

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS



SÍNTESIS Y ESTUDIO DE COMPLEJAMIENTO DE NUEVOS RECEPTORES CON
METALES LANTÁNIDOS Y DE TRANSICIÓN

Por

LUIS ÁNGEL GARZA RODRÍGUEZ

Como requisito parcial para obtener el Grado de
DOCTOR EN CIENCIAS con orientación
en Química Inorgánica

Junio, 2010

SÍNTESIS Y ESTUDIO DE COMPLEJAMIENTO DE NUEVOS RECEPTORES CON
METALES LANTÁNIDOS Y DE TRANSICIÓN

DIRECTOR
Dra. Blanca Nájera Martínez

CO-DIRECTOR
Dra. Perla Elizondo Martínez

PRESIDENTE
Dra. Perla Elizondo Martínez

SECRETARIO
Dr. Sylvain Bernès

VOCAL
Dra. Blanca Nájera Mtz

VOCAL
Dr. Víctor Rosas García

VOCAL
Dr. Eugenio Hdz. Fernández

Subdirector de Estudios de Posgrado
Dra. Teresa Garza González

RESUMEN

Luis Ángel Garza Rodríguez

Fecha de Graduación: Junio, 2010

Universidad Autónoma de Nuevo León

Facultad de Ciencias Químicas

Título del Estudio: SÍNTESIS Y ESTUDIO DE COMPLEJAMIENTO DE NUEVOS
RECEPTORES CON METALES LANTÁNIDOS Y DE TRANSICIÓN.

| | |
|------------------------|--|
| Número de páginas: 280 | Candidato para el grado de Doctor en Ciencias con orientación en Química Inorgánica. |
|------------------------|--|

Área de Estudio: Química Inorgánica

Propósito y Método del Estudio: El objetivo del presente trabajo centró su atención en la síntesis de los nuevos receptores macrocíclicos poliaza L^5 - L^8 y polioxaaza pendant arm L^{11} y macrobíclicos tipo criptando L^{10} así como su interacción en reacciones de complejamiento con iones metálicos de transición [Cu(II), Zn(II) y Ni(II)] y de la serie de los lantánidos respectivamente.

Para lograr dicho propósito la investigación se dividió en dos etapas:

En la primera etapa se sintetizaron los macrociclos L^5 y L^7 por condensación vía catálisis ácida. L^6 y L^8 se obtuvieron por reducción de los grupos imino en L^5 y L^7 respectivamente. En la segunda etapa se sintetizó el macroligando precursor oxaaza L^9 , este último utilizado en la formación del criptando L^{10} (vía directa) y del pendant arm L^{11} [en presencia de Ag(I) como plantilla] por condensación con TREN en relación molar 3:2 y 1:1 respectivamente. Se formaron los correspondientes complejos incluyendo los de los ligandos precursores L^1 - L^4 y para los lantánidos se midieron sus propiedades fotoluminiscentes.

Contribuciones y Conclusiones: Los macrociclos L^5 y L^7 fueron sintetizados exitosamente mediante condensación por catálisis ácida. También se obtuvieron las formas reducidas de estos macrociclos L^6 y L^8 . Se aislaron los complejos de Cu(II), Ni(II) y Zn(II) con los macrociclos L^5 y L^6 . Se sintetizaron los compuestos L^{10} y L^{11} con altos rendimientos. El estudio comparativo de las propiedades fotoluminiscentes entre los complejos de los lantánidos con L^9 y sus sales de nitrato probaron que L^9 es un excelente sensibilizador. Se resolvieron las estructuras cristalinas de los compuestos $[CuL^1][CuCl_4]$, $[ZnL^1(NO_3)]ClO_4$, $[MnL^1(NO_3)_2]$, $[NiL^4(MeCN)_2](ClO_4)_2$, $[H_2L^1]^{2+} \cdot 2NO_3^-$, $[H_4L^1]^{4+} \cdot 1.5NO_3^- \cdot 2.5ClO_4^-$, $[H_4L^1]^{4+} \cdot 4Cl^-$, $[H_2L^1]^{2+} \cdot (p-TsO)_2$, T^1 , L^9 , $[TbL^9(NO_3)_3(H_2O)_2]L^9$ y $[Ln(L^9)_2(NO_3)_3(H_2O)_2]$ donde Ln= Ce, Sm, Tm y Gd.

FIRMA DEL ASESOR: _____
INTERNO

FIRMA DEL ASESOR: _____
EXTERNO

AGRADECIMIENTOS

Deseo expresar mi más sincero agradecimiento a todas aquellas personas que durante estos años de investigación Dios cruzó en el camino permitiendo y facilitando la realización de este trabajo de investigación, en especial:

A mi esposa Rocío por su incondicional apoyo, comprensión e inspiración durante todo este proyecto de vida.

A mi hijo Luis Alberto por ser mi máxima alegría y motivación desde el comienzo del proyecto.

A mis padres Catalina y Jesús por sus consejos y apoyo para seguir con mis estudios en el área de Química.

A mis asesoras las Doctoras Blanca Nájera Martínez y Perla Elizondo Martínez por permitirme formar parte de su grupo de investigación así como la confianza que depositaron en mi para desarrollar este proyecto de investigación, gracias por todas sus atenciones, ayuda en los momentos difíciles y el tiempo que han dedicado a hacer que este trabajo sea un mérito de todos.

A la Dra. Elsa Nadia Aguilera González por su amistad, con quien compartí largas conversaciones en el laboratorio y por su gran ayuda en las determinaciones de Análisis Orgánico Elemental e Infrarrojo.

Me gustaría dar las gracias a todos los miembros del Grupo de investigación de Química de Coordinación, en especial al M.C. Enrique, M.C. Sara, Lic. Francisco, Lic. Mariana, Lic. Saúl y M.C. Nancy Pérez con quienes compartí largas conversaciones en el laboratorio, por su compañía, apoyo y por saberme escuchar.

Al Dr. Juan Jacobo Ruiz por su gran apoyo y paciencia en la medición de los Análisis Orgánico Elemental. Al Dr. Eugenio Hernández Fernández por su amistad y por resolver mis dudas sobre síntesis orgánica así como en la medición de espectros RMN. A la Dra. Susana por su apoyo en la medición de espectros de Masas. A la Dra. Leonor María Blanco Jerez por permitirme utilizar el equipo de Infrarrojo.

Al Dr. Sylvain Bernés por su amistad, todos sus consejos así como por el trabajo realizado y la ayuda prestada para la medición y resolución de las estructuras cristalinas. Por enseñarme a utilizar los programas para la visualización de las estructuras cristalinas. En verdad muchas gracias.

Al Dr. Víctor Rosas García por sus acertados comentarios y consejos durante la revisión del presente trabajo, Muchas Gracias.

A la Lic. Silvia Orozco por la amabilidad y el apoyo en todo momento.

A Leonardo por su amistad y apoyo para la realización de las mediciones de luminiscencia.

Quiero dar las gracias a los Doctores Juan Manuel y Cecilia Barbarin por los consejos y orientación al inicio de mi doctorado.

A la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Autónoma de Nuevo León, al laboratorio de Síntesis Orgánica del CELAES por las facilidades otorgadas para la realización del proyecto.

Y por último, y no por ello menos importante, al Dr. Carlos Alberto Guerrero Salazar responsable del proyecto de becas Fondo Mixto de CONACyT Clave de Registro N.L.-2006-C09-32658 por la concesión de una beca, sin la cual no habría podido cumplir este reto.

DEDICATORIA

Esta tesis está dedicada a toda mi familia:

A mi esposa Rocío

A mi hijo Luis Alberto

A mis Abuelos:

Rubén Rodríguez Benavides (†)

Francisca González (†)

TABLA DE CONTENIDO

| Capítulo | Página | |
|-----------|---|----|
| 1 | Introducción | 1 |
| 1.1 | Antecedente Histórico | 1 |
| 1.2 | Métodos para la Obtención de Macroligandos | 3 |
| 1.3 | Síntesis de Macroligandos vía Directa y por Plantilla | 3 |
| 1.3.1 | Síntesis vía Directa | 4 |
| 1.3.2 | Síntesis por Plantilla | 5 |
| 1.4 | Métodos para la Obtención de Macroligandos Libres | 5 |
| 1.4.1 | Transmetalación | 7 |
| 1.4.2 | Demetalación Reductiva | 9 |
| 1.5 | Complejos de Metales Lantánidos y de Transición | 10 |
| 1.5.1 | Iones de Transición | 14 |
| 1.5.2 | Iones Lantánidos | 14 |
| 1.5.2.1 | Química de Coordinación de los Iones Lantánidos | 17 |
| 1.5.2.2 | Propiedades Luminiscentes de los Iones Lantánidos | 20 |
| 1.5.2.2.1 | Efecto Antena | 20 |
| 1.5.2.2.2 | Extinción No-Radiativa | 20 |
| 1.5.2.2.3 | Antenas Ideales | 22 |
| 1.6 | Aplicaciones | 25 |
| 2 | Antecedentes | 36 |
| 2.1 | Macroligandos y Complejos Poliaza | 38 |
| 2.1.1 | Macroligandos Acíclicos | 38 |
| 2.1.2 | Macroligandos Cíclicos | 39 |
| 2.1.2.1 | Vía Plantilla-Iones de Transición | 39 |
| 2.1.2.2 | Vía Plantilla-Iones Lantánidos | 42 |
| 2.1.2.3 | Catálisis Ácida | 46 |
| 2.2 | Macroligandos y Complejos Polioxaaza | 49 |
| 2.2.1 | Macroligando Acíclico | 49 |
| 2.2.2 | Macrocielo tipo Criptando | 50 |
| 2.2.2.1 | Síntesis vía Directa | 50 |
| 2.2.2.2 | Síntesis vía Plantilla | 52 |
| 2.2.3 | Macrocielo tipo Pendant arm | 53 |
| 2.3 | Hipótesis | 57 |
| 2.4 | Objetivos Generales | 57 |
| 2.4.1 | Objetivos Particulares | 58 |
| 2.4.2 | Metas | 60 |
| 3 | Metodología | 62 |

| | | |
|-----------|--|----|
| 3.1 | Experimental | 65 |
| 3.1.1 | Disolventes y Reactivos | 65 |
| 3.1.1.1 | Disolventes | 65 |
| 3.1.1.2 | Reactivos y Sales | 66 |
| 3.1.2 | Técnicas Experimentales y Equipos | 68 |
| 3.1.2.1 | Análisis Elemental (AE) | 68 |
| 3.1.2.2 | Puntos de Fusión | 68 |
| 3.1.2.3 | Espectroscopia de Infrarrojo (IR) | 68 |
| 3.1.2.4 | Difracción de Rayos X de Monocristal (DRX) | 68 |
| 3.1.2.5 | Espectroscopia de Fluorescencia (EF) | 68 |
| 3.1.2.6 | Espectroscopia de Absorción Atómica (AA) | 69 |
| 3.1.2.7 | Espectrometría de Masas (EM) | 69 |
| 3.1.2.8 | Espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear (RMN) | 69 |
| 3.1.3 | Síntesis de Macroligandos Precursores tipo Poliaza | 69 |
| 3.1.3.1 | <i>N,N'</i> -bis(2-aminobencil)etano-1,2-diamina L ¹ | 69 |
| 3.1.3.1.1 | Ruta Tradicional | 71 |
| 3.1.3.1.2 | Ruta Alternativa | 73 |
| 3.1.3.2 | <i>N,N'</i> -bis(2-aminobencil)propano-1,3-diamina L ³ | 75 |
| 3.1.3.2.1 | Ruta Tradicional | 75 |
| 3.1.3.2.2 | Ruta Alternativa | 76 |
| 3.1.4 | Síntesis de Ligandos Macrocíclicos tipo Poliaza | 77 |
| 3.1.4.1 | Síntesis del Macrociclo 2,13-dimetil-3,12-diimina-6,9-diamino-4,11(1,2)dibenzo-1(2,6)piridinaciclo tridecafano L ⁵ Mediante la Técnica por Plantilla | 77 |
| 3.1.4.1.1 | Mn(II) como Agente de Plantilla | 79 |
| 3.1.4.1.2 | Ce(III) como Agente de Plantilla | 79 |
| 3.1.4.1.3 | Dy(III) como Agente de Plantilla | 79 |
| 3.1.4.1.4 | Ce(III) como Agente de Plantilla Utilizando Metanol como Disolvente | 80 |
| 3.1.4.2 | Síntesis del Macrociclo L ⁵ por vía Directa | 80 |
| 3.1.4.3 | Síntesis Macrociclo L ⁵ por Medio de Catálisis Ácida | 80 |
| 3.1.4.3.1 | Ácido <i>p</i> -toluensulfónico a Temperatura Ambiente | 81 |
| 3.1.4.3.2 | Ácido <i>p</i> -toluensulfónico a Temperatura de Ebullición | 81 |
| 3.1.4.4 | Síntesis del Macrociclo 2,13-dimetil-3,6,9,12-tetraaza-4,11(1,2)dibenzo-1(2,6)piridinaciclo tridecafano L ⁶ | 83 |
| 3.1.4.5 | Síntesis Macrociclo 2,14-dimetil-3,13-diimina-6,10-diamino-4,12(1,2)dibenzo-1(2,6)piridinaciclo tetradecafano L ⁷ por Medio de Catálisis Ácida | 84 |
| 3.1.4.6 | Síntesis del Macrociclo 2,14-dimetil-3,6,10,13-tetraaza-4,11(1,2)dibenzo-1(2,6)piridinaciclo tetradecafano L ⁸ | 85 |
| 3.1.5 | Macroligando tipo Polioxaaza | 86 |

