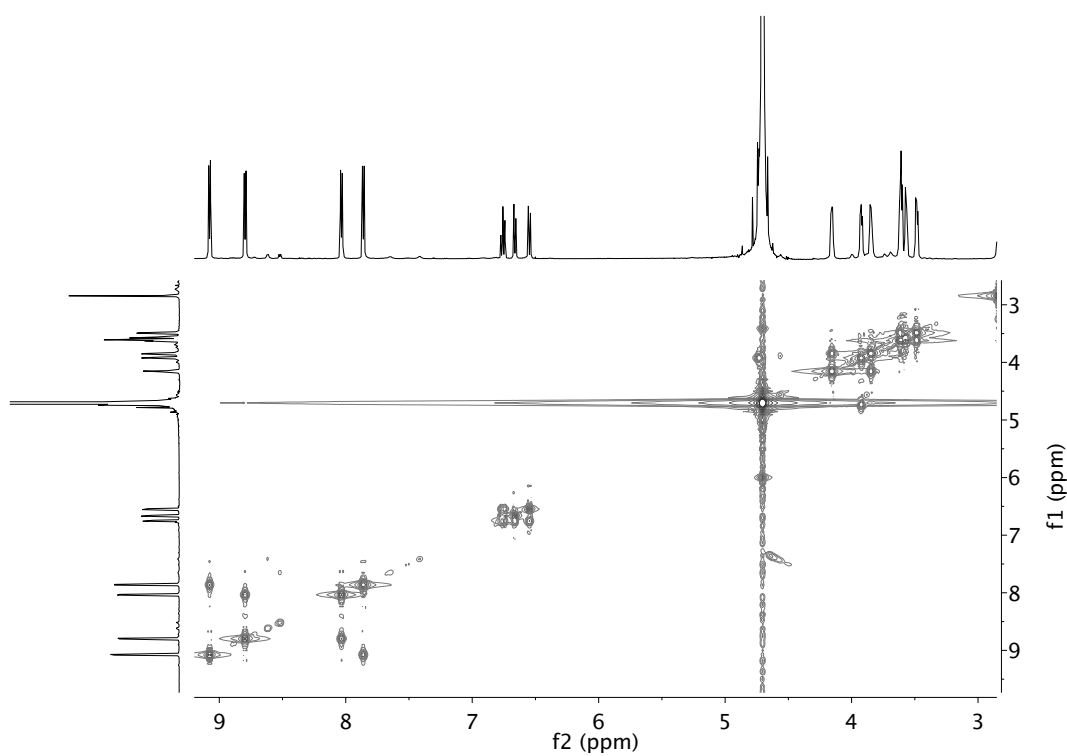


*Metalociclofano 66a·4NO<sub>3</sub>*

Espectros de RMN de <sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C (D<sub>2</sub>O, 500 y 125 MHz, respectivamente, 25 °C) de **66a**·4NO<sub>3</sub>.

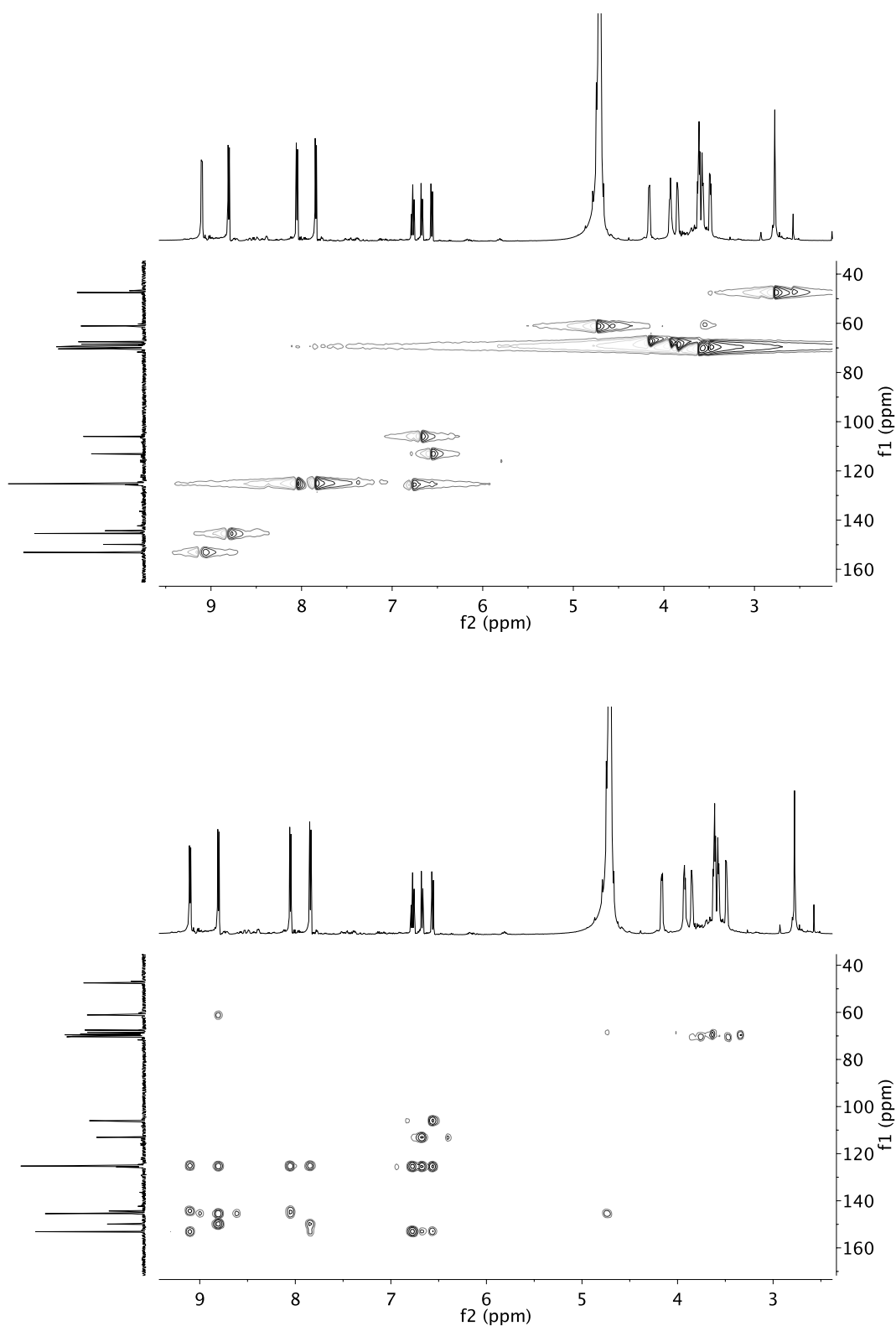


Espectros HSQC (arriba) y HMBC (abajo) (D<sub>2</sub>O, 500 y 125 MHz para <sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C, 25 °C) de **66a**·4NO<sub>3</sub>.

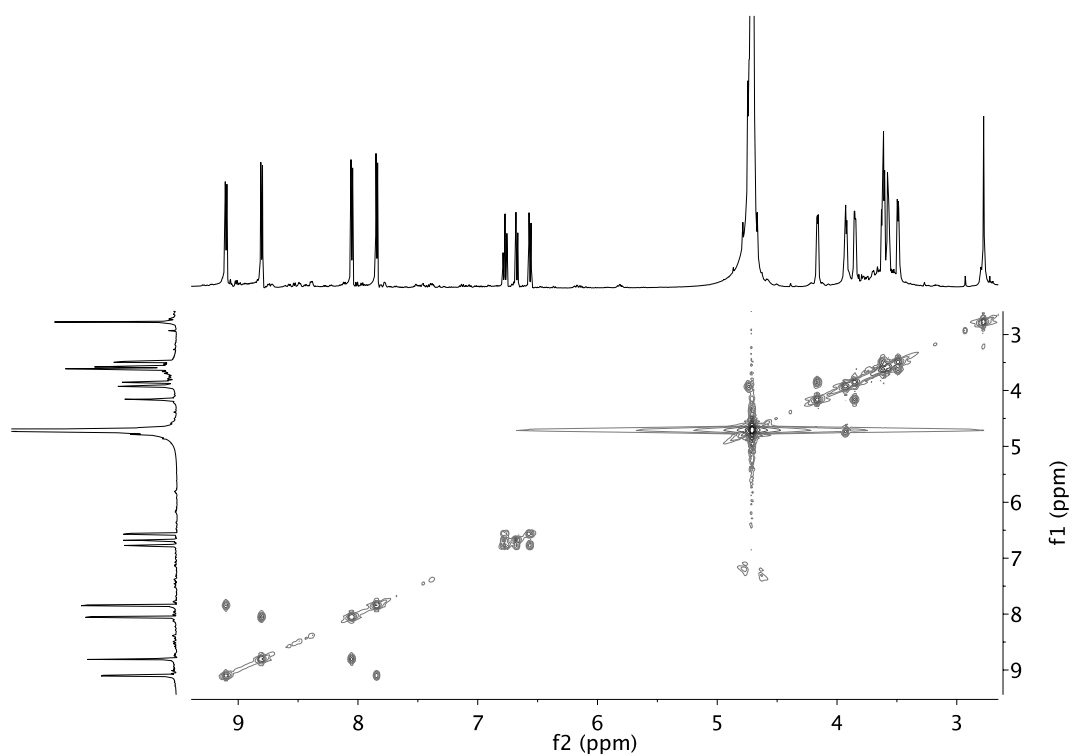


Espectro COSY (D<sub>2</sub>O, 500 MHz, 25 °C) de **66a**·4NO<sub>3</sub>.



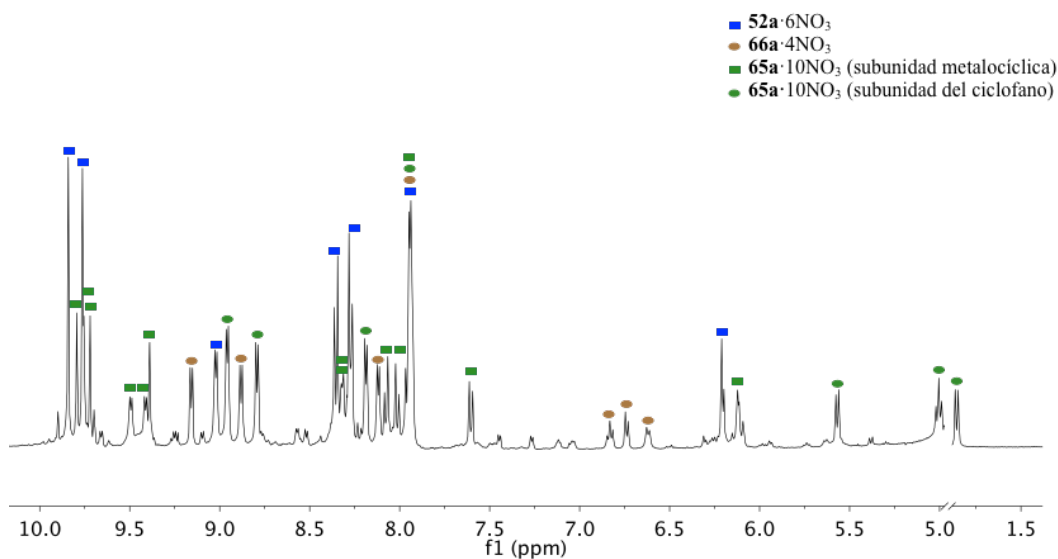
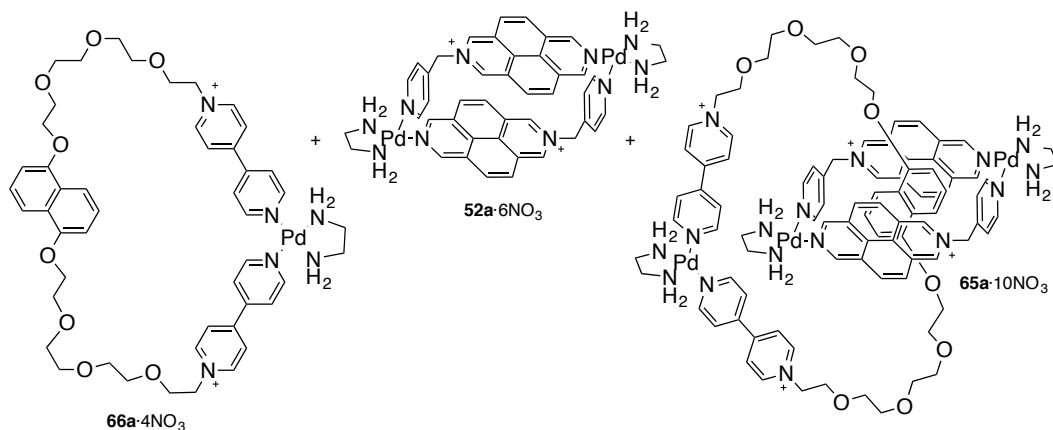


Espectros HSQC (arriba) y HMBC (abajo) (D<sub>2</sub>O, 500 y 125 MHz para <sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C, 25 °C) de **66b**·4NO<sub>3</sub>.



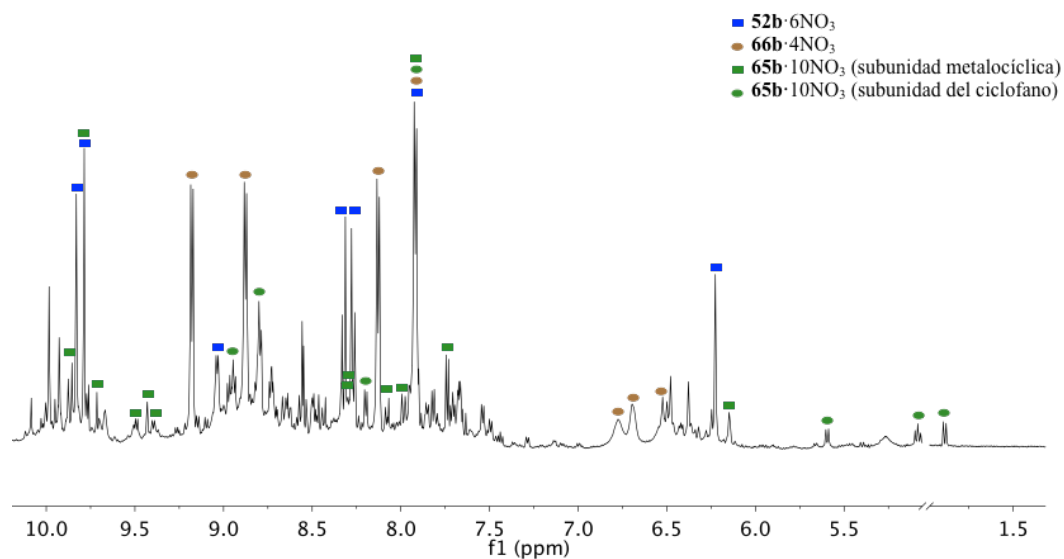
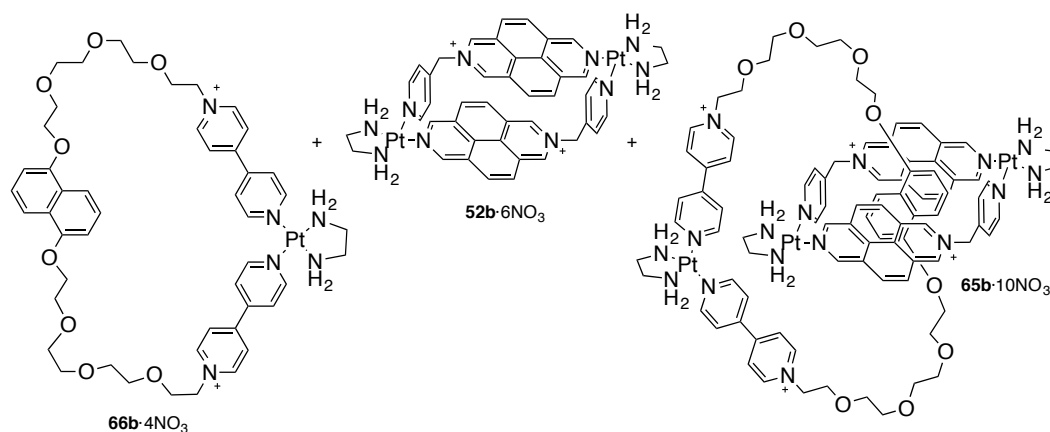
Espectro COSY (D<sub>2</sub>O, 500 MHz, 25 °C) de **66b**·4NO<sub>3</sub>.

Autoensamblaje “one pot” del catenano homonuclear de Pd(II) **65a**·10NO<sub>3</sub>



Espectro de RMN de <sup>1</sup>H parcial (D<sub>2</sub>O, 500 MHz, 25 °C) de una mezcla de **52a**·6NO<sub>3</sub>, **66a**·4NO<sub>3</sub> y **65a**·10NO<sub>3</sub>.

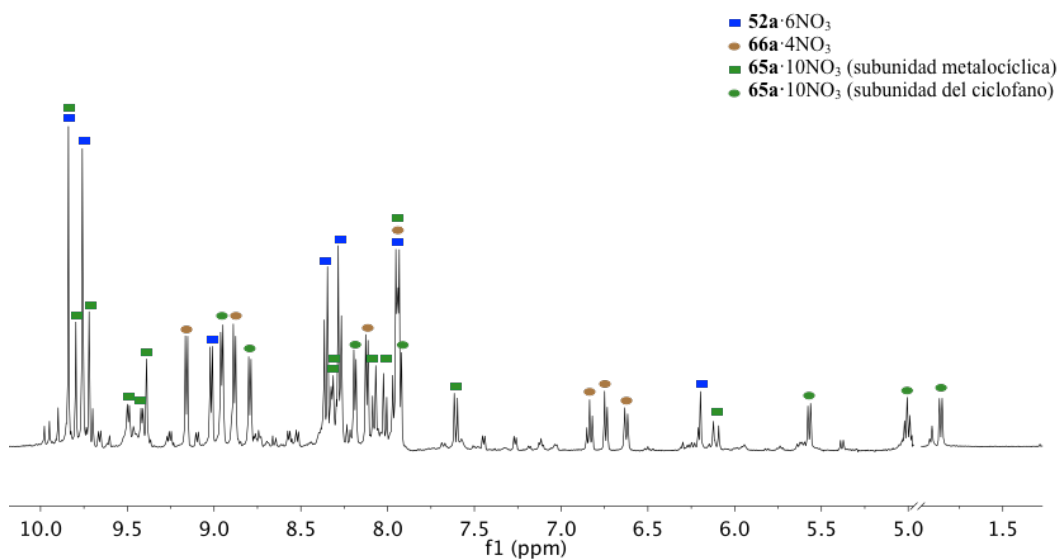
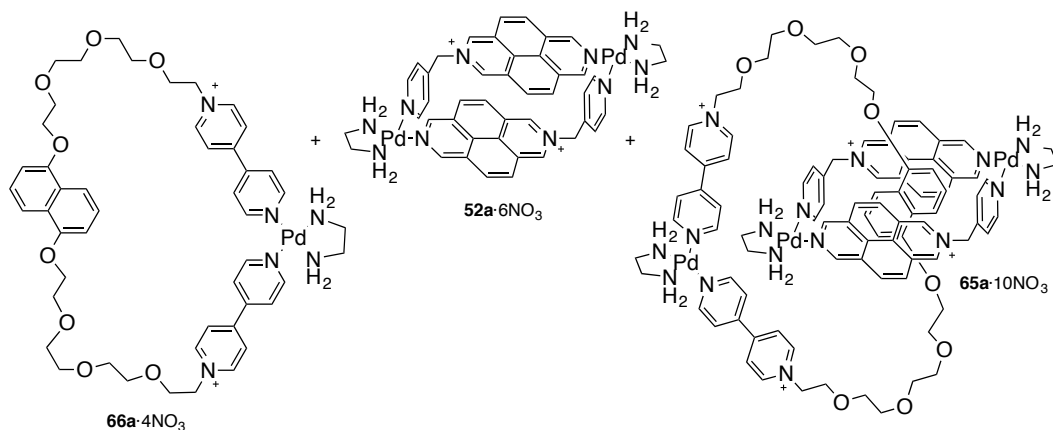
*Autoensamblaje “one pot” del catenano homonuclear de Pt(II) **65b**·10NO<sub>3</sub>*



Espectro de RMN de <sup>1</sup>H parcial (D<sub>2</sub>O, 500 MHz, 25 °C) de una mezcla de **52b**·6NO<sub>3</sub> y **66b**·4NO<sub>3</sub> como especies mayoritarias junto con **65b**·10NO<sub>3</sub>.

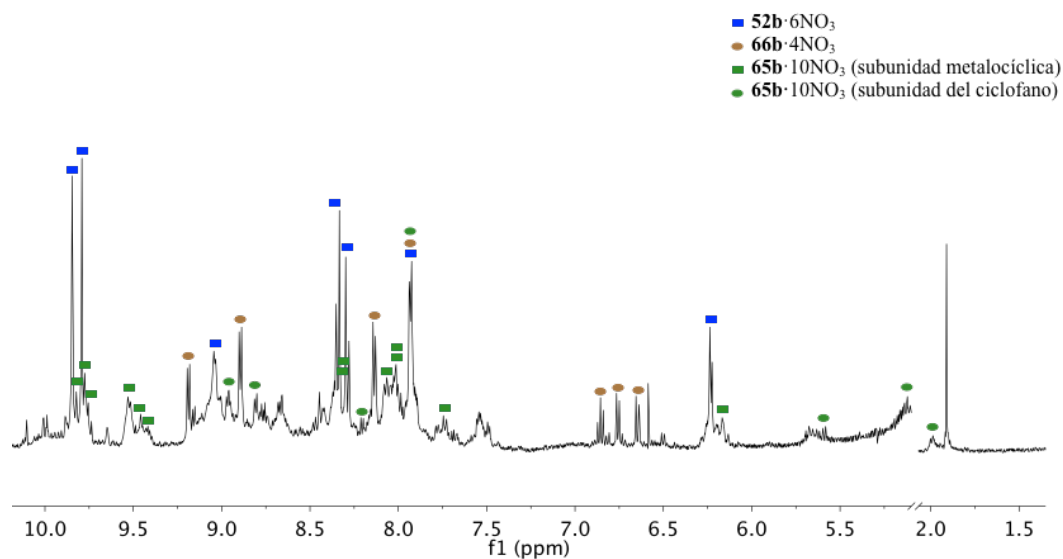
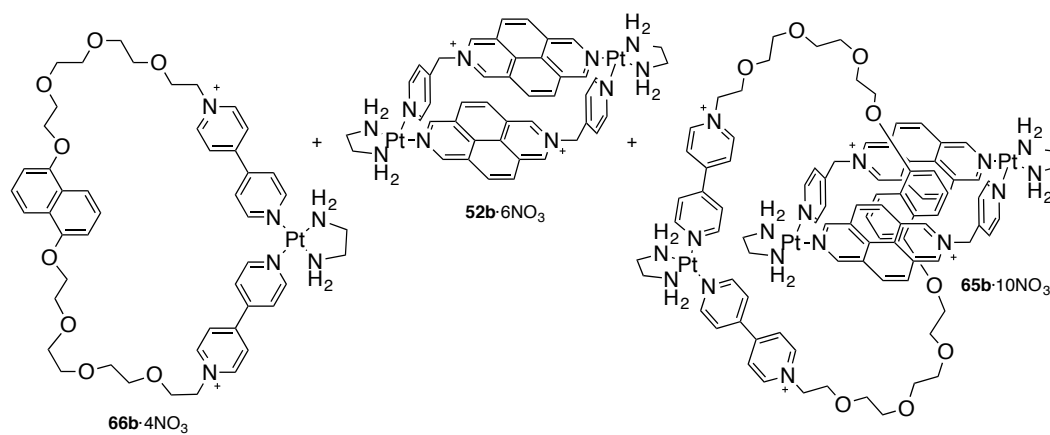


*Autoensamblaje “magic ring” del catenano homonuclear de Pd(II) **65a**·10NO<sub>3</sub>*

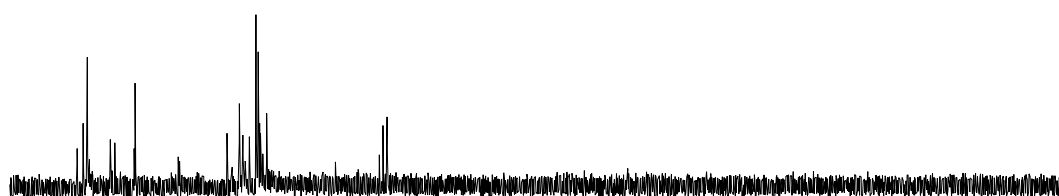
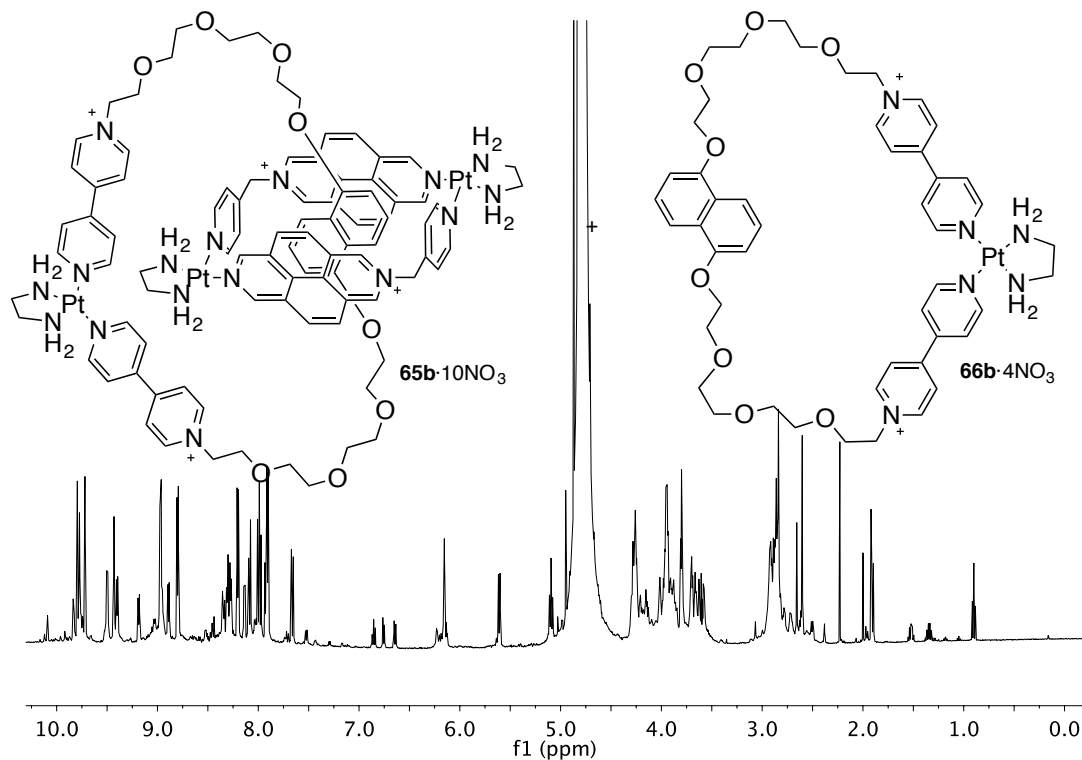


Espectro de RMN de <sup>1</sup>H parcial (D<sub>2</sub>O, 500 MHz, 25 °C) de una mezcla de **52a**·6NO<sub>3</sub>, **66a**·4NO<sub>3</sub> y **65a**·10NO<sub>3</sub>.