| | |
|--|-----|
| 3.1.5.1 Síntesis del Macroligando L^9 | 86 |
| 3.1.5.2 Síntesis del Macrobiciclo tipo Criptando L^{10} | 88 |
| 3.1.5.3 Síntesis del Macrociclo Pendan arm L^{11} | 89 |
| 3.1.5.4 Síntesis del Macrobiciclo L^{12} | 90 |
| 3.1.6 Reacciones de Formación de Complejos con Macroligandos Acíclicos tipo Poliaza | 92 |
| 3.1.6.1 Reacciones de Formación de Complejos del Macroligando Precursor L^1 | 92 |
| 3.1.6.1.1 Reacciones de Transmetalación | 92 |
| 3.1.6.1.2 Reacciones vía Directa | 94 |
| 3.1.6.2 Reacciones de Formación de Complejos del Macroligando Precursor L^2 | 95 |
| 3.1.6.3 Reacciones de Formación de Complejos del Macroligando Precursor L^3 | 97 |
| 3.1.6.4 Reacciones de Formación de Complejos del Macroligando Precursor L^4 | 97 |
| 3.1.7 Reacciones de Formación de Complejos con Macrociclos tipo Poliaza | 99 |
| 3.1.7.1 Reacciones de Formación de Complejos con el Macrociclo L^5 | 99 |
| 3.1.7.2 Reacciones de Formación de Complejos con el Macrociclo L^6 | 100 |
| 3.1.8 Estudio de Selectividad. | 101 |
| 3.1.9 Reacciones de Formación de Complejos con Macroligandos tipo Polioxaza | 102 |
| 3.1.9.1 Reacciones de Formación de Complejos del Macroligando Precursor L^9 | 102 |
| 3.1.9.2 Reacciones de Formación de Complejos del Macrobiciclo tipo Criptando L^{10} | 105 |
| 4 Discusión de Resultados | 108 |
| 4.1 Macroligandos Poliaza Acíclicos | 108 |
| 4.1.1 Síntesis del Macroligando Precursor L^1 Mediante ruta Tradicional | 109 |
| 4.1.1.1 Análisis por Espectroscopia Infrarroja | 109 |
| 4.1.2 Síntesis del Precursor L^1 Mediante la ruta Alterna | 110 |
| 4.1.2.1 Análisis por Espectrometría Infrarroja | 111 |
| 4.1.2.2 Análisis por Espectrometría de Resonancia Magnética Nuclear de Protón | 111 |
| 4.1.3 Síntesis del Ligando Precursor L^3 Mediante la ruta Tradicional | 112 |
| 4.1.3.1 Análisis por Espectroscopia Infrarroja | 113 |
| 4.1.4 Síntesis Precursor L^3 Mediante ruta Alterna | 114 |
| 4.1.4.1 Análisis por Espectroscopia Infrarroja | 115 |
| 4.2 Macrociclos Poliaza | 116 |
| 4.2.1 Síntesis del Macrociclo L^5 por la Técnica de Plantilla | 116 |
| 4.2.1.1 Manganeso (II) como Agente de Plantilla | 116 |

| | | |
|-------------|--|-----|
| 4.2.1.1.1 | Análisis por Espectroscopia Infrarroja | 117 |
| 4.2.1.1.2 | Estudio por Difracción de Rayos X de Monocristal | 118 |
| 4.2.1.2 | Cobre (II) como Agente de Plantilla | 129 |
| 4.2.1.2.1 | Análisis por Espectrometría Infrarroja | 129 |
| 4.2.1.2.2 | Análisis por Espectrometría de Masas | 131 |
| 4.2.1.3 | Cerio(III) como Agente de Plantilla | 132 |
| 4.2.1.4 | Disproseo(III) como Agente de Plantilla | 134 |
| 4.2.2 | Síntesis de L^5 por Reacción Directa | 139 |
| 4.2.3 | Síntesis de L^5 por Reacción Catalizada por Ácido | 140 |
| 4.2.3.1 | Reacción Catalizada con H_2SO_4 | 140 |
| 4.2.3.2 | Reacción Catalizada con Ácido <i>p</i> -toluensulfónico | 141 |
| 4.2.3.2.1 | Condiciones Suaves de Reacción | 142 |
| 4.2.3.2.2 | Condiciones Duras de Reacción | 147 |
| 4.2.3.2.2.1 | Análisis por Espectroscopia Infrarroja | 147 |
| 4.2.3.2.2.2 | Análisis Elemental. | 148 |
| 4.2.3.2.2.3 | Análisis por Difracción de Rayos X de Monocristal | 149 |
| 4.2.4 | Síntesis Macrocielo Reducido L^6 | 152 |
| 4.2.4.1 | Análisis de Espectroscopia Infrarroja | 152 |
| 4.2.5 | Síntesis Macrocielo L^7 | 153 |
| 4.2.5.1 | Síntesis del Macrocielo L^7 por la Técnica de Plantilla. | 154 |
| 4.2.5.2 | Síntesis de L^7 por Reacción Catalizada por Ácido | 155 |
| 4.2.5.2.1 | Análisis por Espectroscopia Infrarroja | 155 |
| 4.2.6 | Síntesis Macrocielo L^8 | 156 |
| 4.2.6.1 | Análisis de Espectroscopia Infrarroja | 157 |
| 4.2.6.2 | Análisis Elemental | 157 |
| 4.3 | Macroligando Polioxaaza Acíclico | 158 |
| 4.3.1 | Macroligando Polioxaaza L^9 | 158 |
| 4.3.1.1 | Caracterización de 2,6-dibromometilpiridina B^1 | 159 |
| 4.3.1.2 | Caracterización de Macroligando L^9 | 159 |
| 4.3.1.3 | Análisis por Espectroscopia Infrarroja | 160 |
| 4.3.1.4 | Análisis Elemental | 160 |
| 4.3.1.5 | Estudio por Difracción de Rayos X de Monocristal | 161 |
| 4.4 | Macrocielos Polioxaaza | 163 |
| 4.4.1 | Macrobiciclo tipo Criptando L^{10} | 163 |
| 4.4.1.1 | Análisis por Espectroscopia Infrarroja | 163 |
| 4.4.1.2 | Análisis Elemental | 164 |
| 4.4.1.3 | Análisis por Espectrometría de Masas | 164 |
| 4.4.1.4 | Análisis por Espectrometría de Resonancia Magnética Nuclear de Protón | 165 |
| 4.4.2 | Macrocielo Pendant arm L^{11} | 166 |
| 4.4.2.1 | Análisis Elemental | 167 |
| 4.4.2.2 | Análisis por Espectroscopia Infrarroja | 167 |

| | | |
|-----------|--|-----|
| 4.4.3 | Macrobiciclo Reducido tipo Criptando L^{12} | 169 |
| 4.4.3.1 | Análisis por Espectroscopia Infrarroja | 169 |
| 4.4.3.2 | Análisis Elemental | 169 |
| 4.5 | Reacciones de Formación de Complejos Poliaza | 170 |
| 4.5.1 | Reacciones de Formación de Complejos del Ligando Poliaza L^1 | 171 |
| 4.5.1.1 | Formación de Complejos del Macroligando L^1 vía Transmetalación | 171 |
| 4.5.1.1.1 | Análisis por Espectroscopia Infrarroja | 172 |
| 4.5.1.1.2 | Análisis por Difracción de Rayos X de Monocristal | 174 |
| 4.5.1.2 | Formación de Complejos del Macroligando L^1 vía Directa | 183 |
| 4.5.1.2.1 | Estudio por Difracción de Rayos X de Monocristal | 183 |
| 4.5.1.2.2 | Análisis por Espectroscopia Infrarroja | 185 |
| 4.5.2 | Reacciones de Formación de Complejos del Ligando L^2 | 187 |
| 4.5.2.1 | Análisis por Espectroscopia Infrarroja | 187 |
| 4.5.3 | Reacciones de Formación de Complejos del Ligando Poliaza L^3 | 189 |
| 4.5.4 | Reacciones de Formación de Complejos del Macroligando L^4 | 189 |
| 4.5.4.1 | Análisis Elemental | 191 |
| 4.5.4.2 | Análisis por Espectroscopia Infrarroja | 191 |
| 4.5.4.3 | Análisis por Difracción de Rayos X de Monocristal | 192 |
| 4.5.5 | Reacciones de Formación de Complejos del Macrociclo L^5 | 195 |
| 4.5.5.1 | Análisis por Espectroscopia Infrarroja | 196 |
| 4.5.6 | Reacciones de Formación de Complejos del Macrociclo L^6 | 198 |
| 4.5.6.1 | Análisis por Espectroscopia Infrarroja | 198 |
| 4.5.7 | Estudio de Selectividad | 200 |
| 4.6 | Reacciones de Formación de Complejos Polioxaaza | 202 |
| 4.6.1 | Reacciones de Formación de Complejos del Ligando Polioxaaza L^9 | 202 |
| 4.6.1.1 | Análisis por Espectroscopia Infrarroja | 202 |
| 4.6.1.2 | Estudio por Difracción de Rayos X de Monocristal | 204 |
| 4.6.1.3 | Análisis por Espectroscopia de Fluorescencia | 212 |
| 4.6.2 | Reacciones de Formación de Complejos del Macrobiciclo L^{10} | 219 |
| 4.6.2.1 | Análisis por Espectrometría Infrarroja | 219 |
| 4.6.2.2 | Análisis por Espectroscopia de Fluorescencia | 220 |
| 5 | Conclusiones | 222 |
| | Bibliografía | 227 |
| | Apéndice A | 247 |
| | Apéndice B | 265 |

LISTA DE TABLAS

| Tabla | Página |
|---|---------------|
| I. Comparación de Características de Iones Metálicos de Transición y Lantánidos. | 24 |
| II. Números de Coordinación y Geometría de Poliedros más Comunes en Química de los Metales Lantánidos. | 25 |
| III. Transiciones Características de Luminiscentes $^5D_4 \rightarrow ^7F_J$ para el ion Tb^{3+} | 30 |
| IV. Transiciones Características de Luminiscentes $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ para el ion Eu^{3+} | 30 |
| V. Distancias (Å) y Ángulos de Enlace (°) de las Interacciones por Enlace de Hidrógeno en $[H_2L^1]^{2+} \cdot 2NO_3^-$ | 123 |
| VI. Ángulos de la Geometría de Coordinación Prisma Trigonal de $[MnL^1(NO_3)_2]$ | 126 |
| VII. Asignación de Frecuencias en el IR de Grupos NO_3^- Iónicos y Coordinados. | 127 |
| VIII. Distancias (Å) y Ángulos de Enlace (°) de las Interacciones por Enlace de Hidrógeno en $[MnL^1(NO_3)_2]$ | 129 |
| IX. Distancias (Å) y Ángulos de Enlace (°) de las Interacciones por Enlace de Hidrógeno en $[H_2L^1]^{2+} \cdot (p-TsO^-)_2$ | 144 |
| X. Distancias (Å) y ángulos de Enlace (°) de las interacciones por Enlace de hidrógeno en $[H_4L^1]^{4+} \cdot 4Cl^-$ | 150 |
| XI. Resultados 1H RMN $CDCl_3$ de L^{10} | 166 |
| XII. Resultados del Análisis de IR de L^1 y sus Complejos. | 174 |
| XIII. Distancias (Å) y Ángulos de Enlace (°) de las Interacciones por Enlace de Hidrógeno en $[H_4L^1]^{4+} \cdot 1.5NO_3^- \cdot 2.5ClO_4^-$ | 182 |

LISTA DE TABLAS
(cont.)

| Tabla | Página |
|---|---------------|
| XIV. Parámetros Cristalográficos de los Complejos [NiL ¹ (MeCN) ₂](ClO ₄) ₂ y [NiL ¹ (MeCN) ₂](BF ₄) ₂ | 184 |
| XV. Resultados del Análisis de IR de L ¹ y sus Complejos por vía Directa. | 186 |
| XVI. Resultados del Análisis de IR de L ² y sus Complejos. | 190 |
| XVII. Distancias (Å) y Ángulos de Enlace (°) de las Interacciones por Enlace de Hidrógeno en [NiL ⁴ (MeCN) ₂](ClO ₄) ₂ | 195 |
| XVIII. Resultados del Análisis de IR de L ⁵ y sus Complejos. | 197 |
| XIX. Resultados del Análisis de IR de L ⁶ y sus Complejos. | 200 |
| XX. Porcentaje de ion Metálico Enlazado a los Macrociclos 22 y L ⁶ | 201 |
| XXI. Resultados del Análisis IR de los Complejos de los Lantánidos con L ⁹ | 205 |
| XXII. Distancias (Å) y Ángulos de Enlace (°) de las Interacciones por Enlace de Hidrógeno en [Ce(L ⁹) ₂ (NO ₃) ₃ (H ₂ O) ₂]. | 208 |
| XXIII. Comparación de Parámetros Cristalográficos de los Complejos Ho(III), Tb(III) y Sm(III) con L ⁹ | 210 |
| XXIV. Distancias (Å) y Ángulos de Enlace (°) de las Interacciones por Enlace de Hidrógeno en [TbL ⁹ (NO ₃) ₃ (H ₂ O) ₂]L ⁹ | 212 |
| XXV. Resumen de Transiciones, Longitudes de onda de Excitación e Intensidades de las Señales más Representativas de los Complejos de Sm(III), Eu(III), Tb(III) y Dy(III) con L ⁹ | 218 |
| XXVI. Datos Cristalográficos de [H ₂ L ¹] ²⁺ ·2NO ₃ ⁻ | 265 |
| XXVII. Datos Cristalográficos de [MnL ¹ (NO ₃) ₂]. | 266 |

LISTA DE TABLAS
(cont.)

| Tabla | Página |
|---|---------------|
| XXVIII. Datos Cristalográficos de \mathbf{T}^1 | 267 |
| XXIX. Datos Cristalográficos de $[\text{H}_2\mathbf{L}^1]^{2+} \cdot (\textit{p}\text{-TsO}^-)_2$ | 268 |
| XXX. Datos Cristalográficos de $[\text{H}_4\mathbf{L}^1]^{4+} \cdot 4\text{Cl}^-$ | 269 |
| XXXI. Datos Cristalográficos de \mathbf{L}^9 | 270 |
| XXXII. Datos Cristalográficos de $[\text{Zn}\mathbf{L}^1(\text{NO}_3)]\text{ClO}_4$ | 271 |
| XXXIII. Datos Cristalográficos de $[\text{Cu}\mathbf{L}^1][\text{CuCl}_4]$ | 272 |
| XXXIV. Datos Cristalográficos de $[\text{H}_4\mathbf{L}^1]^{4+} \cdot 1.5\text{NO}_3^- \cdot 2.5\text{ClO}_4^-$ | 273 |
| XXXV. Datos Cristalográficos de $[\text{Ni}\mathbf{L}^4(\text{MeCN})_2](\text{ClO}_4)_2$ | 274 |
| XXXVI. Datos Cristalográficos de $[\text{Ce}(\mathbf{L}^9)_2(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ | 275 |
| XXXVII. Datos Cristalográficos de $[\text{Sm}(\mathbf{L}^9)_2(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ | 276 |
| XXXVIII. Datos Cristalográficos de $[\text{Gd}(\mathbf{L}^9)_2(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ | 277 |
| XXXIX. Datos Cristalográficos de $[\text{Tm}(\mathbf{L}^9)_2(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ | 278 |
| XL. Datos Cristalográficos de $[\text{Tb}\mathbf{L}^9(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_2]\mathbf{L}^9$ | 279 |

LISTA DE FIGURAS

| Figura | Página |
|--|---------------|
| 1. Formación de Iminas o Bases de Schiff. | 8 |
| 2. Representación de los Productos Derivados de la Condensación entre Dicarbonilos y Diaminas. | 8 |
| 3. Variaciones del Radio Iónico a Través de la Serie de los Iones Lantánidos Trivalentes. | 22 |
| 4. Niveles Electrónicos de Energía de Iones Lantánidos Trivalentes.. | 27 |
| 5. Representación del Diagrama Jablonski. | 28 |
| 6. Desactivación del Proceso de Luminiscencia de un Complejo de Eu(III) a Través de Transiciones Vibracionales de grupos O-H. | 32 |
| 7. Espectro IR del Macroligando L^1 | 110 |
| 8. Espectro IR del Macroligando Poliaza L^2 | 112 |
| 9. Espectro NMR de 1H en C_3D_6O a 200 MHz de L^2 | 113 |
| 10. Espectro IR del Macroligando L^3 | 114 |
| 11. Espectro IR del Macroligando L^4 | 115 |
| 12. Espectro IR del Complejo $[MnL^1(NO_3)_2]$ | 118 |
| 13. Representación ORTEP de la Estructura Cristalina de $[H_2L^1]^{2+} \cdot 2NO_3^-$ (Elipsoides Termalés al 50%). | 119 |
| 14. a) Representación de la Separación de Planos entre Anillos Aromáticos en L^1 . b) Separación de Planos en Anillos Aromáticos en la sal $[H_2L^1]^{2+} \cdot 2NO_3^-$ | 120 |

LISTA DE FIGURAS

(cont.)

| Figura | Página |
|--|--------|
| 15. Representación ORTEP de las Interacciones intra- e Intermoleculares por Puente de Hidrógeno (N-H \cdots O) en [H ₂ L ¹] ²⁺ ·2NO ₃ ⁻ (Elipsoides Termales al 30%). | 121 |
| 16. Espectro IR de la sal [H ₂ L ¹] ²⁺ ·2NO ₃ ⁻ | 121 |
| 17. a) Interacciones C-H- π (línea roja) en la sal [H ₂ L ¹] ²⁺ ·2NO ₃ ⁻ .b) Asociación de Moléculas de L ¹ a Través los Enlaces Puentes de Hidrógeno (Línea Verde) inter- e Intramoleculares Debido a la Presencia entre Cadenas de Iones Nitrato. | 123 |
| 18. Representación ORTEP de la Estructura Cristalina de [MnL ¹ (NO ₃) ₂] (Elipsoides Termales al 50%). | 124 |
| 19. Representación de Geometría Prisma Trigonal Distorsionada de [MnL ¹ (NO ₃) ₂]. | 125 |
| 20. a) Interacciones π - π (línea roja) entre Moléculas del Complejo. b) Asociación por Puente de Hidrógeno Intramoleculares entre Átomos de Nitrógenos con los Protones de las Aminas Primarias y Secundarias (Línea Verde). | 128 |
| 21. Espectro IR del Complejo [CuL ¹ (NO ₃) ₂]. | 130 |
| 22. Espectro FAB del Complejo [CuL ¹ (NO ₃) ₂]. | 131 |
| 23. Simulación Mediante ChemBio3D 2010 de una Posible Conformación Estructural del Macrociclo L ⁵ . Las Líneas en Color Morado Indican la Corta Distancia entre los Protones de Grupos Metilo y Aromático Vecinos. | 133 |
| 24. Espectro IR del Complejo Ce(L ¹) ₂ (NO ₃) ₃ (H ₂ O) ₆ | 134 |

LISTA DE FIGURAS

(cont.)

| Figura | Página |
|---|--------|
| 25. Representación ORTEP de la Estructura Cristalina de \mathbf{T}^1 (Elipsoides Termales al 50%). | 135 |
| 26. Representación ORTEP de las Interacciones Intermoleculares de Apilamiento π - π entre Moléculas de \mathbf{T}^1 | 136 |
| 27. a) Empaquetamiento de la Estructura Cristalina de \mathbf{T}^1 b) Apilamiento Sobre el eje c de Moléculas de \mathbf{T}^1 , los Planos en rojo Muestran la Desviación de la Planaridad. | 137 |
| 28. Espectro IR Mezcla \mathbf{L}^1 y \mathbf{DAP} | 139 |
| 29. Espectro IR de la sal de Sulfato de \mathbf{L}^1 | 141 |
| 30. Representación ORTEP de la Estructura Cristalina de $[\mathbf{H}_2\mathbf{L}^1]^{2+} \cdot (p\text{-TsO}^-)_2$ (Elipsoides Termales al 50%). | 142 |
| 31. Representación de la Disposición de los Anillos Aromáticos en la sal de la $[\mathbf{H}_2\mathbf{L}^1]^{2+} \cdot (p\text{-TsO}^-)_2$ | 143 |
| 32. Representación ORTEP de las Interacciones Intra- e Intermoleculares por Puente de Hidrógeno en $[\mathbf{H}_2\mathbf{L}^1]^{2+} \cdot (p\text{-TsO}^-)_2$ | 144 |
| 33. Espectro IR $[\mathbf{H}_2\mathbf{L}^1]^{2+} \cdot (p\text{-TsO}^-)_2$ | 146 |
| 34. Representación de las Interacciones de Empaquetamiento C-H- π entre los Anillos del Anión p -toluensulfonato y del Macroligando \mathbf{L}^1 | 146 |
| 35. Espectro IR del Macrociclo \mathbf{L}^5 | 148 |
| 36. Representación ORTEP de la sal $[\mathbf{H}_4\mathbf{L}^1]^{4+} \cdot 4\text{Cl}^-$ (Elipsoides Termales al 50%). | 150 |

LISTA DE FIGURAS

(cont.)

| Figura | Página |
|--|--------|
| 37. Representación de las Interacciones Intra- e Intermoleculares por Puente de Hidrógeno en $[H_4L^1]^{4+} \cdot 4Cl^-$ | 151 |
| 38. Espectro IR del Macrociclo L^6 | 153 |
| 39. Espectro IR del Macroligando L^7 | 156 |
| 40. Espectro IR del Macrociclo L^8 | 157 |
| 41. Espectro IR del Macroligando L^9 | 160 |
| 42. Representación ORTEP de la Estructura Cristalina de L^9 (Elipsoides Termales al 50%). | 161 |
| 43. Empaquetamiento de la Estructura Cristalina del Ligando L^9 | 162 |
| 44. Representación del Empaquetamiento del Macroligando L^9 por Interacciones π - π | 162 |
| 45. Espectro IR del Criptando L^{10} | 164 |
| 46. Espectro FAB del Criptando L^{10} | 165 |
| 47. Espectro 1H NMR en $CDCl_3$ del Criptando L^{10} | 165 |
| 48. Espectro IR del Complejo de $Ag_2L^{11}(ClO_4)_2(H_2O)_6$ | 168 |
| 49. Espectro IR del Criptando Reducido L^{12} | 170 |
| 50. Espectro IR del Complejo $[ZnL^1(NO_3)]ClO_4$ | 173 |
| 51. Representación ORTEP) de la Estructura Cristalina de $[ZnL^1(NO_3)]ClO_4$ (Elipsoides Termales al 50%). | 175 |

LISTA DE FIGURAS

(cont.)

| Figura | Página |
|---|--------|
| 52. Interacciones por Puente de Hidrógeno entre Oxígenos de Percloratos con Aminas Primarias en el Complejo $[\text{ZnL}^1(\text{NO}_3)]\text{ClO}_4$ | 176 |
| 53. Representación ORTEP de la Estructura Cristalina de $[\text{CuL}^1][\text{CuCl}_4]$ (Elipsoides Termalés al 50%). | 177 |
| 54. Enlaces de Semicordinación $\text{Cu}^{\cdots}\text{Cl}$ Formando Cadenas a lo Largo del eje a | 178 |
| 55. a) Enlaces Puente de Hidrógeno en $[\text{CuL}^1][\text{CuCl}_4]$. b) Interacciones de Apilamiento C-H- π en el Complejo $[\text{CuL}^1][\text{CuCl}_4]$ | 179 |
| 56. Representación ORTEP de la Estructura Cristalina de $[\text{H}_4\text{L}^1]^{4+} \cdot 1.5\text{NO}_3^- \cdot 2.5\text{ClO}_4^-$ (Elipsoides Termalés al 50%). | 180 |
| 57. Espectro IR del la sal $[\text{H}_4\text{L}^1]^{4+} \cdot 1.5\text{NO}_3^- \cdot 2.5\text{ClO}_4^-$ | 183 |
| 58. Representación ORTEP de la Estructura Cristalina de $[\text{NiL}^1(\text{MeCN})_2](\text{BF}_4)_2$ (Elipsoides Termalés al 50%). | 184 |
| 59. Espectro IR del Complejo $[\text{CuL}^1](\text{ClO}_4)_2$ | 185 |
| 60. Espectro IR del Complejo $[\text{NiL}^2(\text{NO}_3)](\text{NO}_3)$ | 188 |
| 61. Espectro IR del Complejo $[\text{CuL}^2][\text{CuCl}_4]$ | 189 |
| 62. Espectro IR del Complejo $[\text{NiL}^4(\text{MeCN})_2](\text{ClO}_4)_2$ | 192 |
| 63. Representación ORTEP de la Estructura Cristalina de $[\text{NiL}^4(\text{MeCN})_2](\text{ClO}_4)_2$ (Elipsoides Termalés al 50%). | 193 |
| 64. a) Ángulos de las Moléculas de Acetonitrilo Axiales, se Puede Apreciar el Grado de Distorsión del Ángulo Ideal (C-N-Ni = 180°). b) Interacciones de Empaquetamiento C-H- π del Dímero. c) Representación de Esferas CPK del Dímero. | 194 |

LISTA DE FIGURAS

(cont.)

| Figura | Página |
|---|--------|
| 65. Interacciones Intermoleculares por Puente de Hidrógeno entre los Oxígenos de Percloratos e Hidrógenos de Aminas Primarias. | 195 |
| 66. Espectro IR del Complejo $\text{CuL}^5(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_6$ | 197 |
| 67. Espectro IR del Complejo $\text{NiL}^6(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})$ | 199 |
| 68. Espectro IR del Complejo $[\text{Ce}(\text{L}^9)_2(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ | 204 |
| 69. Representación ORTEP de la Estructura Cristalina $[\text{Ce}(\text{L}^9)_2(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ (Elipsoides Termalés al 50%). | 206 |
| 70. Representación de la Geometría Antiprisma Cuadrado Biapuntado Distorsionado de los Complejos $[\text{Ln}(\text{L}^9)_2(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_2]$, Ln = Ce(III), Sm(III), Gd(III) y Tm(III). | 206 |
| 71. a) Interacciones Puente de Hidrógeno entre los Grupos Carbonilo Libres en $[\text{Ln}(\text{L}^9)_2(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ y Moléculas de agua de un Complejo Adyacente. b) Los Planos en azul y rojo Representan el Ángulo de Separación que Existe entre los Carbonilos en el Complejo $[\text{Ln}(\text{L}^9)_2(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ | 207 |
| 72. Comportamiento de la Longitudes de Enlace C=O-Ln en los Complejos $[\text{Ln}(\text{L}^9)_2(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ a lo Largo de la Serie Lantánida. | 208 |
| 73. Representación ORTEP de la Estructura Cristalina del Complejo $[\text{TbL}^9(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_2]\text{L}^9$ (Elipsoides Termalés al 30%). | 211 |
| 74. a) Geometría Prisma Trigonal Triapuntado. b) Representación de la Geometría Prisma Trigonal Triapuntado Distorsionada Presentada por el ion Tb(III) en el $[\text{TbL}^9(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_2]\text{L}^9$ | 211 |