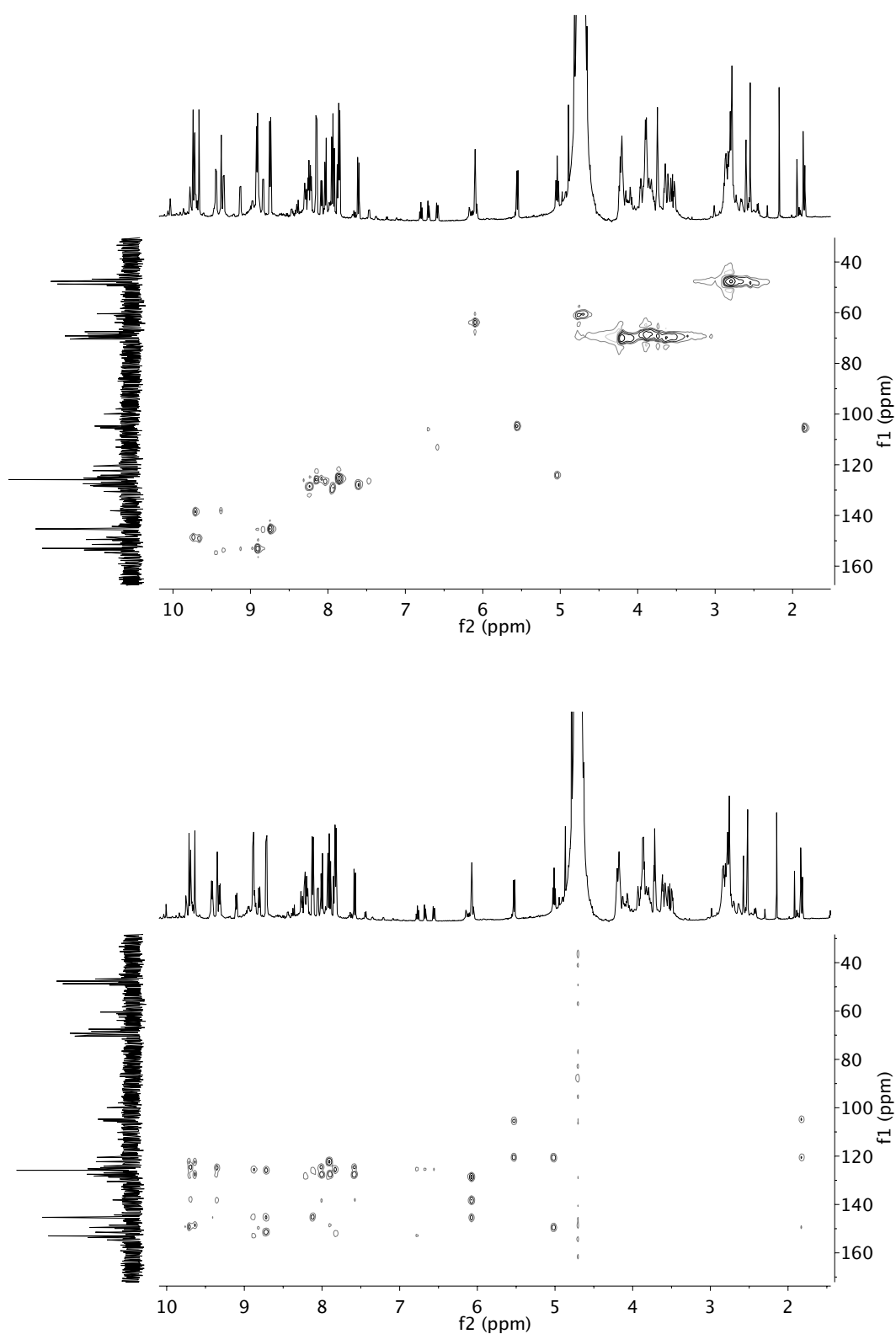
*Autoensamblaje “magic ring” del catenano homonuclear de Pt(II) **65b**·10NO<sub>3</sub>*



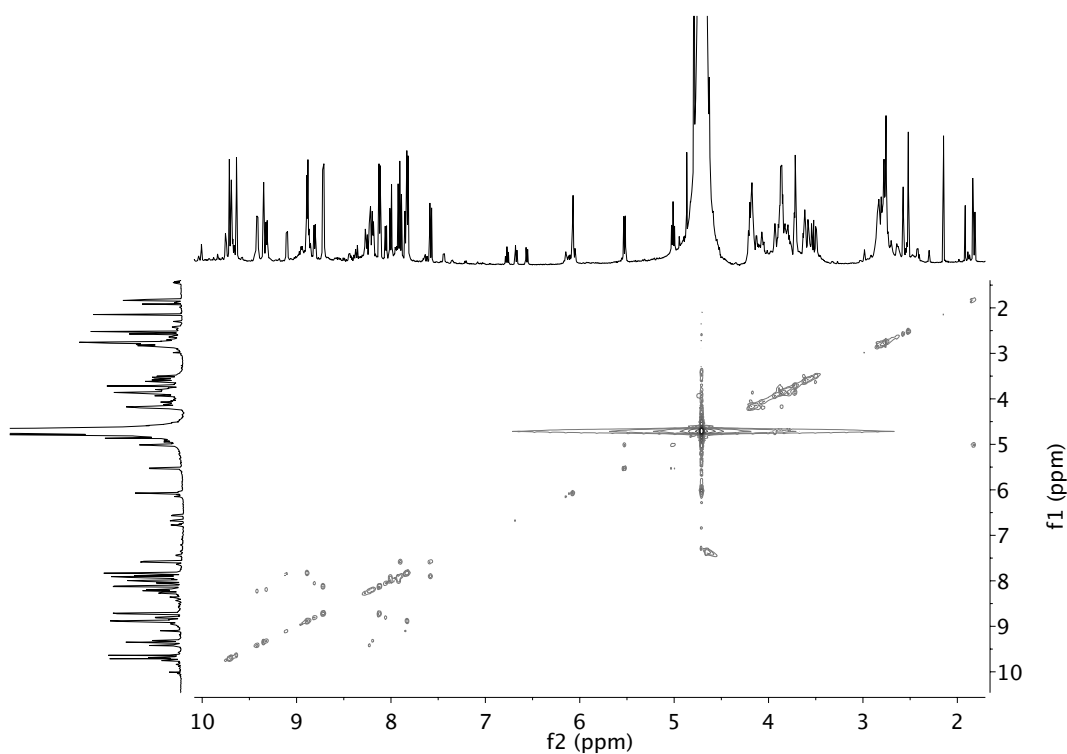
Espectro de RMN de <sup>1</sup>H parcial (D<sub>2</sub>O, 500 MHz, 25 °C) de una mezcla de **52b**·6NO<sub>3</sub> y **66b**·4NO<sub>3</sub> como especies mayoritarias junto con **65b**·10NO<sub>3</sub>.

*Autoensamblaje multietapa del catenano homonuclear de Pt(II) **65b**·10NO<sub>3</sub>*

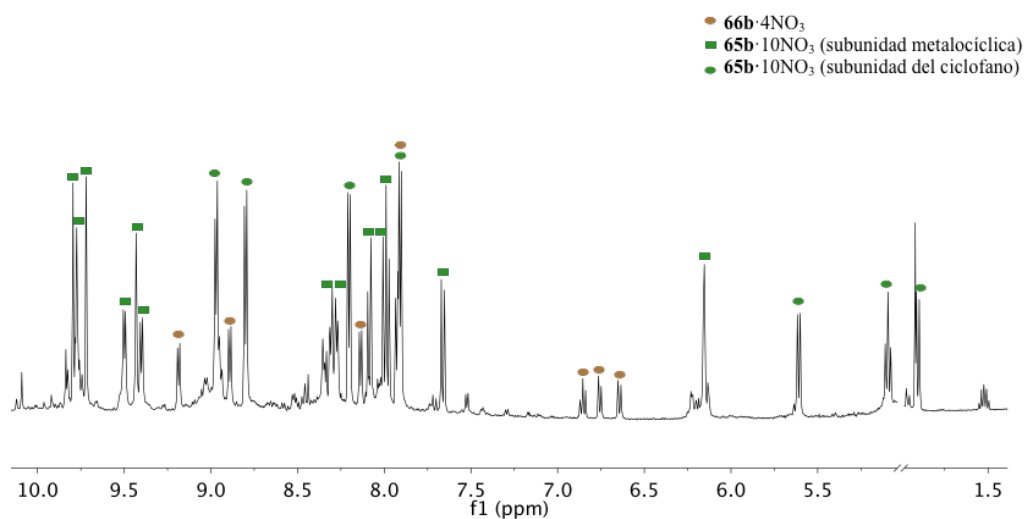
Espectros de RMN de <sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C (D<sub>2</sub>O, 500 y 125 MHz respectivamente, 25 °C) de **65b**·10NO<sub>3</sub> en presencia de metalociclofano **66b**·4NO<sub>3</sub>.



Espectros HSQC (arriba) y HMBC (abajo) (D<sub>2</sub>O, 500 y 125 MHz para <sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C, 25 °C) de **65b**·10NO<sub>3</sub> en presencia de metalociclofano **66b**·4NO<sub>3</sub>.

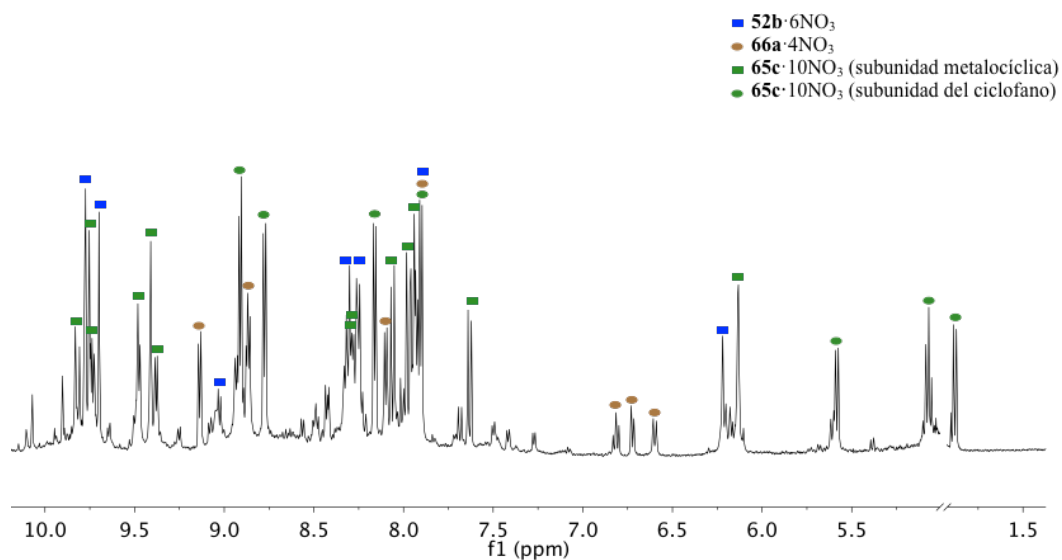
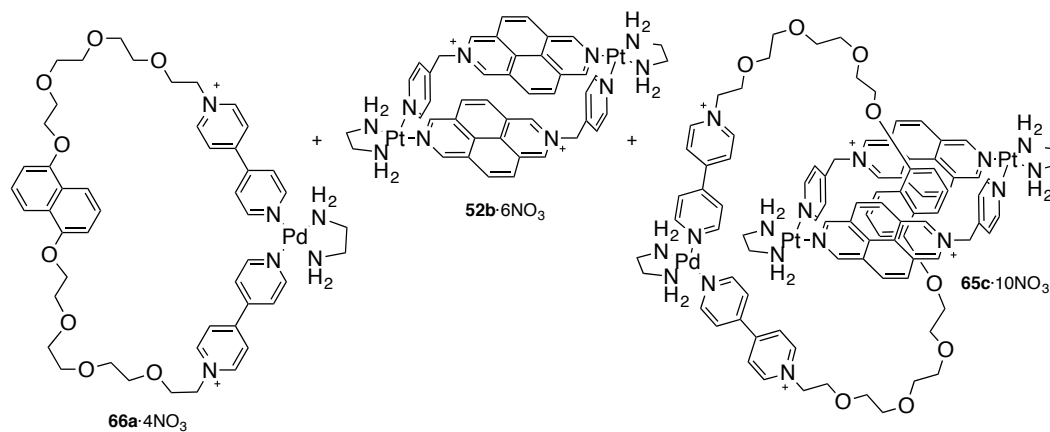


Espectro COSY (D<sub>2</sub>O, 500 MHz, 25 °C) de **65b**·10NO<sub>3</sub> en presencia de metalociclofano **66b**·4NO<sub>3</sub>.