LISTA DE FIGURAS

(cont.)

| Figura | Página |
|---|--------|
| 75. Comparación de los Espectro de Emisión del Complejo $[\text{Eu}(\mathbf{L}^9)_2(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ (Línea azul) y de la sal $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Línea roja). Para ambos $\lambda_{\text{ex}} = 350 \text{ nm}$, Ranura = 2.5 nm, Velocidad de Barrido 100 nm/min. Inserto: Desdoblamiento de la Transición ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ Debida a la Simetría D_{4d} de Antiprisma Cuadrado Biapuntado. | 213 |
| 76. Comparación de los Espectro de Emisión del Complejo $[\text{Tb}(\mathbf{L}^9)_2(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ (Línea azul) y de la sal $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Línea roja). Para Ambos $\lambda_{\text{ex}} = 290 \text{ nm}$, Ranura = 2.5 nm, Velocidad de Barrido 100 nm/min. | 214 |
| 77. Comparación de los Espectro de Emisión del Complejo $[\text{Dy}(\mathbf{L}^9)_2(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ (Línea azul) y de la sal $\text{Dy}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (Línea roja). Para Ambos $\lambda_{\text{ex}} = 370 \text{ nm}$, Ranura = 2.5 nm, Velocidad de Barrido 100 nm/min. | 215 |
| 78. Comparación de los Espectros de Emisión del Complejo $[\text{Sm}(\mathbf{L}^9)_2(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ (Línea azul) y de la sal $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Línea roja). Para Ambos $\lambda_{\text{ex}} = 355 \text{ nm}$, Ranura = 2.5 nm, Velocidad de Barrido 100 nm/min. | 217 |
| 79. Espectro IR del Complejo $\text{DyL}^{10}(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_{10}$ | 220 |
| 80. Comparación de los Espectro de Emisión del Complejo $\text{EuL}^{10}(\text{NO}_3)_3 (\text{H}_2\text{O})_{10}$ (Línea Naranja) y del Ligando \mathbf{L}^{10} (Línea azul). Para Ambos $\lambda_{\text{ex}} = 350 \text{ nm}$, Ranura = 2.5 nm, Velocidad de Barrido 100 nm/min. | 221 |
| 81. Espectro IR del Intermediario \mathbf{E}^1 | 247 |
| 82. Espectro IR del Intermediario $\mathbf{E}^2 \cdot 2\text{HCl}$ | 247 |
| 83. Espectro IR del Intermediario \mathbf{P}^1 | 248 |
| 84. Espectro IR del Intermediario $\mathbf{P}^2 \cdot 2\text{HCl}$ | 248 |

LISTA DE FIGURAS
(cont.)

| Figura | Página |
|--|---------------|
| 85. Espectro IR del Complejo $\text{Dy}(\text{L}^1)_2(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_6$ | 249 |
| 86. Espectro IR del Complejo $[\text{NiL}^1](\text{NO}_3)(\text{ClO}_4)$ | 249 |
| 87. Espectro IR del Complejo $[\text{CuL}^1](\text{NO}_3)(\text{ClO}_4)$ | 250 |
| 88. Espectro IR del Complejo $[\text{CuL}^1][\text{CuCl}_4]$ | 250 |
| 89. Espectro IR del Complejo $[\text{NiL}^1(\text{MeCN})_2](\text{ClO}_4)_2$ | 251 |
| 90. Espectro IR del Complejo $[\text{NiL}^2](\text{Cl})_2(\text{H}_2\text{O})_{1.5}$ | 251 |
| 91. Espectro IR del Complejo $[\text{CuL}^2](\text{NO}_3)_2$ | 252 |
| 92. Espectro IR del Complejo $\text{Zn}(\text{L}^2)_2(\text{ClO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2$ | 252 |
| 93. Espectro IR del Complejo $\text{CeL}^3(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_{1.5}$ | 253 |
| 94. Espectro IR del Complejo $[\text{CuL}^4][\text{CuCl}_4]$ | 253 |
| 95. Espectro IR del Complejo $[\text{CuL}^4](\text{ClO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})$ | 254 |
| 96. Espectro IR del Complejo $[\text{CuL}^4](\text{Cl})_2(\text{H}_2\text{O})_2$ | 254 |
| 97. Espectro IR del Complejo $[\text{NiL}^4](\text{Cl})_2(\text{H}_2\text{O})_2$ | 255 |
| 98. Espectro IR del Complejo $\text{CuL}^5(\text{ClO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2$ | 255 |
| 99. Espectro IR del Complejo $\text{ZnL}^5(\text{ClO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2$ | 256 |
| 100. Espectro IR del Complejo $\text{NiL}^5(\text{ClO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_{0.5}$ | 256 |
| 101. Espectro IR del Complejo $\text{CuL}^6(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})$ | 257 |
| 102. Espectro IR del Complejo $[\text{ZnL}^6(\text{NO}_3)](\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})$ | 257 |

LISTA DE FIGURAS
(cont.)

| Figura | Página |
|--|---------------|
| 103. Espectro IR del Complejo $[Y(L^9)_2(NO_3)_3(H_2O)_2]$ | 258 |
| 104. Espectro IR del Complejo $[Sm(L^9)_2(NO_3)_3(H_2O)_2]$ | 258 |
| 105. Espectro IR del Complejo $[Eu(L^9)_2(NO_3)_3(H_2O)_2]$ | 259 |
| 106. Espectro IR del Complejo $[Gd(L^9)_2(NO_3)_3(H_2O)_2]$ | 259 |
| 107. Espectro IR del Complejo $[Tb(L^9)_2(NO_3)_3(H_2O)_2]$ | 260 |
| 108. Espectro IR del Complejo $[Dy(L^9)_2(NO_3)_3(H_2O)_2]$ | 260 |
| 109. Espectro IR del Complejo $[Er(L^9)_2(NO_3)_3(H_2O)_2]$ | 261 |
| 110. Espectro IR del Complejo de $[Ho(L^9)_2(NO_3)_3(H_2O)_2]$ | 261 |
| 111. Espectro IR del Complejo $[Tm(L^9)_2(NO_3)_3(H_2O)_2]$ | 262 |
| 112. Espectro IR del Complejo $[Yb(L^9)_2(NO_3)_3(H_2O)_2]$ | 262 |
| 113. Espectro IR del Complejo $TbL^{10}(NO_3)_3(H_2O)_{11}$ | 263 |
| 114. Espectro IR del Complejo $CeL^{10}(NO_3)_3(H_2O)_{10}$ | 263 |
| 115. Espectro IR del Complejo $EuL^{10}(NO_3)_3(H_2O)_{10}$ | 264 |

NOMNECLATURA

| | |
|--------------------------------|--|
| AA | Espectroscopia de Absorción Atómica |
| ^1H RMN | Resonancia Magnética Nuclear de Protón |
| A | Aceptor |
| Å | Armstrong |
| a.u. | Unidades Arbitrarias |
| ABA | 2-aminobenzaldehído |
| ABA | 2-aminobenzaldehído |
| AE | Análisis Elemental |
| Ar | Aromático |
| as | Asimétrico |
| B¹ | 2,6-dibromometilpiridina |
| $\text{C}_3\text{D}_6\text{O}$ | Acetona Deuterada |
| CDCl_3 | Cloroformo Deuterado |
| CHCl_3 | Cloroformo |
| cm^{-1} | Número de Onda |
| coord. | Coordinado |
| D | Donador |
| DAP | 2,6-diacetilpiridina |

NOMNECLATURA

| | |
|-----------------------|--|
| DFP | 2,6-Diformilpiridina |
| DMP | 2,6-dimetanolpiridina |
| e.g. | <i>Exempli gratia</i> |
| E¹ | <i>N,N'</i> -bis(2-nitrobencilideno)etano-1,2-diamina |
| E² | <i>N,N'</i> -bis(2-nitrobencil)etano-1,2-diamina |
| EF | Espectroscopia de Fluorescencia |
| EM | Espectrometría de Masas |
| en | 1,2-etilendiamina |
| EtOH | Etanol |
| FAB+ | Bombardeo Rápido de Átomos |
| g | Gramo |
| h | Hora |
| IR | Infrarrojo |
| L¹ | <i>N,N'</i> -bis(2-aminobencil)etano-1,2-diamina |
| L¹¹ | <i>N,N'</i> -9,25-dietilamina-3,15,19,31-tetraoxa-6,12,22,28-tetraimina-1,17(2,6)piridina-4,14,20,30(1,2)tetrabenzo ciclotriacontafano |
| L² | <i>N,N'</i> -bis(2-aminobencilideno)etano-1,2-diamina |
| L³ | <i>N,N'</i> -bis(2-aminobencil)propano-1,3-diamina |
| L⁴ | <i>N,N'</i> -bis(2-aminobencilideno)propano-1,3-diamina |

NOMNECLATURA

| | |
|----------------------|---|
| L⁵ | 2,13-dimetil-3,12-diimina-6,9-diamino-4,11(1,2)dibenzo-1(2,6)piridinaciclotridecafano |
| L⁶ | 2,13-dimetil-3,6,9,12-tetraaza-4,11(1,2)dibenzo-1(2,6)piridina ciclotridecafano |
| L⁷ | 2,14-dimetil-3,13-diimina-6,10-diamino-4,12(1,2)dibenzo-1(2,6)piridinacicotetradecafano |
| L⁸ | 2,14-dimetil-3,6,10,13-tetraaza-4,11(1,2)dibenzo-1(2,6)piridinacicotetradecafano |
| L⁹ | 2,6-bis(2-formilfenoximetil)piridina |
| Ln | Lantánido |
| Ln(III) | Ion Lantánido Trivalente |
| M | Metal |
| m/z | Relación Masa/Carga |
| MeCN | Acetonitrilo |
| MeOH | Metanol |
| mg | Miligramos |
| min | Minuto |
| mL | Mililitros |
| M-L | Relación metal-ligando |
| mmol | Milimol |

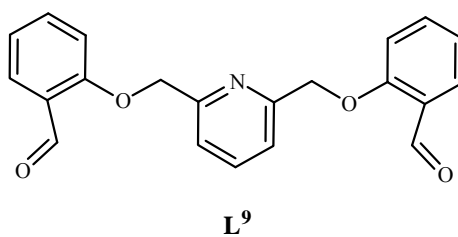
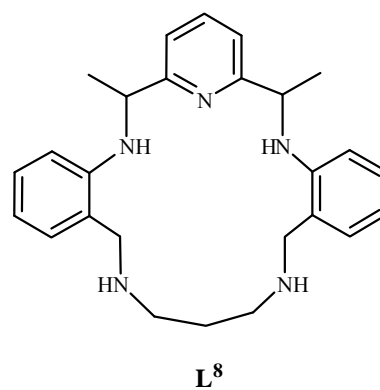
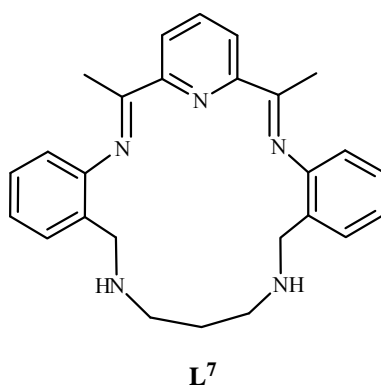
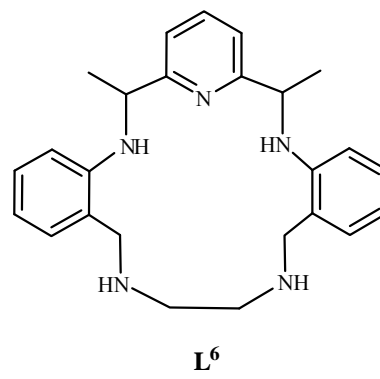
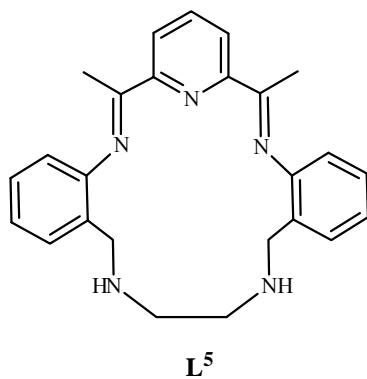
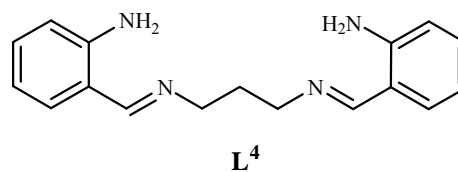
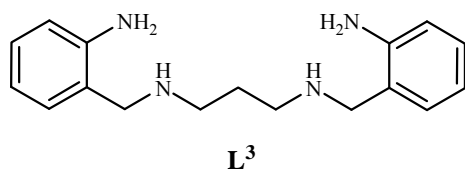
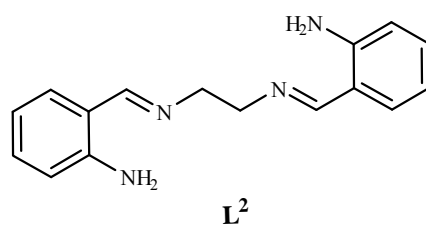
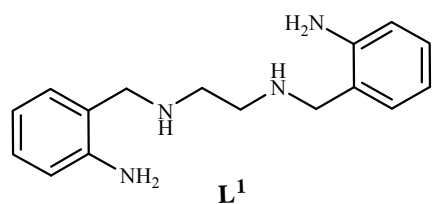
NOMNECLATURA