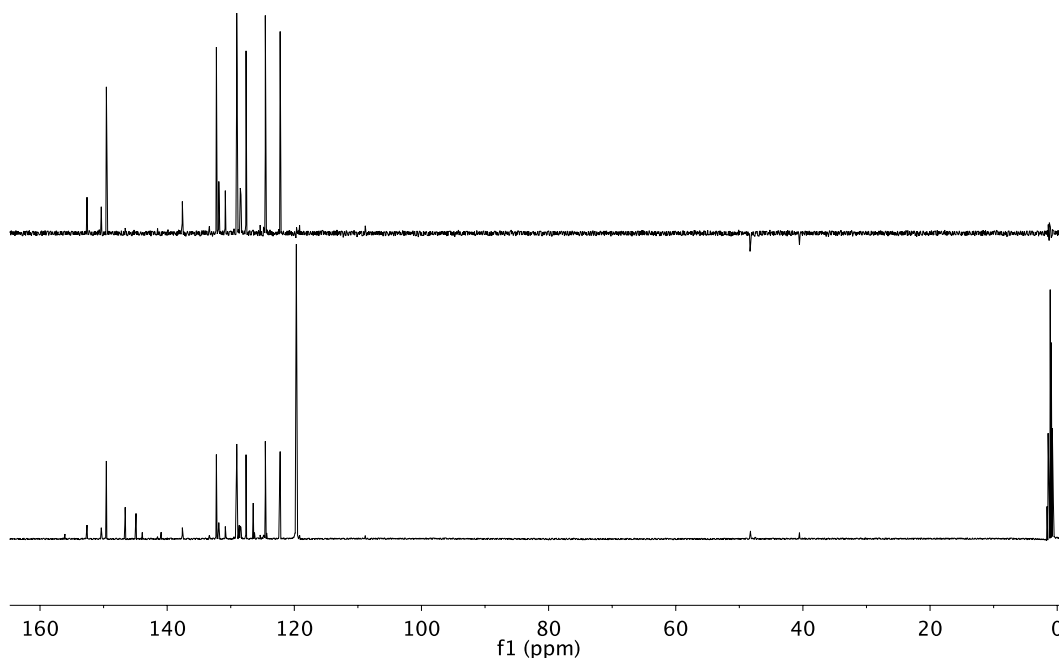
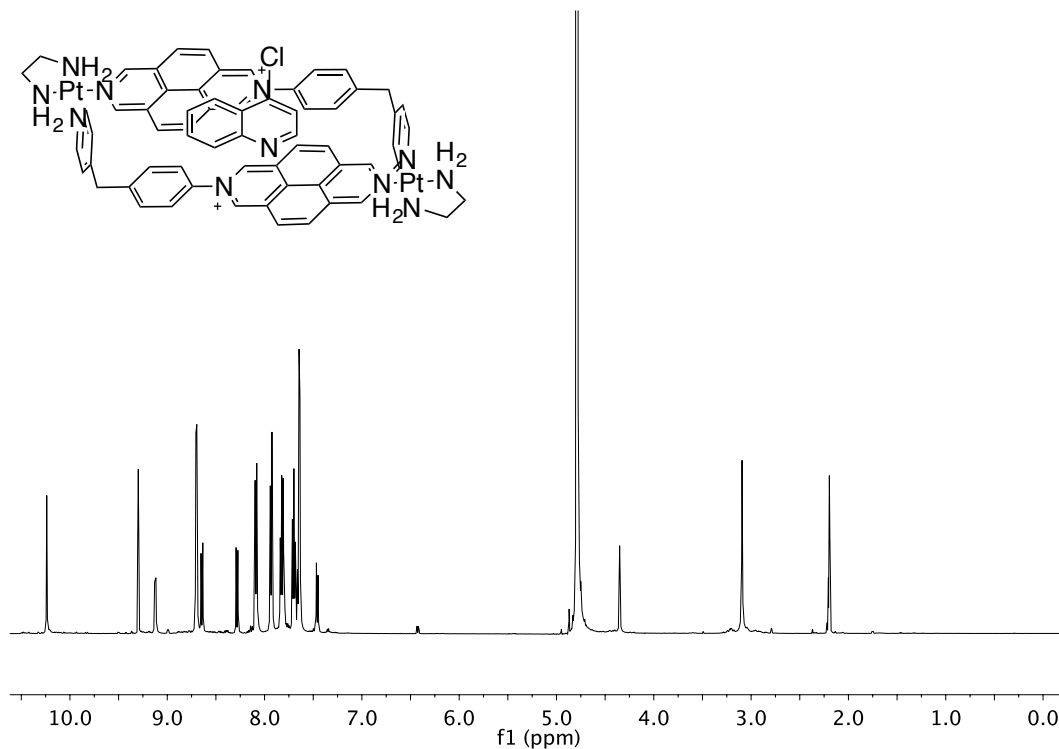


Espectro RMN de <sup>1</sup>H (D<sub>2</sub>O, 500 MHz, 25 °C) de **65b**·10NO<sub>3</sub> en presencia de metalociclofano **66b**·4NO<sub>3</sub>.

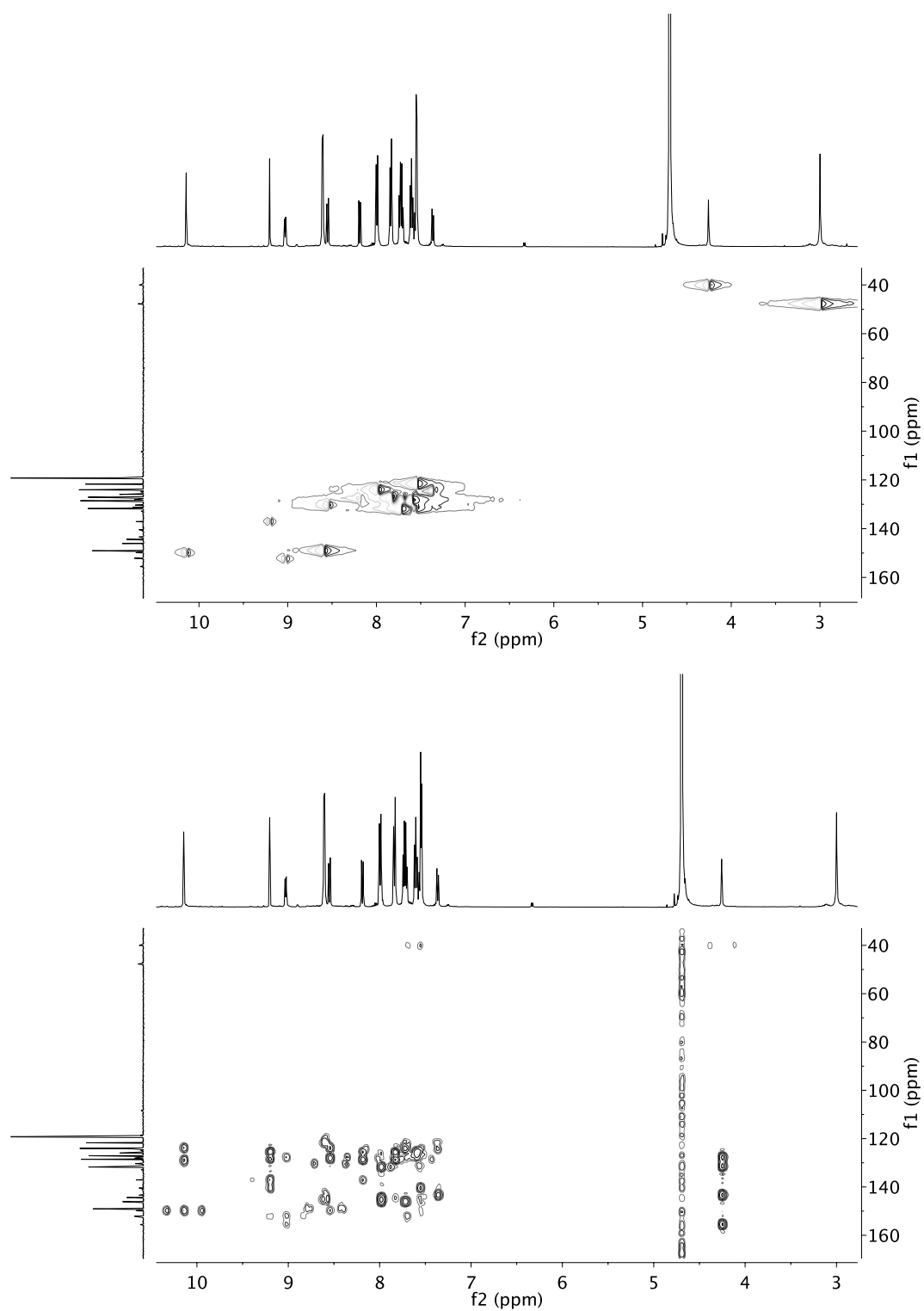
*Autoensamblaje multietapa del catenano heteronuclear de Pd(II) y Pt(II) **65c**·10NO<sub>3</sub>*



Espectro de RMN de <sup>1</sup>H (D<sub>2</sub>O, 500 MHz, 25 °C) de una mezcla de **65c**·10NO<sub>3</sub>, **52b**·6NO<sub>3</sub> y **66a**·4NO<sub>3</sub>.

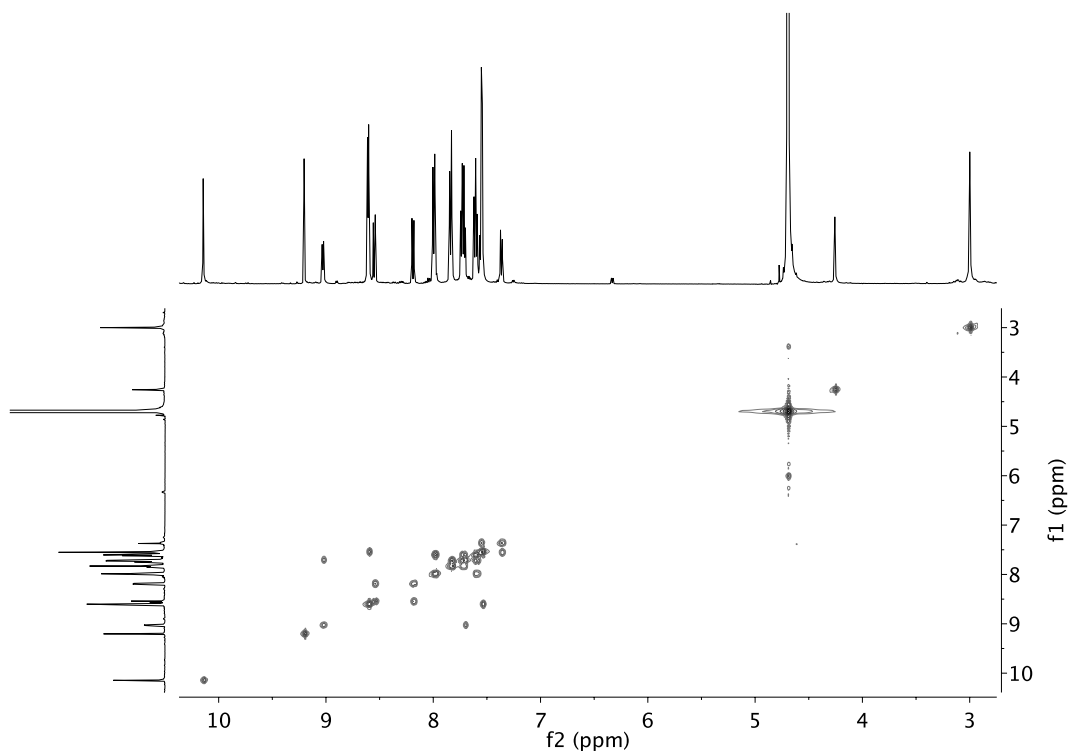
*Complejo de inclusión 72C39b·6NO<sub>3</sub>*

Espectros de RMN de <sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C (D<sub>2</sub>O/CD<sub>3</sub>CN (4:1) (v/v), 500 y 125 MHz, respectivamente, 25 °C) de **72C39b·6NO<sub>3</sub>**.