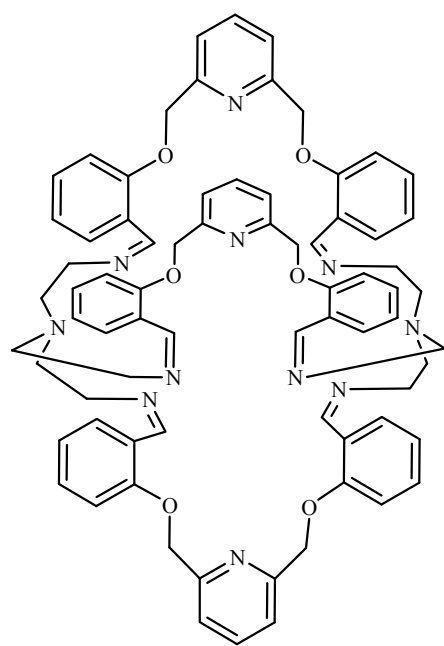
| | |
|---------------------------------|---|
| N.C. | Número de Coordinación |
| NaBH ₄ | Borohidruro de Sodio |
| NBA | 2-Nitrobenzaldehído |
| nm | Nanómetros |
| P¹ | <i>N,N'</i> -bis(2-nitrobencilideno)propano-1,3-diamina |
| P² | <i>N,N'</i> -bis(2-nitrobencil)propano-1,3-diamina |
| pendant arm | Brazos Colgantes |
| ppm | Partes por Millón |
| pro | 1,3-Propanodiamina |
| <i>p</i> -TsOH·H ₂ O | Ácido <i>p</i> -Toluensulfónico Monohidratado |
| Py | Piridina |
| Rdto | Rendimiento |
| DRX | Difracción de Rayos X de Monocristal |
| s | Simétrico |
| SA | 2-hidroxibenzaldehído |
| SAS | 2-formilfenolato de Sodio |
| TREN | Tris-(2-aminoetil)amina |
| u.m.a. | Unidades de Masa Atómica |

NOMNECLATURA

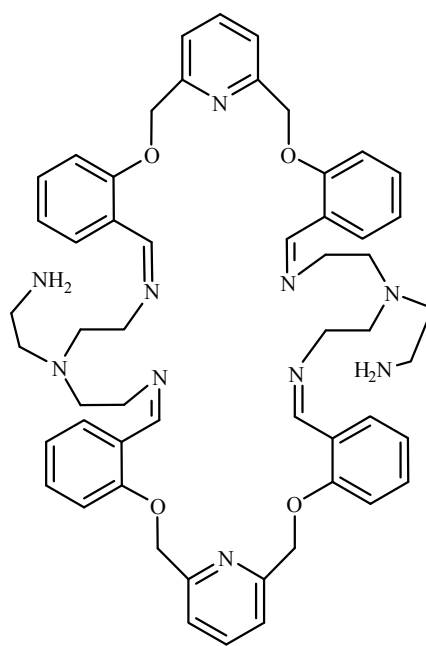
| | |
|----------------|--------------------------------|
| δ | Flexión |
| λ_{em} | Longitud de Onda de Emisión |
| λ_{ex} | Longitud de Onda de Excitación |
| v | Tensión |

Identificación de las Estructuras de los Macroligandos Utilizando

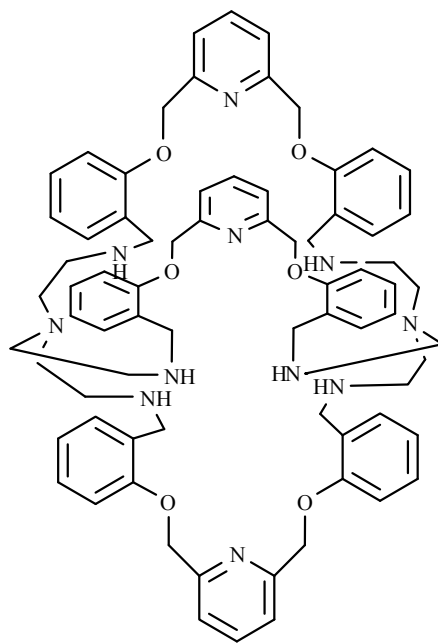




L¹⁰



L¹¹



L¹²

CONGRESOS

- CONGRESO INTERNACIONAL DE QUÍMICA INDUSTRIAL 09 celebrado en la ciudad de Monterrey, Nuevo León, México realizado los días 31 de Marzo al 03 de Abril del 2009 con la presentación oral: “**ESTUDIO DE COMPLEJAMIENTO DE LIGANDOS POLIOXAAZA CON METALES LANTÁNIDOS**”, expositor M.C. Luis Ángel Garza Rodríguez.

PUBLICACIONES

- Luis Ángel Garza Rdz., Sara Luisa Rodríguez de Luna, Blanca Nájera Martínez, Perla Elizondo Martínez, Sylvain Bernès Flouriot Estudio de Complejamiento de Ligandos Polioxaaza con Metales Lantánidos *Química Hoy, Chemistry Sciences* Vol. 1 No. 0, 35-40, (2009).
- Brenda O. Dimas Domínguez, Nancy A. Pérez Rdz., Perla Elizondo Martínez, Blanca Nájera Martínez, Luis Ángel Garza Rdz Ruta Alternativa de Síntesis del *N,N'*-bis(2-aminobencil)-1,2-diaminoetano *Química Hoy, Chemistry Sciences* Vol. 1 No. 0, 41-46, (2009).
- Luis Ángel Garza Rodríguez, Sylvain Bernès, Blanca Nájera Martínez, Perla Elizondo Martínez, Nancy Pérez Rodríguez *N,N'*-bis(2-ammoniobenzyl)ethane-1,2-diammonium–nitrate–perchlorate (1/1.5/2.5) *Acta Cryst.* E65, o2995 (2009).
- Luis Ángel Garza Rodríguez, Sylvain Bernès, Perla Elizondo Martínez, Blanca Nájera Martínez 2,2'-(2,6-Pyridinediyl)diquinoline *Acta Cryst.* (2010). E66, o666.
- Sara Luisa Rodríguez De Luna, Luis Ángel Garza Rdz., Sylvain Bernès, Perla Elizondo, Blanca Nájera, Nancy Pérez Synthesis, crystal structures and luminescent properties of an isotopic series of rare-earths complexes with a dialdehyde ligand *Polyhedron* 29, 2048-2052 (2010).

Capítulo 1

1 INTRODUCCIÓN

En la presente investigación se llevó a cabo la síntesis de diversos macroligandos derivados de bases de Schiff y su estudio en la formación de complejos con iones metálicos de la serie de los lantánidos y de transición, el trabajo se enfocó a dos tipos de receptores: poliaza (átomos de nitrógeno como donadores) y polioxaaza (átomos de nitrógeno y oxígeno donadores).

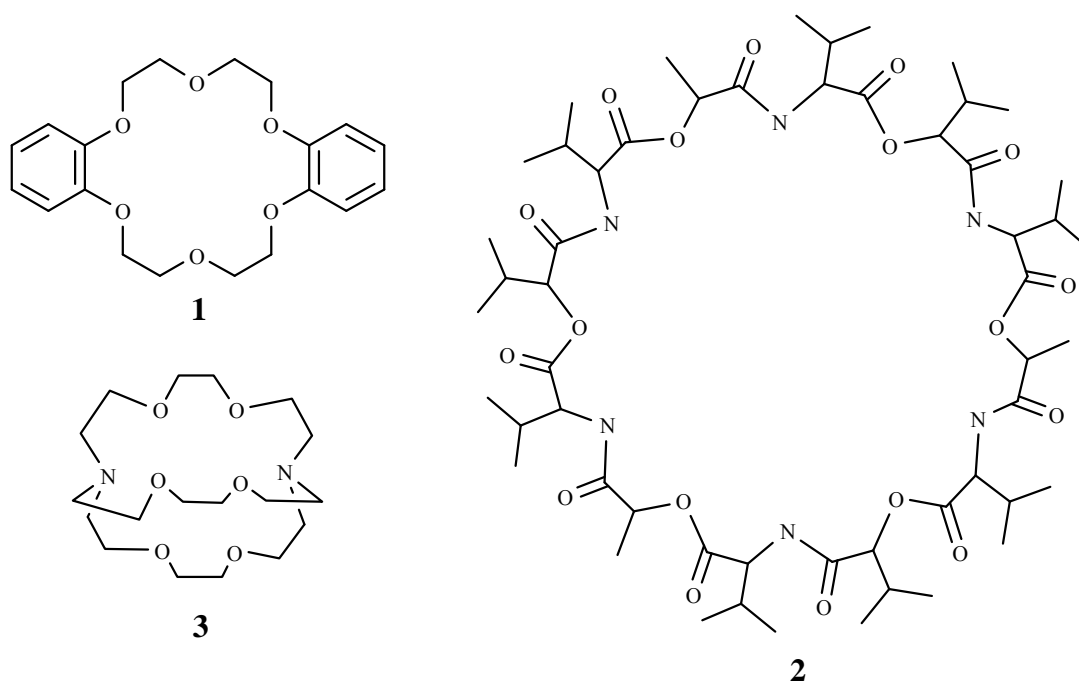
1.1 Antecedente Histórico

El descubrimiento accidental en los años 60's de los macrociclos éteres corona **1** por Pedersen¹ fue el comienzo de una revolución en los campos de la química orgánica y de coordinación. Estos macrociclos fueron los primeros de una serie de materiales sintetizados por el hombre con la capacidad de formar compuestos estables con iones metálicos alcalinos, aniones² y algunas moléculas neutras³. Poco tiempo después de publicados los resultados de Pedersen, Jean-Marie Lehn de la Université Louis Pasteur en Strasburgo observó las similitudes entre el modo de acción de la valinomicina **2** en el cuerpo humano y la habilidad de los éteres corona para formar complejos estables con cationes de metales alcalinos y afirmó que un compuesto tridimensional similar a los

éteres corona podría rodear por completo un ion metálico formando un complejo con enlaces más fuertes que los obtenidos por los macroligandos planos de Pedersen. Lehn llevó su idea a cabo y sintetizó el ligando macrobiciclo **3** el cual presentaba mayor afinidad por los cationes alcalinos que los éteres corona. El aumento de estabilidad es debido a la naturaleza tridimensional de la cavidad permitiendo un reconocimiento esférico de los iones metálicos⁴.

Lehn llamó a ésta nueva clase de ligandos “criptandos”, *crypt* de la raíz griega “*kruptos*” que significa esconder, por su habilidad para rodear por completo iones metálicos. Los complejos formados por especies iónicas o neutras con criptandos reciben el nombre de “Criptatos”⁵.

Cram desarrolló el concepto de complejamiento selectivo diseñando un sistema que era capaz de realizar un reconocimiento quiral⁶ y también sintetizando moléculas que semejan enzimas naturales como “quimotripsina”⁷.



Pedersen, Lehn y Cram en 1987 fueron condecorados con el Premio Nóbel de Química por sus investigaciones y aplicaciones de moléculas con interacciones de estructura de elevada selectividad.

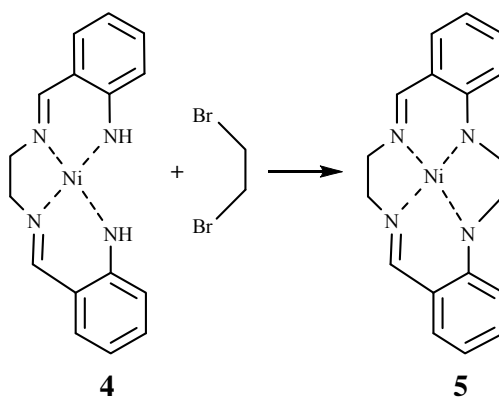
Durante décadas han sido realizados grandes esfuerzos para la obtención de receptores acíclicos y macrocíclicos con propiedades físicas y químicas cada vez más específicas, lo cual ha permitido grandes avances en diversas áreas de la ciencia.

1.2 Métodos para la Obtención de Macroligandos

Existen diversos métodos para la obtención de macroligandos, entre los cuales podemos mencionar:

a. Reacciones de Alquilación

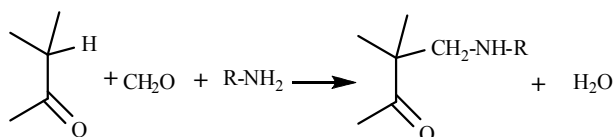
En estas reacciones, el agente de alquilación es un haluro de alquilo y el mecanismo de reacción involucra un ataque electrofílico al grupo alquilo enlazado directamente al metal, el cual actúa como nucleófilo. La alquilación es empleada en la formación de ligandos acíclicos y macrocíclicos. Plath *et al.*⁸ sintetizaron el macrociclo **5** derivado de la reacción de alquilación de **4** con 1,2-dibromoetano (Esquema 1).



Esquema 1

b. Bases de Mannich

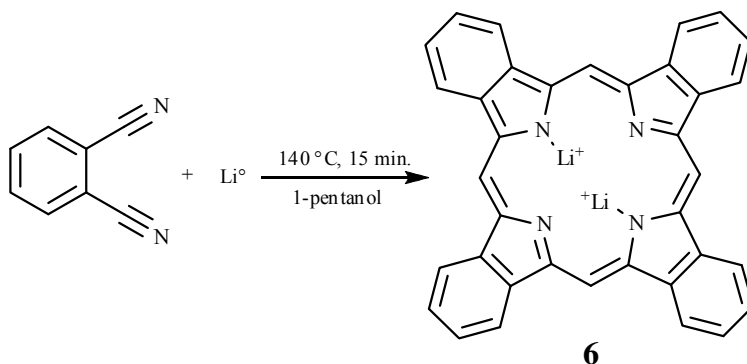
En esta técnica los ligandos son generados mediante la reacción de aminas primarias o secundarias con un aldehído, usualmente formaldehído, formando el ion electrofilico iminio ($\text{RN}^+\text{H}=\text{CH}_2$), el cual ataca a una cetona en su forma enol generando una β -aminocetona (Esquema 2).



Esquema 2

c. Autocondensación de Nitrilos

Este tipo de reacciones son ampliamente utilizadas para la síntesis de ftalocianinas **6** y porfirinas mediante la condensación, generalmente asistida por una especie metálica iónica o en estado elemental, de cuatro moléculas de ftalonitrilo (Esquema 3) o maleonitrilo respectivamente.



Esquema 3

d. Bases de Schiff

Nombradas así en honor al químico alemán Hugo Schiff quien en 1860 descubrió que la reacción de aldehídos o cetonas con aminas primarias generaba fácilmente compuestos con enlaces imínicos.

La formación de bases de Schiff ocurre en 2 etapas:

Etapa 1

La primera etapa de la reacción se origina a través del ataque nucleofílico del átomo de nitrógeno de la amina sobre el carbono del aldehído o cetona, resultando normalmente en la formación de un compuesto inestable llamado hemiaminal o carbinolamina. La reacción es rápida y reversible, usualmente llevada a cabo en medio alcohólico y en ocasiones a reflujo⁹ (Figura 1).

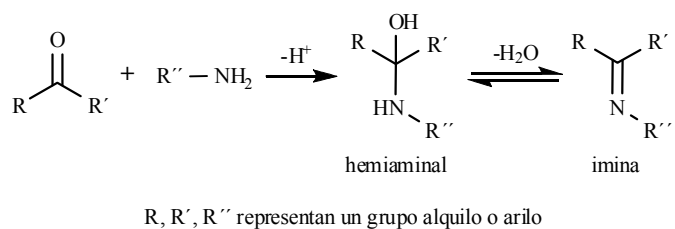


Figura 1. Formación de Iminas o Bases de Schiff.

Etapa 2

El intermediario carbinolamina pierde una o varias moléculas de agua mediante catálisis ácida formando un enlace $-\text{C}=\text{N}$. Como el carbinolamina es un alcohol, éste sufre deshidratación catalizada por ácidos (Figura 1). Esta etapa controla la velocidad de la reacción. El pH óptimo se encuentra entre 4 y 5. La concentración de ácido no puede

ser demasiado elevada dado que la amina es una base. La protonación de la amina disminuye su habilidad como nucleófilo, lo cual desplaza el equilibrio de la reacción hacia la izquierda evitando la formación del intermediario carbinolamina.

Las bases de Schiff derivadas de aldehídos alifáticos son relativamente inestables y fácilmente polimerizables,¹⁰ mientras que aquellas derivadas de aldehídos aromáticos presentan una conjugación efectiva y más estabilidad¹¹.

La formación de las bases de Schiff generalmente es llevada a cabo mediante la completa separación del producto o la remoción de agua, o ambas. Muchas bases de Schiff son hidrolizadas en disolución acuosa ácida o básica generando las materias primas de partida (aldehídos o cetonas y aminas). La reacción de condensación para la formación de bases de Schiff es catalizada por ácidos, ya sea por la adición de ácidos orgánicos e inorgánicos o por la hidrólisis de sales metálicas. El uso de aminas primarias alifáticas generalmente no requiere de catalizadores¹².

En general, en reacciones de condensación de Schiff los aldehídos reaccionan más rápido que las cetonas debido a que los centros de los primeros están menos impedidos estéricamente. Además, el carbono extra en las cetonas dona densidad electrónica haciéndolo menos electrofílico que los aldehídos¹³. Este trabajo se enfocó al uso de esta técnica de síntesis.

1.3 Síntesis de Macroligandos vía Directa y por Plantilla

La preparación de ligandos acíclicos bases de Schiff emplea como materiales de partida compuestos que contienen un grupo carbonilo y un grupo amina primaria,

generalmente bajo condiciones directas de reacción generando productos de alta pureza y rendimientos. La condensación es simple y rara vez genera subproductos (oligómeros o polímeros).

Por el contrario, la síntesis de bases de Schiff macrocíclicas es llevada a cabo empleando precursores con grupos di o polifuncionales que pueden llevar a la generación de una biblioteca de compuestos¹⁴ cíclicos y poliméricos, los cuales reducen los rendimientos y dificultan la purificación del producto deseado. Tal es el caso de la reacción entre dicarbonilos y diaminas que puede producir un amplio abanico de productos (Figura 2). La reacción en relación 1:1 inicialmente genera productos acíclicos de condensación [1+1], este último puede reaccionar con un compuesto dicarbonilo o diamino para obtener un producto de condensación [2+1] ó [1+2] respectivamente (**8** y **9**). Los compuestos **8** y **9** son capaces de reaccionar con compuestos diamina o dicarbonilo respectivamente para producir el macrociclo [2+2] **10** así como también oligómeros **11**.

En algunos casos la formación de productos con un núcleo más grande (*e.g.* [3+3], [4+4], [5+5], [6+6] y [7+7]) ha sido observada¹⁵.

El producto objetivo usualmente es uno de los compuestos **7-10**. Cuando las moléculas contienen grupos donadores adicionales estos macroligandos pueden formar complejos polinucleares en los cuales dos o más átomos o iones metálicos son colocados muy próximos.

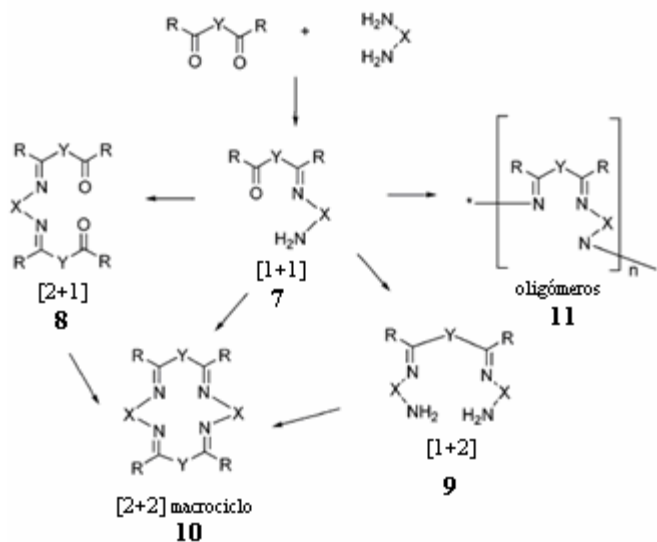


Figura 2. Representación de los Productos Derivados de la Condensación entre Dicarbonilos y Diaminas¹⁶.

Los procedimientos para la síntesis de ligandos macrocíclicos son muchos y muy variados. Sin embargo, las publicaciones sobre ciclación pueden ser divididas en dos grandes categorías o grupos. La primera categoría es la síntesis directa en la cual la ciclación procede mediante una reacción orgánica convencional denominada “*Síntesis vía directa*”. En el segundo grupo de reacciones la generación del producto cíclico es influenciada por la presencia de un ion metálico “*Síntesis vía plantilla*”.

La mayor prioridad en ambos procedimientos es maximizar los rendimientos del producto o productos deseados escogiendo estrategias que inhiban la competencia hacia reacciones de polimerización.

1.3.1 Síntesis vía Directa

Un típico procedimiento de síntesis por vía directa involucra la interacción de dos reactivos que incorporan los fragmentos requeridos (carbonilos procedentes de aldehídos o cetonas y aminas primarias) para la formación del macrociclo en cuestión. Si el macrociclo se sintetiza manteniendo la concentración de reactivos baja, comparada con la formación de oligómeros el cierre del anillo es favorecido porque las moléculas de ambos reactivos se encuentran “aisladas”, por tanto están disponibles más tiempo para llevar a cabo interacciones intramoleculares. Esta observación fue hecha por P. Ruggli¹⁷ en 1912 en reacciones de formación de amidas cíclicas.

Algunos autores¹⁸⁻²⁰ han llegado a la conclusión de que la máxima concentración que favorece las interacciones intramoleculares a expensas de las intermoleculares es de alrededor de 1×10^{-2} – 1×10^{-3} mol/litro. Usualmente las altas temperaturas favorecen las reacciones intramoleculares, mientras que las temperaturas bajas (-70 °C) las de oligomerización²¹.

En el caso particular donde son empleados precursores dicarbonílicos o diamínicos que contienen grupos rígidos, como los aromáticos, disminuye la posibilidad de rotación de la cadena, resultando en una pérdida de entropía, con lo cual se ve favorecida la formación del compuesto cíclico²².

1.3.2 Síntesis por Plantilla

Plantilla se define como “aquel instrumento usado como guía para generar cualquier pieza de trabajo a la forma deseada”, tanto los iones metálicos, aniones y moléculas neutras han sido empleadas para este propósito.

El primer macrociclo obtenido por vía plantilla fue llevado a cabo por Sir Patrick Linstead en 1928 durante la preparación de ftalimida a partir de la reacción entre anhídrido ftálico con amoníaco en un recipiente de hierro. Este compuesto de color azul oscuro fue después identificado como la ftalocianina de hierro el cual tiene una gran semejanza con el anillo de una molécula de porfirina.

La habilidad de algunos iones metálicos para afectar el curso de una reacción orgánica ha sido estudiada sistemáticamente desde comienzos de los 60's debido a los trabajos de investigación realizados por Curtis²³. Desde entonces, sorprendentes arquitecturas moleculares han sido creadas empleando este principio, comúnmente llamado *efecto metálico plantilla*.

La introducción de un agente de plantilla es el método más fiable para prevenir la oligomerización y pasar a un proceso de formación del macrociclo. Aunque se ha reportado el uso de compuestos aniónicos²⁴ y moléculas neutras²⁵ como agentes de plantilla, las primeras especies utilizadas con esta finalidad fueron los iones metálicos.

El mecanismo mediante el cual operan los iones metálicos comienza con la coordinación de los compuestos de partida alrededor del centro metálico positivo, orientando sus grupos reactivos para así favorecer la formación del enlace (-C=N) imino.

Como resultado, la ciclación ocurre en la esfera de coordinación del ion. El uso de iones metálicos con diferente radio iónico y requerimiento de coordinación hace posible el control estructural del macrociclo formado²⁶.

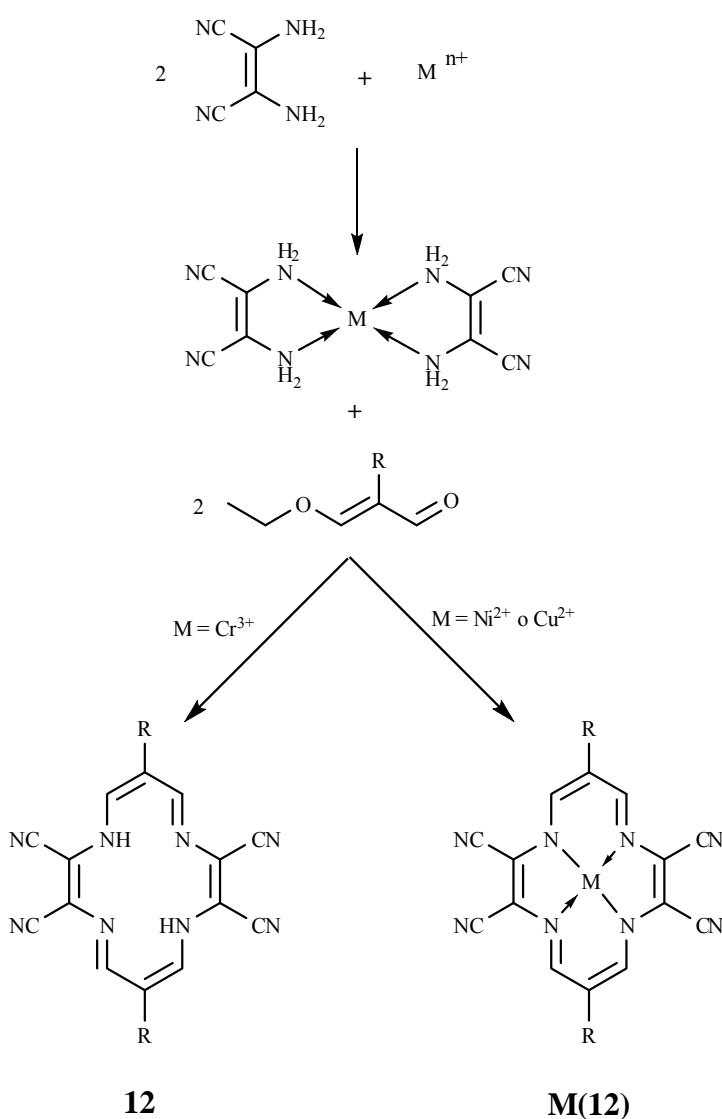
Los iones metálicos con capas de electrones cerradas, tal como s^2p^6 , d^{10} ó $d^{10}s^2$, son ampliamente utilizados en la obtención de macroligandos éteres corona, con la excepción de los iones pequeños con elevada carga como Be^{2+} , Mg^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Al^{3+} y Sc^{3+} . Para el ensamblado de sistemas poliazamacrocíclicos se utilizan cationes del período $3d$ con capa de electrones semillena o llena.