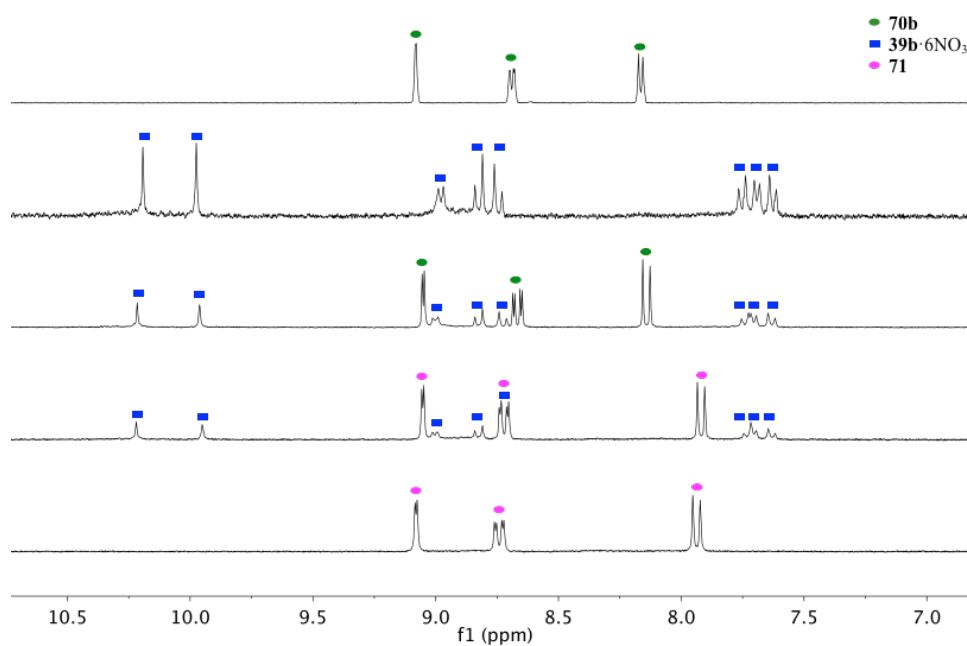


Espectros HSQC (arriba) y HMBC (abajo) (D<sub>2</sub>O/CD<sub>3</sub>CN (4:1) (v/v), 500 y 125 MHz para <sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C, 25 °C) de **72C39b·6NO<sub>3</sub>**.

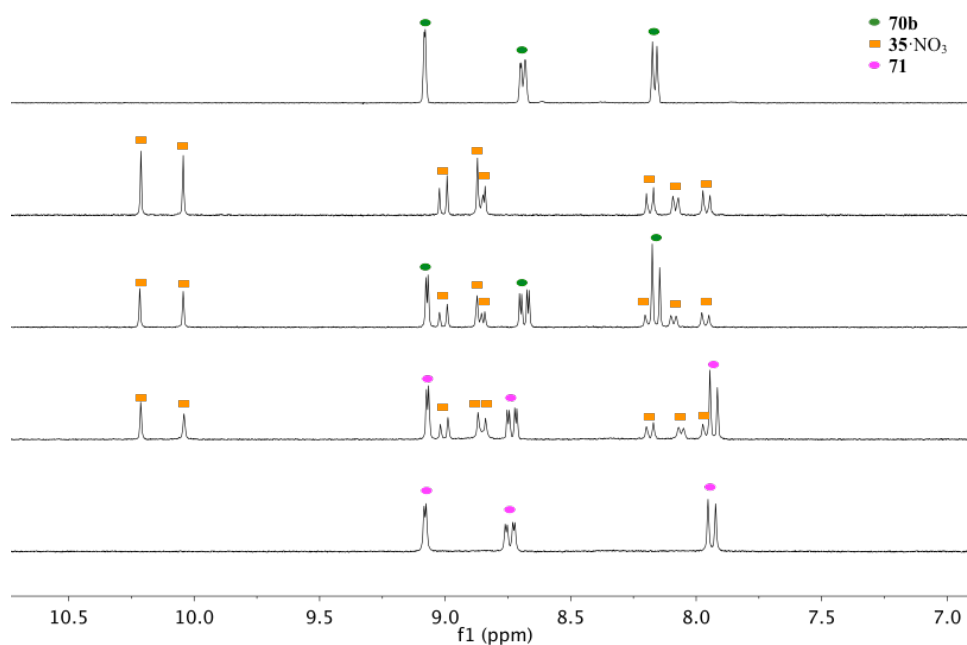




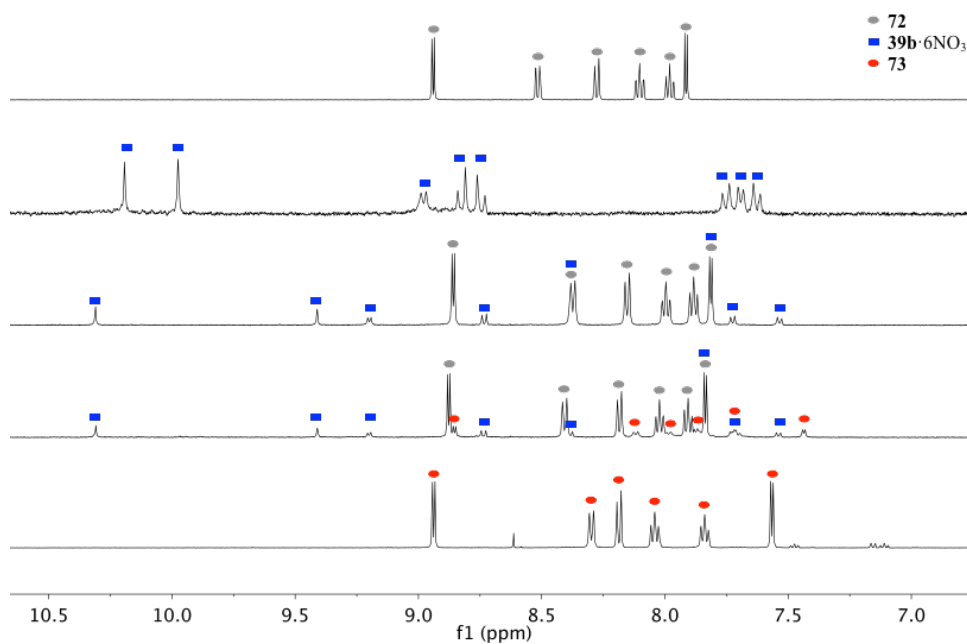
Espectro COSY (D<sub>2</sub>O/CD<sub>3</sub>CN (4:1) (v/v), 500 MHz, 25 °C) de **72C39b**·6NO<sub>3</sub>.

*Referencias de las cinéticas de reacción entre 70b y NaN<sub>3</sub> con 39b·6NO<sub>3</sub>*

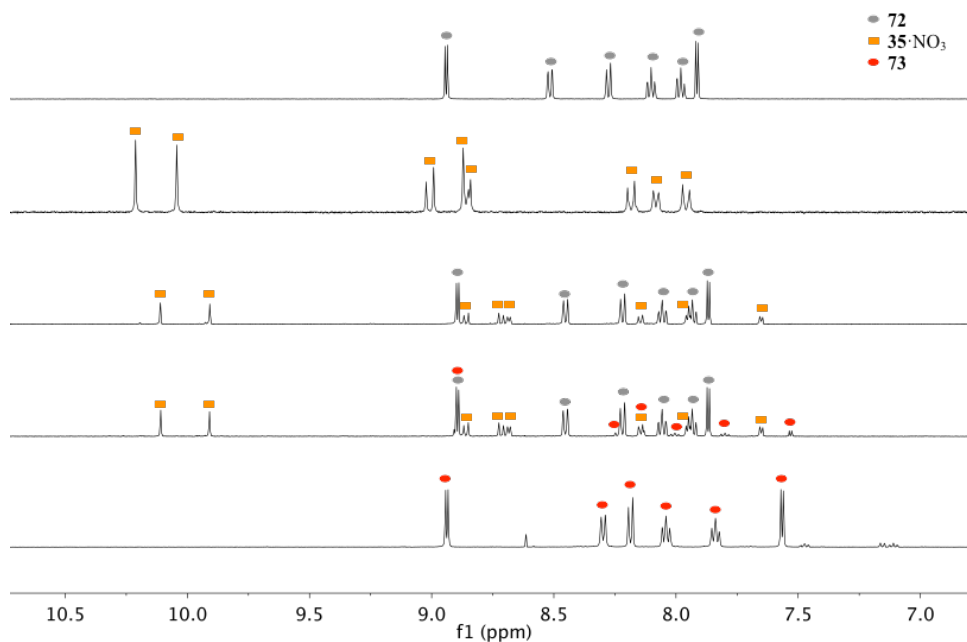
Espectros de RMN de <sup>1</sup>H (D<sub>2</sub>O/CD<sub>3</sub>CN (4:1) (v/v), 500 MHz, 25 °C).

*Referencias de las cinéticas de reacción entre 70b y NaN<sub>3</sub> con 35·NO<sub>3</sub>*

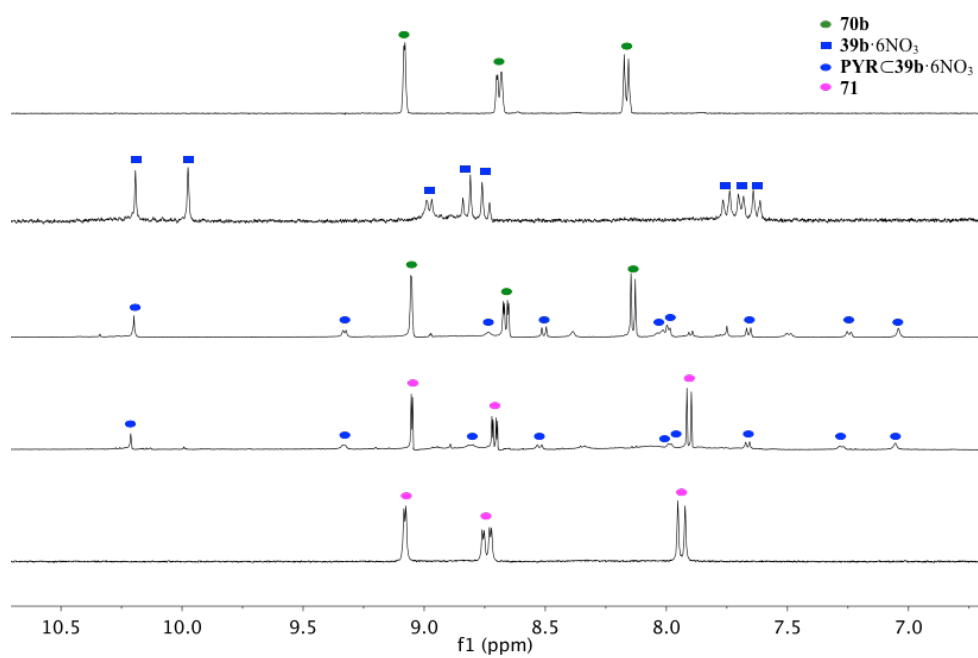
Espectros de RMN de <sup>1</sup>H (D<sub>2</sub>O/CD<sub>3</sub>CN (4:1) (v/v), 500 MHz, 25 °C).

*Referencias de las cinéticas de reacción entre 72 y NaN<sub>3</sub> con 39b·6NO<sub>3</sub>*

Espectros de RMN de <sup>1</sup>H (D<sub>2</sub>O/CD<sub>3</sub>CN (4:1) (v/v), 500 MHz, 25 °C).

*Referencias de las cinéticas de reacción entre 72 y NaN<sub>3</sub> con 35·NO<sub>3</sub>*

Espectros de RMN de <sup>1</sup>H (D<sub>2</sub>O/CD<sub>3</sub>CN (4:1) (v/v), 500 MHz, 25 °C).

*Referencias de las cinéticas de reacción entre 70b y NaN<sub>3</sub> con PYRC39b·6NO<sub>3</sub>*Espectros de RMN de <sup>1</sup>H (D<sub>2</sub>O/CD<sub>3</sub>CN (4:1) (v/v), 500 MHz, 25 °C).

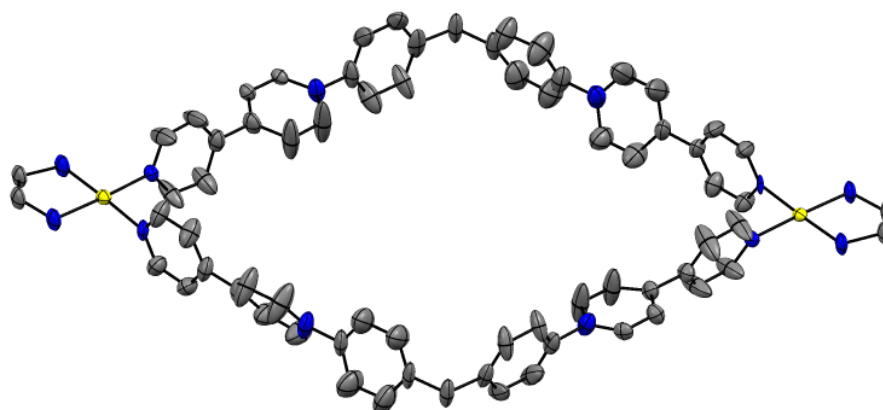


## **APÉNDICE II: Rayos-X**



Las medidas de difracción de rayos-X se llevaron a cabo con un difractómetro Bruker X8 APEXII, con tubo de molibdeno, fuente de foco fino y monocromador de grafito. Las estructuras han sido resueltas por métodos directos y refinadas utilizando el método de mínimos cuadrados de matriz completa frente a  $F^2$  (SHELX-97<sup>[1]</sup> integrado en la suite WINGX<sup>[2]</sup>). Los átomos de H (excepto los de los disolventes) fueron colocados en posiciones ideales con  $U_{\text{eg}}(\text{H}) = 1.2U_{\text{eg}}(\text{C})$ . Los átomos de H de las moléculas de disolvente fueron colocados en posiciones ideales con  $U_{\text{eg}}(\text{H}) = 1.5U_{\text{eg}}(\text{C})$ .