El protón frecuentemente es utilizado como un centro de plantilla muy efectivo para la generación de macrociclos libres de metal. El rol del protón no siempre resulta obvio, así que las reacciones donde participa son algunas veces clasificadas como de catálisis ácida mas que de plantilla²⁷.

La síntesis por plantilla de los macrociclos de Schiff empleando iones metálicos presenta dos desventajas: primero, en la mayoría de las reacciones el macrociclo base de Schiff se obtiene en forma del complejo metálico correspondiente. Usualmente entre más completa y dirigida sea la condensación por plantilla, mas fuerte será el enlace del ion metálico a la cavidad del macrociclo. Tal es el caso del uso de los iones Cu^{2+} o Ni^{2+} en la síntesis del macrociclo **12** donde se obtienen los correspondientes complejos $[\text{M}(\mathbf{12})]$, no así cuando se emplea al ion Cr^{3+} como agente de plantilla, el cual genera el macrociclo base de Schiff libre **12** (Esquema 4)²⁸.

Por lo tanto, en muchos casos es bastante difícil aislar el macrociclo base de Schiff libre de metal, entonces se recurre a diversos métodos de los cuales hablaremos más adelante para remover el ion metálico de la cavidad.

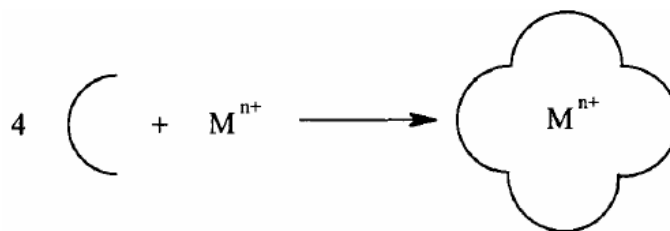
La segunda desventaja es que la síntesis por plantilla a partir de compuestos dicarbonílicos y diaminas usualmente genera complejos macrocíclicos simétricos. Otras materias primas deben ser utilizadas para la obtención de macrociclos bases de Schiff asimétricos.



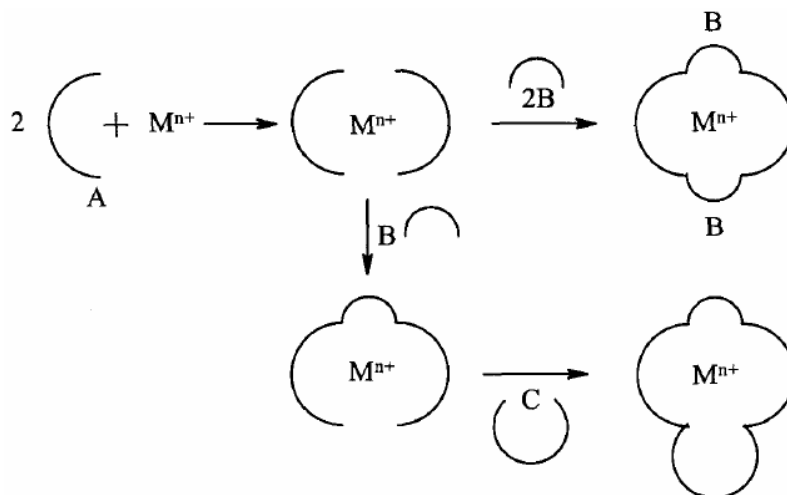
Esquema 4

Se han delineado dos posibles roles del ion metálico utilizado en las reacciones asistidas por plantilla²⁹. Si el curso estérico de ciclocondensación es dirigido y controlado por la estructura espacial de los precursores y su activación debida a la coordinación al ion metálico central, entonces el proceso que controla la reacción se denomina *efecto cinético de coordinación de plantilla*. Este efecto proporciona macroligandos que no podrían obtenerse en ausencia de un ion metálico. Los datos experimentales conducen a dos tipos de reacciones de efecto cinético de coordinación de plantilla³⁰:

1. Las moléculas son coordinadas y ensambladas alrededor del ion metálico en un solo paso.



2. Las moléculas coordinadas reaccionan con una molécula externa la cual enlaza la sección final de una de las ya coordinadas.



Por el contrario, si el ion metálico secuestra uno de los componentes de una mezcla en equilibrio (precursores y otras especies moleculares presentes) y como consecuencia favorece la posición del equilibrio hacia la formación del producto deseado en la forma de su complejo metálico, se dice que el ion metálico opera bajo un *efecto termodinámico de coordinación de plantilla*²⁹.

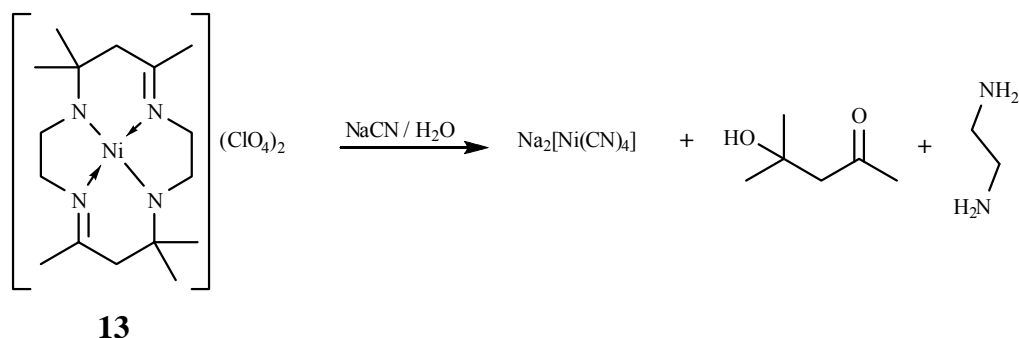
Este efecto difiere del cinético en el hecho de que pueden obtenerse los productos deseados en ausencia del ion metálico. Ambos tipos de efectos son manifestaciones químicas de organización molecular por medio de coordinación al centro de plantilla³¹.

Como ya ha sido mencionado, en la mayoría de las síntesis para la obtención de macrociclos vía plantilla se genera el complejo del ion metálico utilizado como matriz, el cual no siempre resulta ser el de interés para el estudio planteado. Los métodos más utilizados para lograr la remoción del ion metálico de la cavidad del macrociclo se mencionan en la siguiente sección

1.4 Métodos para la Obtención de Macroligandos Libres

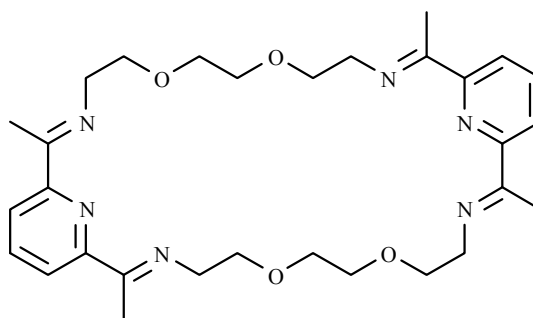
1.4.1 Transmetalación

Se conocen situaciones donde los resultados de la demetalación en la formación de macrociclos en el estado libre son inestables, por ejemplo, la reacción de demetalación del complejo $[\text{Ni}(\mathbf{13})(\text{ClO}_4)_2]$ mediante la adición de una disolución acuosa de NaCN ³² conduce a la descomposición del macrociclo (Esquema 5).



Esquema 5

Esto restringe la posibilidad de obtener complejos de los macrociclos correspondientes con metales no apropiados para actuar como plantilla. Una solución a estos problemas son las reacciones de transmetalación, que consisten en el tratamiento de complejos cinéticamente lábiles con un ion metálico dando lugar a la formación de complejos inertes. Así, es posible sintetizar complejos de Ni(II), Cu(II), Fe(II) Co(II) y Co(III) con el macrociclo inestable, **14**, a través de reacciones de transmetalación de sus correspondientes complejos [Pb(**14**)]X₂ o [Ag(**14**)]X generados empleando iones Pb(II) y Ag(I) como agentes de plantilla respectivamente³³.



14

Existen muchas situaciones donde la demetalación de compuestos de coordinación generados mediante plantilla resulta imposible. Esto se debe a la elevada estabilidad

cinética y termodinámica de estos complejos acorde al principio de máxima correspondencia entre la cavidad y el ion metálico (por sus siglas en inglés *PMCCPI*). Este principio requiere de un número de condiciones³⁴ para cumplirse:

1. Correspondencia entre el tamaño de la cavidad del macrociclo con el radio iónico del metal, el diámetro promedio de la cavidad debe ser igual al diámetro del ion metálico central.
2. Ciertas características electro-donadores de los átomos de la cavidad interactuando con el ion metálico central con la correspondiente formación de un enlace donador-aceptor, por ejemplo, la presencia de pares de electrones en los orbitales de alta energía (usualmente HOMO) del ligando sobrelapando los orbitales *d* del ion metálico central.
3. Para iones con orbitales *d* parcialmente llenos, los niveles de energía LUMO del ligando capaces de interacciones π -aceptor.
4. Las características electrónicas de átomos y grupos donadores duros (carga efectiva, momento bipolar, polarizabilidad) deberán asegurar el máximo valor de energía de interacción con iones metálicos alcalino, alcalinotérreos, lantánidos y actínidos.
5. La correspondencia del número de átomos donadores dentro de la cavidad y el número óptimo de coordinación del ion metálico central.

6. El arreglo espacial de los sitios de enlace en el macroligando dentro de la cavidad deberá empatar con el poliedro de coordinación para el catión en cuestión.
7. Que la flexibilidad o rigidez conformacional del macrociclo permita al átomo donador satisfacer la demanda estereoquímica del ion metálico con la mínima energía de deformación.

1.4.2 Demetalación Reductiva

Como fue mencionado con anterioridad muchos de los macrociclos bases de Schiff son inestables en ausencia de iones metálicos coordinados. Sin embargo, para estos sistemas, es posible llevar a cabo procesos de hidrogenación de los grupos imino coordinados dando lugar a la salida del ion metálico y la formación de aminas secundarias ofreciendo mayor estabilidad hacia reacciones de degradación por hidrólisis.

El doble enlace C=N en las base de Schiff es susceptible a reacciones de reducción aplicando agentes como hidruros metálicos^{35,36}. Las reducciones de este tipo probablemente son las más eficientes y convenientes para la conversión de los grupos imino a amino. El hidruro de litio y aluminio (LiAlH₄) en THF a temperatura ambiente suavemente reduce las bases de Schiff a aminas secundarias con rendimientos superiores al 90%. El borohidruro de sodio (NaBH₄) es igualmente efectivo como agente reductor y es preferido que el LiAlH₄ porque es inerte en una variedad de disolventes, además de ser más específico en su acción sobre otros sustituyentes como pueden ser grupos nitro o cloro que fácilmente pueden reducirse en presencia de LiAlH₄.

Otro tipo de demetalación reductiva puede llevarse a cabo empleando especies en estado elemental como agentes reductores, por ejemplo, entre los complejos de la primera serie de metales de transición más empleados como agentes de plantilla, los macrociclos de Cu(II) son los más estables, dado que la energía de los orbitales d decrece a lo largo de la serie d^5 , d^6 , d^7 , d^8 y d^9 ^{37,38}. Así, el tratamiento de los complejos de Cu(II) con zinc metálico o amalgamas de zinc hace posible el desplazamiento del ion Cu(II) por Zn(II).

Otros métodos utilizados para llevar a cabo la demetalación consisten en:

1. Adición de ácido en exceso lo cual conduce a la demetalación de los complejos macrocíclicos que contienen grupos amino. Para el caso de los sistemas químicamente lábiles, el ácido protona la amina disociando su enlace con el ion metálico.
2. La demetalación puede inducirse por la adición de ligandos que compitan fuertemente por el ion metálico en el macrociclo, por ejemplo, iones cianuro, EDTA, entre otros. En algunos casos el uso de iones sulfuro o hidróxido permite la separación del ion metálico de la cavidad del macrociclo por formación de un precipitado dejando el macrociclo libre en el medio de reacción.
3. En casos especiales, cuando el ion de plantilla se encuentra débilmente coordinado, la demetalación puede ser inducida simplemente por disolución del complejo en un disolvente coordinante en el cual el macrociclo libre posea baja solubilidad³⁹⁻⁴¹.