### II.1 Datos cristalográficos y del refinado de la estructura de $50\mathbf{b} \cdot 8\text{PF}_6$



**Figura AII.1.** Diagrama ORTEP de la estructura molecular de  $50\mathbf{b} \cdot 8\text{PF}_6$  mostrando el 50% de probabilidad de desplazamiento de los elipsoides. Los átomos de H, los contraiones y las moléculas de disolvente se han omitido por claridad.

Fórmula empírica	$\text{C}_{35}\text{H}_{34}\text{F}_{21}\text{N}_6\text{P}_4\text{Pt}$	
Peso molecular	1256.65	
Temperatura	100(2)K	
Longitud de onda	0.71073 Å	
Sistema cristalino	Monoclínico	
Grupo espacial	$P2_1/c$	
Dimensiones de la celda unidad	$a = 21.4899(13)$ Å	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 39.043(2)$ Å	$\beta = 100.9150(10)^\circ$
	$c = 16.3001(10)$ Å	$\gamma = 90^\circ$
Volumen	$13428.8(14)$ Å <sup>3</sup>	
Z	8	
Densidad (calculada)	$1.243$ Mg/m <sup>3</sup>	

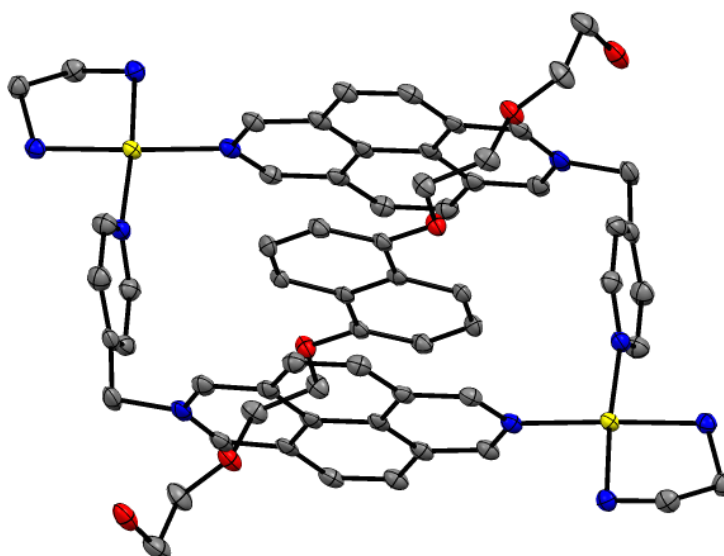


---

Coeficiente de absorción	$\mu = 2.268 \text{ mm}^{-1}$
$F(000)$	4904
Tamaño del cristal	$0.32 \times 0.28 \times 0.21 \text{ mm}^3$
Intervalo de $\theta$ para la toma de datos	2.13 hasta $26.40^\circ$
Intervalo de los índices	$-26 \leq h \leq 26, -48 \leq k \leq 47, -20 \leq l \leq 20$
Reflexiones tomadas	151285
Reflexiones independientes	27467 [ $R_{\text{int}} = 0.0374$ ]
Porcentaje de reflexiones medidas frente a las teóricas para un ángulo $\theta = 26.40^\circ$	99.7%
Máx. y mín. de transmisión	0.6474 y 0.5307
Datos / restricciones / parámetros	27467 / 102 / 1180
Calidad del método de ajuste (GOF)	0.705
Índices R finales [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R1 = 0.0722, wR2 = 0.1875$
Índices R (todos los datos)	$R1 = 0.0949, wR2 = 0.2015$

---

## II.2 Datos cristalográficos y del refinado de la estructura de $41C52a \cdot 6NO_3$



**Figura AII.2.** Diagrama ORTEP de la estructura molecular de  $41C52a \cdot 6NO_3$  mostrando el 50% de probabilidad de desplazamiento de los elipsoides. Los átomos de H, los contraiones y las moléculas de disolvente se han omitido por claridad.

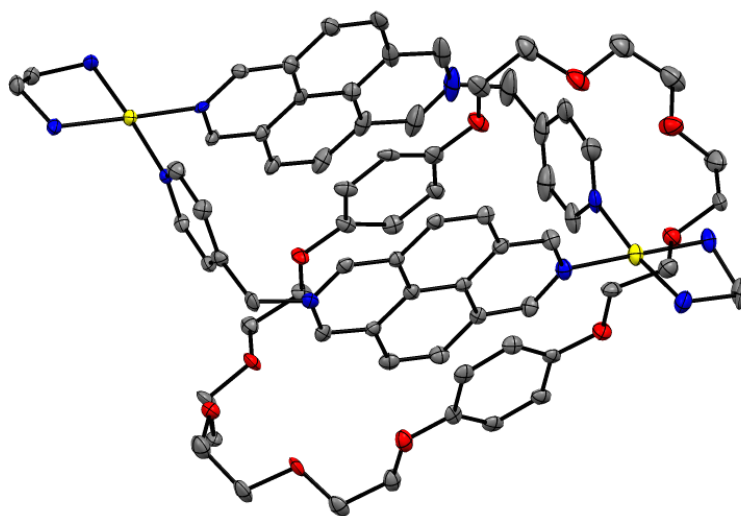
Fórmula empírica	$C_{80}H_{96}N_{16}O_{33}Pd_2$	
Peso molecular	2022.52	
Temperatura	100(2)K	
Longitud de onda	0.71073 Å	
Sistema cristalino	Triclínico	
Grupo espacial	$P-1$	
Dimensiones de la celda unidad	$a = 11.516(5)$ Å	$\alpha = 112.412(5)^\circ$
	$b = 13.683(5)$ Å	$\beta = 96.695(5)^\circ$
	$c = 15.153(5)$ Å	$\gamma = 98.719(5)^\circ$
Volumen	$2141.8(14)$ Å <sup>3</sup>	
Z	1	
Densidad (calculada)	$1.568$ Mg/m <sup>3</sup>	
Coefficiente de absorción	$\mu = 0.518$ mm <sup>-1</sup>	
$F(000)$	1044.0	
Tamaño del cristal	$0.50 \times 0.17 \times 0.05$ mm <sup>3</sup>	

---

Intervalo de $\theta$ para la toma de datos	2.55 hasta 26.06°
Intervalo de los índices	$-14 \leq h \leq 14$ , $-16 \leq k \leq 15$ , $0 \leq l \leq 18$
Reflexiones tomadas	8398
Reflexiones independientes	82711 [ $R_{\text{int}} = 0.0219$ ]
Porcentaje de reflexiones medidas frente a las teóricas para un ángulo $\theta = 26.021^\circ$	99.3%
Máx. y mín. de transmisión	0.982 y 0.801
Datos / restricciones / parámetros	8398 / 3 / 695
Calidad del método de ajuste (GOF)	1.010
Índices R finales [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R1 = 0.0357$ , $wR2 = 0.0931$
Índices R (todos los datos)	$R1 = 0.0409$ , $wR2 = 0.1800$

---

### II.3 Datos cristalográficos y del refinado de la estructura de $52a(42) \cdot 6NO_3$



**Figura AII.3.** Diagrama ORTEP de la estructura molecular de  $52a(42) \cdot 6NO_3$  mostrando el 50% de probabilidad de desplazamiento de los elipsoides. Los átomos de H, los contraiones y las moléculas de disolvente se han omitido por claridad.

Fórmula empírica	$4(C_{72}H_{84}N_{10}O_{10}Pd_2), 24(NO_3), 75(O)$	
Peso molecular	8537.29	
Temperatura	100(2)K	
Longitud de onda	0.71073 Å	
Sistema cristalino	Triclínico	
Grupo espacial	$P1$	
Dimensiones de la celda unidad	$a = 13.474(4)$ Å	$\alpha = 95.297(5)^\circ$
	$b = 21.861(7)$ Å	$\beta = 100.020(5)^\circ$
	$c = 33.258(11)$ Å	$\gamma = 96.651(5)^\circ$
Volumen	$9518(5)$ Å <sup>3</sup>	
Z	1	
Densidad (calculada)	1.489 Mg/m <sup>3</sup>	
Coefficiente de absorción	$\mu = 0.480$ mm <sup>-1</sup>	
$F(000)$	4376	
Tamaño del cristal	$0.38 \times 0.22 \times 0.18$ mm <sup>3</sup>	
Intervalo de $\theta$ para la toma de datos	1.071 hasta 27.195°	

---

Intervalo de los índices	$-17 \leq h \leq 17, -28 \leq k \leq 28, -42 \leq l \leq 42$
Reflexiones tomadas	161298
Reflexiones independientes	82711 [ $R_{\text{int}} = 0.054$ ]
Porcentaje de reflexiones medidas frente a las teóricas para un ángulo $\theta = 25.242^\circ$	99.8%
Máx. y mín. de transmisión	0.915 y 0.778
Datos / restricciones / parámetros	161298 / 11342 / 5163
Calidad del método de ajuste (GOF)	1.033
Índices R finales [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R1 = 0.0628, wR2 = 0.1647$
Índices R (todos los datos)	$R1 = 0.0806, wR2 = 0.1800$

#### ***II.4 Referencias***

- [1] a) G. M. Sheldrick SHELX-97, *An Integrated System for Solving and Refining Crystal Structures from Diffraction Data*, University of Göttingen, Germany, **1997**; b) G. M. Sheldrick *Acta Crystallogr., Sect. A* **2008**, *A64*, 112-122.
- [2] L. J. Farrugia, *J. Appl. Cryst.* **1999**, *32*, 837-838.

## **APÉNDICE III: Determinación de constantes de asociación**



### ***III.1 Determinación de constantes de asociación mediante espectroscopía UV-Vis.***

La inclusión de sustratos en las cavidades de los metalociclos receptores produce la aparición de una nueva coloración, más o menos intensa, debido al establecimiento de bandas de transferencia de carga. La espectroscopía UV-Vis, haciendo uso del establecimiento de estas bandas de transferencia de carga, constituye una de las técnicas experimentales más utilizadas para el estudio de constantes de asociación en procesos de complejación. Según la ley de Beer, la intensidad de la banda de absorción es proporcional a la concentración del agregado en la disolución. De este modo es posible conocer la constante de asociación o la estequiometría del agregado.

#### **III.1.1 La isoterma de asociación.**

Considerando un sistema con una concentración total de receptor  $[R]_t$  y en ausencia de sustrato, según la ley de Beer la absorbancia ( $A$ ) es:

$$A_0 = \varepsilon_R b [R]_t \quad (\text{Ecuación 1})$$

En presencia de una concentración total de sustrato  $[S]_t$ , considerando que se forma un complejo de estequiometría 1:1 (formado por una molécula de sustrato  $S$  y otra molécula de receptor  $R$ ), asumiendo que todas las especies cumplen la ley de Beer y que la formación del agregado conlleva a un cambio sustancial en su espectro con respecto al de sus componentes, entonces, para una longitud de onda determinada, en la que las absorptividades molares de todos los componentes son diferentes, la absorbancia ( $A$ ) es:

$$A = \varepsilon_S b [S] + \varepsilon_R b [R] + \varepsilon_{SR} b [SR] \quad (\text{Ecuación 2})$$

Tras introducir el balance de masas, y considerando que  $\Delta\varepsilon_{SR} = \varepsilon_{SR} - \varepsilon_S - \varepsilon_R$ , se obtiene:

$$A = \varepsilon_S b [S]_t + \varepsilon_R b [R]_t + \Delta\varepsilon_{SR} b [SR] \quad (\text{Ecuación 3})$$

Teniendo en cuenta que la constante de asociación  $K_a = [SR]/[S][R]$ , la variación de la absorbancia será:

$$\Delta A = \Delta\varepsilon_{SR} b [SR] = \Delta\varepsilon_{SR} b K_a [S][R] \quad (\text{Ecuación 4})$$

Por otra parte, recordando que  $K_a = [SR]/([S][R])$  y que  $[R]_t = [R] + [SR]$ , despejando  $[SR]$  de ambas ecuaciones e igualando ambas expresiones se obtiene que  $[R] = [R]_t / (1 + K_a [S])$ . Sustituyendo dicha expresión en la ecuación anterior, se obtiene que:

$$\Delta A / b = \Delta\varepsilon_{SR} K_a [S][R]_t / (1 + K_a [S]) \quad (\text{Ecuación 5})$$



La **Ecuación 5** es la isoterma de asociación,<sup>[1]</sup> la cual muestra la dependencia de la absorbancia con la concentración de sustrato. Esta isoterma de asociación está dada en función de la concentración de sustrato sin complejar  $[S]$ , que normalmente es desconocida.

Para definir  $[S]$  debemos recordar que  $[R] = [R]_t / (1 + K_a[S])$  y que  $[SR] = K_a[S][R]$ , así pues, utilizando estas definiciones para la expresión de  $[S]_t$ , se obtiene que:

$$[S]_t = [S] + [SR] = [S] + K_a[S][R] = [S] + K_a[S][R]_t / (1 + K_a[S]) \quad (\text{Ecuación 6})$$

De manera que se llega a:

$$K_a[S]^2 + (1 + K_a([R]_t - [S]_t)) [S] - [S]_t = 0 \quad (\text{Ecuación 7})$$

Despejando la única solución real para la  $[S]$  y sustituyéndola en la **Ecuación 5** se obtiene una expresión que relaciona  $\Delta A$  con  $[S]_t$ , conocida en cada momento.

Para llevar a cabo este cálculo se parte de una disolución de receptor, de concentración y volumen conocidos, sobre la cual se añaden alícuotas de otra disolución con la misma concentración de receptor (para que esta se mantenga constante) y un exceso de la especie valorante (el sustrato que se incluye en la cavidad). La intensidad de la banda de transferencia de carga se monitoriza con un espectrofotómetro de UV-Visible. Los datos de absorbancia ( $A$ ), concentración total de receptor ( $[R]_t$ ) concentración total de sustrato ( $[S]_t$ ) y las absorptividades molares de todas las especies ( $\epsilon_S$ ,  $\epsilon_R$  y  $\epsilon_{SR}$ ) (las cuales se han de calcular previamente haciendo uso de la ley de Beer), son suficientes para calcular la constante de asociación ( $K_a$ ).

### III.2 Valoraciones

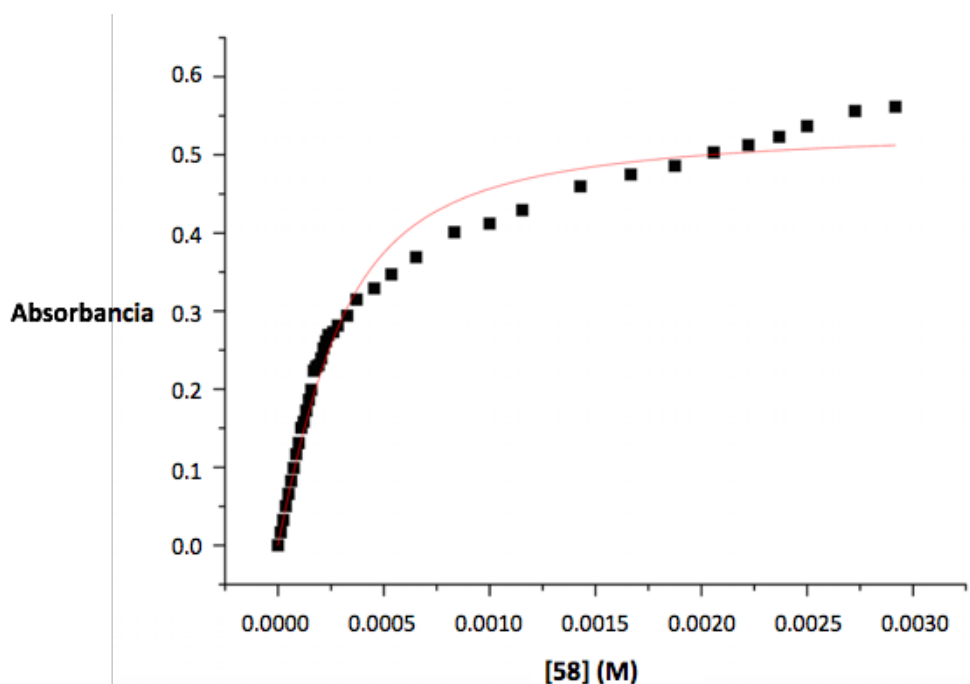
De manera separada se preparó una disolución en agua del metalociclo **52a**·6NO<sub>3</sub> (0.25 mM) y otra disolución en agua conteniendo metalociclo **52a**·6NO<sub>3</sub> (0.25 mM) y sustrato (**58**, **59** ó **60**) (5 mM). Sobre la disolución del metalociclo **52a**·6NO<sub>3</sub> (2 mL) se añadieron cantidades crecientes (5  $\mu$ L, 10  $\mu$ L, 20  $\mu$ L, 40  $\mu$ L, etc.) de la disolución formada por receptor y sustrato. Después de cada adición se recogió el espectro de UV-Vis. Las constantes de asociación se determinaron mediante ajuste no-lineal por mínimos cuadrados de las curvas de valoración resultantes de la representación de la absorbancia corregida ( $A$ ) de la banda de transferencia de carga frente a la concentración de sustrato. Todas las curvas de adición se ajustaron de manera adecuada a la expresión de la isoterma de asociación para un modelo 1:1.

### III.2.1 Determinación de la constante de asociación ( $K_a$ ) entre $52a \cdot 6NO_3$ y **58**.

Temperatura = 298 K

$\lambda_{\text{máx}} = 415 \text{ nm}$

$K_a = 6.95 \times 10^3 \pm 6.91 \times 10^2 \text{ M}^{-1}$  ( $R^2 = 0.97981$ )



**Figura AIII.2.1** Representación de la valoración para el cálculo de la constante de asociación ( $K_a$ ) entre  $52a \cdot 6NO_3$  y **58**.

**Tabla AIII.2.1** Datos de la valoración para el cálculo de la constante de asociación ( $K_a$ ) entre  $52a \cdot 6NO_3$  y **58**.

V añadido (L)	[ <b>58</b> ] total (M)	Absorbancia			
0	0	0	0.00003	$7.38916 \times 10^{-5}$	0.099194
0.000005	$1.24688 \times 10^{-5}$	0.016683	0.000035	$8.59951 \times 10^{-5}$	0.116757
0.00001	$2.48756 \times 10^{-5}$	0.032504	0.00004	$9.80392 \times 10^{-5}$	0.131032
0.000015	$3.72208 \times 10^{-5}$	0.050278	0.000045	0.000110024	0.150481
0.00002	$4.9505 \times 10^{-5}$	0.066016	0.00005	0.000121951	0.158291
0.000025	$6.17284 \times 10^{-5}$	0.082357	0.000055	0.00013382	0.172594
			0.00006	0.000145631	0.186409

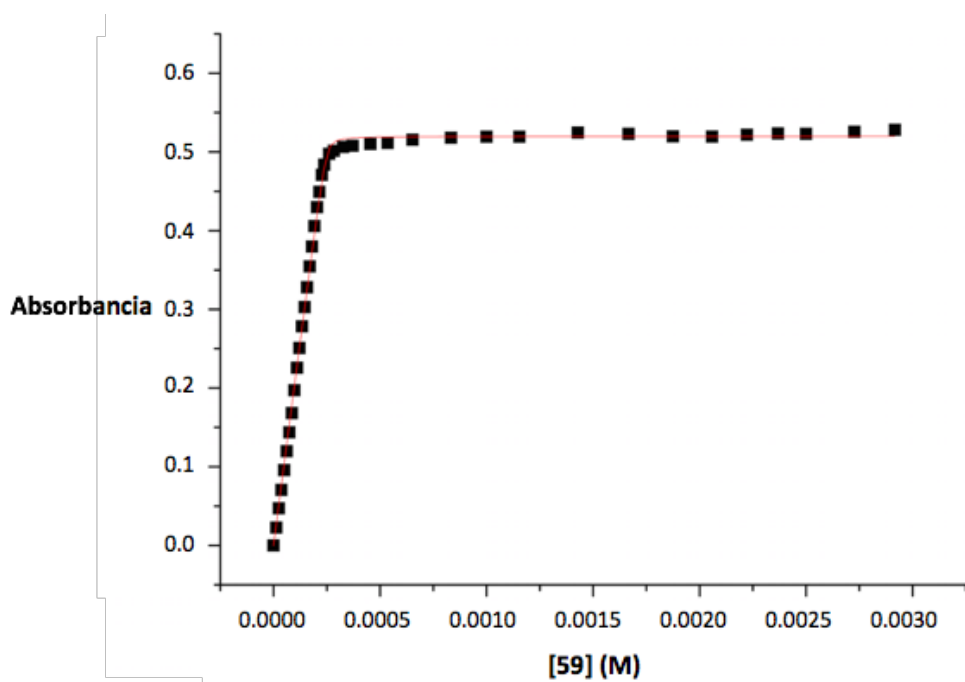
0.000065	0.000157385	0.199274	0.0003	0.000652174	0.368983
0.00007	0.000169082	0.223549	0.0004	0.000833333	0.400916
0.000075	0.000180723	0.22865	0.0005	0.001	0.41201
0.00008	0.000192308	0.230706	0.0006	0.001153846	0.429208
0.000085	0.000203837	0.239322	0.0008	0.001428571	0.459736
0.00009	0.000215311	0.252304	0.001	0.001666667	0.474873
0.000095	0.00022673	0.261326	0.0012	0.001875	0.485992
0.0001	0.000238095	0.269251	0.0014	0.002058824	0.503064
0.00011	0.000260664	0.273075	0.0016	0.002222222	0.512652
0.00012	0.000283019	0.281426	0.0018	0.002368421	0.523221
0.00014	0.000327103	0.294035	0.002	0.0025	0.536846
0.00016	0.00037037	0.314648	0.0024	0.002727273	0.556158
0.0002	0.000454545	0.328982	0.0028	0.002916667	0.561606
0.00024	0.000535714	0.347123			

### III.2.2 Determinación de la constante de asociación ( $K_a$ ) entre $52a \cdot 6NO_3$ y **59**.

Temperatura = 298 K

$\lambda_{\text{máx}} = 460 \text{ nm}$

$K_a = 1.87 \times 10^6 \pm 7.32 \times 10^5 \text{ M}^{-1}$  ( $R^2 = 0.9987$ )



**Figura AIII.2.2** Representación de la valoración para el cálculo de la constante de asociación ( $K_a$ ) entre  $52a \cdot 6NO_3$  y **59**.

**Tabla AIII.2.2** Datos de la valoración para el cálculo de la constante de asociación ( $K_a$ ) entre  $52a \cdot 6NO_3$  y **59**.

V añadido (L)	[ <b>59</b> ] total (M)	Absorbancia			
0	0	0	0.00003	$7.38916 \times 10^{-5}$	0.154842458
0.000005	$1.24688 \times 10^{-5}$	0.024558274	0.000035	$8.59951 \times 10^{-5}$	0.181490314
0.00001	$2.48756 \times 10^{-5}$	0.050532174	0.00004	$9.80392 \times 10^{-5}$	0.213023333
0.000015	$3.72208 \times 10^{-5}$	0.07621762	0.000045	0.000110024	0.24423744
0.00002	$4.9505 \times 10^{-5}$	0.103155535	0.00005	0.000121951	0.271872561
0.000025	$6.17284 \times 10^{-5}$	0.12903584	0.000055	0.00013382	0.301582623
			0.00006	0.000145631	0.328093553

---

0.000065	0.000157385	0.355825281	0.0003	0.000652174	0.561829261
0.00007	0.000169082	0.384979734	0.0004	0.000833333	0.565029333
0.000075	0.000180723	0.412601843	0.0005	0.001	0.5680418
0.00008	0.000192308	0.440950538	0.0006	0.001153846	0.568560231
0.000085	0.000203837	0.467466751	0.0008	0.001428571	0.573313857
0.00009	0.000215311	0.488415411	0.001	0.001666667	0.573721667
0.000095	0.00022673	0.511903453	0.0012	0.001875	0.56809725
0.0001	0.000238095	0.52613881	0.0014	0.002058824	0.568021
0.00011	0.000260664	0.541548199	0.0016	0.002222222	0.571753222
0.00012	0.000283019	0.545797057	0.0018	0.002368421	0.573531526
0.00014	0.000327103	0.550911131	0.002	0.0025	0.573104
0.00016	0.00037037	0.552537037	0.0024	0.002727273	0.576305545
0.0002	0.000454545	0.555329091	0.0028	0.002916667	0.580385167
0.00024	0.000535714	0.556996071			

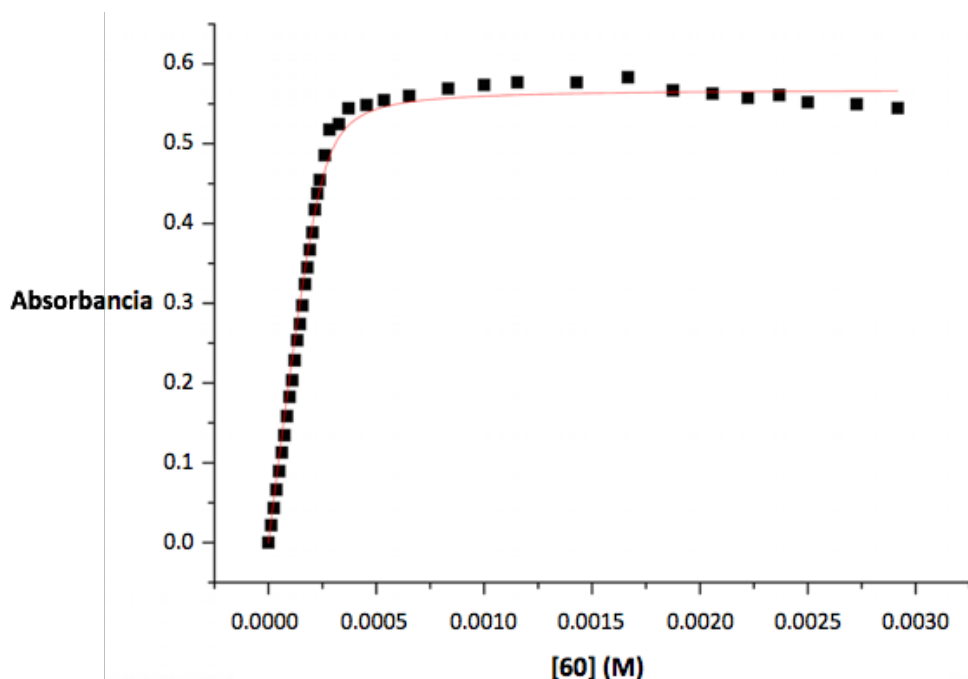
---

### III.2.3 Determinación de la constante de asociación ( $K_a$ ) entre $52a \cdot 6NO_3$ y **60**.

Temperatura = 298 K

$\lambda_{\text{máx}} = 440 \text{ nm}$

$K_a = 8.11 \times 10^4 \pm 1.30 \times 10^4 \text{ M}^{-1}$  ( $R^2 = 0.99181$ )



**Figura AIII.2.3** Representación de la valoración para el cálculo de la constante de asociación ( $K_a$ ) entre  $52a \cdot 6NO_3$  y **60**.

**Tabla III.2.3** Datos obtenidos de la valoración para el cálculo de la constante de asociación ( $K_a$ ) entre  $52a \cdot 6NO_3$  y **60**.

V añadido (L)	[ <b>60</b> ] total (M)	Absorbancia			
0	0	0	0.00003	$7.38916 \times 10^{-5}$	0.134490054
0.000005	$1.24688 \times 10^{-5}$	0.021753439	0.000035	$8.59951 \times 10^{-5}$	0.158412661
0.00001	$2.48756 \times 10^{-5}$	0.043484716	0.00004	$9.80392 \times 10^{-5}$	0.182619765
0.000015	$3.72208 \times 10^{-5}$	0.066253774	0.000045	0.000110024	0.203561311
0.00002	$4.9505 \times 10^{-5}$	0.089539554	0.00005	0.000121951	0.228465244
0.000025	$6.17284 \times 10^{-5}$	0.112733	0.000055	0.00013382	0.253665511
			0.00006	0.000145631	0.273978058

---

0.000065	0.000157385	0.297316833	0.0003	0.000652174	0.560149304
0.00007	0.000169082	0.323973783	0.0004	0.000833333	0.569158
0.000075	0.000180723	0.344945855	0.0005	0.001	0.573798
0.00008	0.000192308	0.367153	0.0006	0.001153846	0.577028
0.000085	0.000203837	0.388860165	0.0008	0.001428571	0.576903714
0.00009	0.000215311	0.417454301	0.001	0.001666667	0.583418
0.000095	0.00022673	0.437607358	0.0012	0.001875	0.567053
0.0001	0.000238095	0.454602286	0.0014	0.002058824	0.562705059
0.00011	0.000260664	0.485590559	0.0016	0.002222222	0.557618
0.00012	0.000283019	0.517725736	0.0018	0.002368421	0.560994316
0.00014	0.000327103	0.52468529	0.002	0.0025	0.552188
0.00016	0.00037037	0.544278	0.0024	0.002727273	0.549709818
0.0002	0.000454545	0.548701636	0.0028	0.002916667	0.544728
0.00024	0.000535714	0.554555143			

### *III.3 Referencias*

- [1] K. A. Connors, *Binding Constants: The Measurements of Molecular Complex Stability*, Wiley, New York, **1987**.

## **APÉNDICE IV: Métodos computacionales**



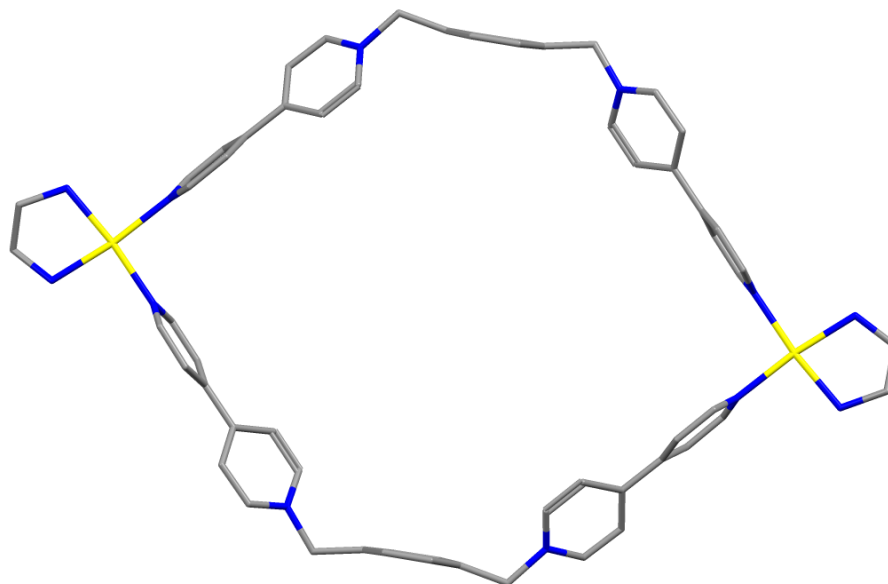


### IV.1 Métodos computacionales empleados

La estructura del metalociclo **51a** fue optimizada por medio de cálculos DFT empleando el funcional B3LYP.<sup>[1]</sup> La geometría del sistema se optimizó en vacío sin ningún tipo de restricción geométrica usando el conjunto base estándar 6-31G(d) para describir los átomos de C, H, N y O.<sup>[2]</sup> Debido a que no existe un buen conjunto base que describa explícitamente todos los electrones para el Pd, en estos cálculos se hizo uso del potencial efectivo de la base de Wadt y Hay (Los Alamos ECP) incluido en el conjunto base LanL2DZ.<sup>[3]</sup> El ECP LanL2DZ incluye los 28 electrones más internos en el *core*, tratando explícitamente los 18 electrones más externos. El empleo de ECP tiene la ventaja de que reduce el coste computacional del cálculo, y además se tienen en cuenta hasta cierto punto los efectos relativistas, que se supone son importantes a partir del cuarto período de la tabla periódica.

Las geometrías iniciales se construyeron utilizando el programa GaussView<sup>[4]</sup> así como distancias y ángulos de enlace estándar. Los puntos estacionarios encontrados en las curvas de energía potencial, como resultado de la optimización de las geometrías, han sido caracterizados mediante análisis de frecuencias para confirmar que corresponden a mínimos de energía y no a estados de transición.

### IV.2 Estructura optimizada



**Figura AIV.2** Representación de la estructura calculada para **51a** en agua.

**Tabla AIV.2** Coordenadas atómicas (en Å) de la estructura calculada para **51a** en agua.

centro	átomo	x	y	z					
1	C	5.78625	4.77767	-0.01763	50	N	-8.68142	1.56708	0.00091
2	C	5.90491	5.90775	0.80869	51	H	-8.77979	1.83259	-2.06411
3	C	4.94305	6.91078	0.76728	52	H	-8.44918	1.51396	2.07039
4	C	3.72029	5.73974	-0.85101	53	Pd	-10.1420	0.00001	-0.00013
5	C	4.65696	4.71868	-0.85730	54	C	2.90445	8.00088	-0.16592
6	C	6.80373	3.67982	-0.01194	55	H	3.14683	8.47237	-1.12287
7	C	7.40084	3.23193	1.17871	56	H	3.20101	8.69198	0.62489
8	C	8.32053	2.18510	1.14651	57	C	1.41435	7.70723	-0.07693
9	C	8.12997	2.00276	-1.15612	58	Pd	10.14203	-0.00002	-0.00020
10	C	7.19902	3.03858	-1.19879	59	C	8.13050	-2.00309	1.15616
11	H	6.75612	6.04991	1.46648	60	C	8.31996	-2.18478	-1.14661
12	H	5.02930	7.80778	1.37089	61	C	7.19958	-3.03892	1.19898
13	H	2.84061	5.72592	-1.48357	62	H	8.45070	-1.51523	2.07058
14	H	4.48897	3.87581	-1.51849	63	C	7.40024	-3.23158	-1.17866
15	H	7.15153	3.66822	2.14073	64	H	8.77829	-1.83134	-2.06436
16	H	8.77929	1.83191	2.06414	65	C	6.80371	-3.67983	0.01214
17	H	8.44974	1.51466	-2.07056	66	H	6.82314	-3.35257	2.16743
18	H	6.82209	3.35195	-2.16713	67	H	7.15045	-3.66757	-2.14069
19	N	8.68146	1.56709	-0.00099	68	C	-8.32082	-2.18543	1.14633
20	N	3.86562	6.82097	-0.04923	69	C	-8.12965	-2.00240	-1.15619
21	C	-1.41433	7.70721	0.07733	70	C	-7.40114	-3.23227	1.17846
22	C	-0.62980	7.68428	1.24315	71	H	-8.77982	-1.83252	2.06394
23	C	-0.76545	7.67852	-1.16745	72	C	-7.19869	-3.03821	-1.19892
24	C	0.76548	7.67793	1.16784	73	H	-8.44918	-1.51402	-2.07057
25	H	-1.09738	7.75967	2.22206	74	C	-6.80373	-3.67982	-0.01217
26	C	0.62983	7.68489	-1.24275	75	H	-7.15208	-3.66884	2.14041
27	H	-1.33825	7.73470	-2.08945	76	H	-6.82151	-3.35129	-2.16726
28	H	1.33829	7.73363	2.08986	77	N	8.68144	-1.56709	0.00089
29	H	1.09740	7.76076	-2.22163	78	N	-8.68144	-1.56707	-0.00108
30	N	-2.90441	8.00087	0.16640	79	C	5.78621	-4.77766	0.01799
31	H	-3.20099	8.69203	-0.62434	80	C	5.90421	-5.90726	-0.80909
32	H	-3.14678	8.47225	1.12340	81	C	4.65758	-4.71916	0.85856
33	C	-4.94336	6.91113	-0.76645	82	C	4.94237	-6.91030	-0.76754
34	C	-3.71996	5.73940	0.85085	83	H	6.75492	-6.04906	-1.46760
35	C	-5.90523	5.90811	-0.80792	84	C	3.72089	-5.74021	0.85240
36	C	-4.65663	4.71833	0.85707	85	H	4.49009	-3.87669	1.52040
37	H	-2.84002	5.72530	1.48304	86	H	5.02815	-7.80694	-1.37174
38	C	-5.78623	4.77767	0.01786	87	H	2.84173	-5.72676	1.48568
39	H	-6.75669	6.05053	-1.46533	88	C	-5.78626	-4.77767	-0.01791
40	H	-4.48838	3.87518	1.51784	89	C	-5.90521	-5.90803	0.80800
41	H	-5.02985	7.80838	-1.36964	90	C	-4.65670	-4.71842	-0.85718
42	N	-3.86561	6.82096	0.04960	91	C	-4.94335	-6.91105	0.76659
43	C	-6.80371	3.67982	0.01208	92	H	-6.75663	-6.05038	1.46546
44	C	-7.40112	3.23232	-1.17857	93	C	-3.72003	-5.73949	-0.85090
45	C	-7.19867	3.03817	1.19881	94	H	-4.48848	-3.87534	-1.51805
46	C	-8.32079	2.18548	-1.14648	95	H	-5.02980	-7.80824	1.36987
47	H	-7.15204	3.66893	-2.14051	96	H	-2.84012	-5.72545	-1.48314
48	C	-8.12963	2.00236	1.15603	97	N	3.86558	-6.82097	0.04986
49	H	-6.82148	3.35121	2.16715	98	N	-3.86564	-6.82097	-0.04953
					99	C	2.90441	-8.00086	0.16662

100	H	3.14671	-8.47223	1.12365	120	H	-11.81014	-1.77736	0.94391
101	H	3.20105	-8.69207	-0.62406	121	N	-11.73061	1.37333	-0.00523
102	C	-2.90442	-8.00086	-0.16626	122	H	-11.81003	1.77743	-0.94425
103	H	-3.14670	-8.47224	-1.12328	123	H	-11.57707	-2.16322	-0.62785
104	H	-3.20106	-8.69204	0.62445	124	H	-11.57703	2.16327	0.62752
105	C	-1.41435	-7.70718	-0.07706	125	H	11.57703	2.16341	-0.62743
106	C	-0.76559	-7.67831	1.16777	126	H	11.57711	-2.16351	0.62656
107	C	-0.62971	-7.68445	-1.24281	127	C	-13.02088	-0.67054	-0.35229
108	C	0.62968	-7.68467	1.24320	128	C	-13.02087	0.67065	0.35188
109	H	-1.33847	-7.73434	2.08972	129	C	13.02085	0.67062	-0.35250
110	C	0.76556	-7.67811	-1.16737	130	C	13.02092	-0.67079	0.35122
111	H	-1.09720	-7.76000	-2.22176	131	H	13.87822	1.28350	-0.05517
112	C	1.41432	-7.70721	0.07745	132	H	13.04505	0.55701	-1.44012
113	H	1.09716	-7.7604	2.22214	133	H	13.04544	-0.55718	1.43884
114	H	1.33845	-7.73399	-2.08934	134	H	13.87817	-1.28371	0.05365
115	N	11.73060	-1.37334	-0.00594	135	H	-13.04519	-0.55656	-1.43987
116	H	11.80987	-1.77712	-0.94512	136	H	-13.87822	-1.28352	-0.05508
117	N	11.73067	1.37325	0.0050	137	H	-13.87818	1.28365	0.05463
118	H	11.81026	1.77705	0.94419	138	H	-13.04525	0.55666	1.43946
119	N	-11.73066	-1.37326	0.00489					

### IV.3 Referencias

- [1] a) A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648-5652; b) M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, **2003**; c) C. T. Lee, W. T. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785-789.
- [2] J. B. Foresman, A. E. Frisch, *Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods*, 2nd ed., Gaussian Inc., Pittsburgh, PA, **1996**.
- [3] P. J. Hay, W. R. Wadt, *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 270-283.
- [4] *GaussView*, Version 2, Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, **1998**.