Las bases de Schiff presentan importantes ventajas tales como:

- a) Pueden obtenerse por condensación simple entre precursores aldehído o cetona y aminas primarias. Condensaciones múltiples para generar en un solo paso, ligandos o complejos planares o tridimensionales.
- b) Generalmente pueden contener grupos donadores adicionales (O, S, P, etc.) lo que los hace muy buenos candidatos para el complejamiento de iones metálicos y semejar sistemas biológicos.
- c) Alternativamente, pueden obtenerse por medio de la técnica de plantilla proporcionando el complejo deseado. Además, estos complejos pueden sufrir reacciones de demetalación cuando reaccionan con una sal metálica diferente. Las reacciones por plantilla y transmetalación frecuentemente originan el complejo deseado con altos rendimientos y grado de pureza.
- d) Pueden ser funcionalizados mediante la inserción apropiada de grupos en las cadenas alifáticas y/o aromáticas de los precursores aldehído, cetona y/o amina.
- e) Pueden fácilmente ser sometidos a reacciones de demetalación reductiva generando un derivado poliamino o polioxaamino más flexible y menos sensible a la hidrólisis. Los derivados reducidos contienen el grupo funcional NH el cual puede ser posteriormente funcionalizado favoreciendo, entre otras propiedades, la selectividad.
- f) Pueden formar vínculos con soportes (*e.g.* SiO₂) permitiendo la modificación de catalizadores.

1.5 Complejos de Metales Lantánidos y de Transición

1.5.1 Iones de Transición

El bloque *d* de los metales de transición está conformado por los elementos asociados con el llenado de los cinco orbitales *d*. Representan al grupo de metales clásicos de la química de coordinación y sobre los cuales se han realizado enfoques más significativos. En particular, los elementos más ligeros y abundantes o accesibles de la primera serie (Sc-Zn) son el centro de atención.

La capacidad de los complejos metálicos del bloque *d* para participar en reacciones de oxidación y reducción involucrando uno o varios electrones es una característica clave de su química. Debido a que muchos elementos de transición pueden existir en varios estados de oxidación, ofrecen diferentes propiedades químicas, así, un mismo elemento en diferente estado de oxidación, requiere ser considerado por separado.

Los elementos ligeros del bloque *d* tienen una preferencia hacia la coordinación de grupos donadores O, N, haluros, mientras que los elementos más pesados se inclinan hacia la coordinación de los ligandos con elementos más pesados del bloque *p* como S y P.

Sus propiedades espectroscópicas y magnéticas han sido estudiadas a detalle por largo tiempo. En comparación, poco se sabe de la química de los elementos del bloque *f*, en particular, los elementos lantánidos.

1.5.2 Iones Lantánidos

La serie de metales denominados tierras raras o serie de los lantánidos se encuentra conformada desde lantano a lutecio ($Z=57-71$) incluyendo itrio ($Z=39$), existe un amplia variedad de publicaciones acerca de la química de estos elementos. Los cuales se encuentran agrupados en dos clases, ligeros, conformados por los elementos desde La–Gd y el grupo de los pesados conformado por el resto de los elementos del bloque.

La configuración electrónica general de los iones lantánidos trivalentes Ln^{3+} es $[\text{Pd}]4f^n 5s^2 5p^6 5d^0$ ($n=1-14$), de lo anterior se puede concluir que los electrones en la capa $4f$ se encuentran apantallados por los $5s^2 5p^6$ lo cual provoca una reducción del radio iónico a través de la serie, conocida como contracción lantánida⁴². Esta contracción es apreciablemente más grande que la correspondiente a los iones de transición.

La contracción es el resultado de un apantallamiento imperfecto de uno de los electrones $4f$ sobre otros⁴³. Así conforme la carga nuclear se incrementa, este apantallamiento causa que cada electrón $4f$ experimente una atracción electrostática por el núcleo. La reducción en el tamaño es mejor vista al comparar el radio iónico desde La^{3+} a Lu^{3+} (1.03–0.86 Å) (Figura 3).

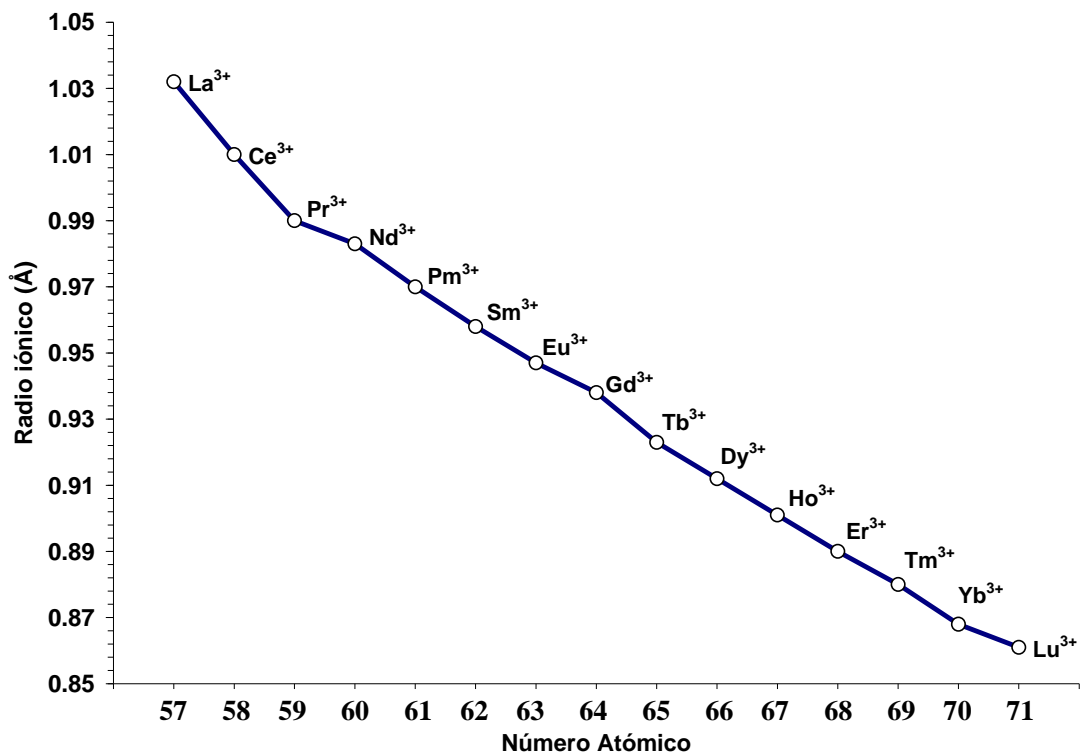


Figura 3. Variaciones del Radio Iónico a Través de la Serie de los Iones Lantánidos Trivalentes.

1.5.2.1 Química de Coordinación de los Iones Lantánidos.

La química de coordinación de los lantánidos se ha expandido rápidamente en las últimas décadas. La mayoría de los complejos bajo estudio derivan de ligandos aniónicos o neutros conteniendo átomos donadores electronegativos como el oxígeno.

La química de coordinación de los iones lantánidos ha encontrado aplicación en la separación selectiva de los miembros de la serie a través de cristalizaciones fraccionadas y precipitaciones.

Los iones lantánidos trivalentes se comportan como ácidos duros de Pearson, baja polarizabilidad y elevado número de oxidación. Dado que los ácidos duros interactúan

fuertemente con bases duras, los iones lantánidos preferentemente forman complejos muy estables con ligandos que contienen átomos donadores como oxígeno o nitrógeno.

Dado el apantallamiento de los electrones $4f$ por el octeto $5s^25p^6$, es imposible que existan interacciones fuertes de carácter covalente metal-ligando en los complejos con los lantánidos. Así, los enlaces metal-ligando en los complejos de los lantánidos son substancialmente de naturaleza electrostática, lo anterior corroborado por datos de propiedades magnéticas, espectrales y cinéticas⁴⁴.

Las diferencias entre los iones metálicos de transición $3d$ y los lantánidos se muestran en la Tabla I. La formación de complejos con los iones de transición es acompañada por un cambio de color de la disolución. Muchos de los complejos de los iones lantánidos presentan el mismo color que la sal del metal, debido a que el color del ion lantánido se debe a los electrones f , lo que sugiere que no existe formación de enlaces covalentes entre los ligandos y orbitales f del ion Ln(III) .

Se observa que, debido al descenso del tamaño catiónico a lo largo de la serie, el número de coordinación decrece para los complejos de un mismo ligando.

La tendencia a exhibir números de coordinación altos distingue a los iones lantánidos de los del bloque d . Los números de coordinación de los iones lantánidos usualmente se encuentran entre 6 y 12. Esta variación en el número de coordinación puede ser atribuida a factores estéricos y fuerzas electrostáticas de atracción y repulsión, más que orientaciones direccionales de los enlaces por los orbitales $4f$ de los iones metálicos. Es de esperarse que los iones lantánidos grandes tiendan a acomodar más de seis átomos donadores en su esfera de coordinación.

TABLA I

Comparación de Características de Iones Metálicos de Transición y Lantánidos.

| | Ion lantánido | Ion de la 1era serie de metales de transición |
|--|--|--|
| Orbitales metálicos | $4f$ | $3d$ |
| Radio iónico | 1.06-0.85 Å | 0.75–0.60 Å |
| Números de coordinación más comunes | 6, 7, 8, 9 y 10 | 4 y 6 |
| Poliedros de coordinación típicos | Prisma trigonal, antiprisma cuadrado, dodecaedro | Cuadrado plano, tetragonal, octaédrico |
| Enlaces | Interacciones débiles entre el orbital metal-ligando | Interacciones fuertes entre el orbital metal-ligando |
| Dirección de enlace | Baja preferencia de enlaces direccionados | Alta preferencia de enlaces direccionados |

Debido a la contracción lantánida a lo largo de la serie, las interacciones ligando-ligando se vuelven más importantes para los complejos de los iones metálicos pesados (Gd-Lu). La estereoquímica de los complejos con iones lantánidos es también afectada por la presencia de aniones coordinantes. Los aniones como NO_3^- , Cl^- , Br^- , SCN^- y SO_4^{2-} compiten con el ligando por los sitios de coordinación del ion metálico. Los aniones ClO_4^- , I^- , BPh_4^- generalmente no son buenos agentes coordinantes, así se obtiene un complejo metálico donde se presenta la mayor cantidad de ligandos unidos al ion metálico.

Los poliedros ideales que describen los elevados números de coordinación para los complejos de los lantánidos son presentados en la Tabla II.

TABLA II

Números de Coordinación y Geometría de Poliedros más Comunes en Química de los Metales Lantánidos.

| Número de coordinación | Poliedro |
|-------------------------------|---|
| 6 | Octaédrico (O_h) Prisma Trigonal (D_{3h}) |
| 7 | Bipirámide pentagonal (D_{5h}) Prisma trigonal monocapa (C_{2v}) Octaedro monocapa (C_{3v}) |
| 8 | Dodecaedro de caras triangulares (D_{2d}) Antiprisma cuadrado (D_{4d}) |
| 9 | Prisma trigonal tricapa (D_{3h}) Antiprisma cuadrado monocapa (C_{2v}) |
| 10 | Antiprisma cuadrado bicapa (D_{4d}) Dodecaedro bicapa (C_{2v}) |
| 11 | Prisma trigonal pentacapa (D_{3h}) Decahexaedro (C_s) |
| 12 | Icosaedro (I_h) |

1.5.2.2 Propiedades Luminiscentes de los Iones Lantánidos.

La amplia variedad de transiciones en el ultravioleta e infrarrojo lejano que presentan los iones lantánidos fue descubierta por Dieke⁴⁵. En la Figura 4 se muestra un ejemplo de los estados energéticos observados para vidrios compuestos de los fluoruros de los lantánidos⁴⁶. Las estructuras electrónicas observadas resultan de acoplamiento espín-orbital y efectos del campo cristalino del estado energético del lantánido. Una

explicación más detallada de la complejidad de las transiciones $4f-4f$ puede encontrarse en el trabajo sobre química de lantánidos de Gschneider y Eyring⁴⁷.

La naturaleza prohibida de las interacciones $f-f$ hace que la excitación directa sea difícil. Los coeficientes de extinción molares de dichas transiciones $f-f$ son típicamente del orden de $1-10 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ comparada con las transiciones $d-d$ ($10^3 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) de los iones de transición.

1.5.2.2.1 Efecto Antena. Como se mencionó arriba, la excitación y subsiguiente emisión de luz por los iones Ln(III) no es fácil debido a sus bajos coeficientes de extinción molar.

Weissman en 1942 descubrió que los complejos de Eu^{3+} con ligandos orgánicos, al ser irradiados a la longitud de onda de la transición $\pi-\pi^*$ del ligando, producía una sensibilización de las transiciones $4f-4f$ de emisión del ion Eu^{3+} ⁴⁸. Dado que el Eu(III) por sí solo presenta absorciones bajas en disolución, se propuso que el ligando orgánico contribuyó al incremento de luminiscencia del ion Eu(III). Estudios posteriores realizados por Weissman del rol que juegan los ligandos orgánicos llevó al conocimiento de que el ion Eu(III) apaga la fluorescencia natural del ligando orgánico⁴⁹.

El estudio de Weissman apuntaba a un proceso de transferencia de energía desde el ligando coordinado a un estado excitado del ion Eu(III). Estos estudios iniciales de luminiscencia de los complejos de Eu(III) dieron pie al campo denominado sensibilización de la luminiscencia de iones lantánidos.

El mecanismo de sensibilización, comúnmente llamado efecto antena, es mejor explicado por el diagrama de Jablønki (Figura 5).

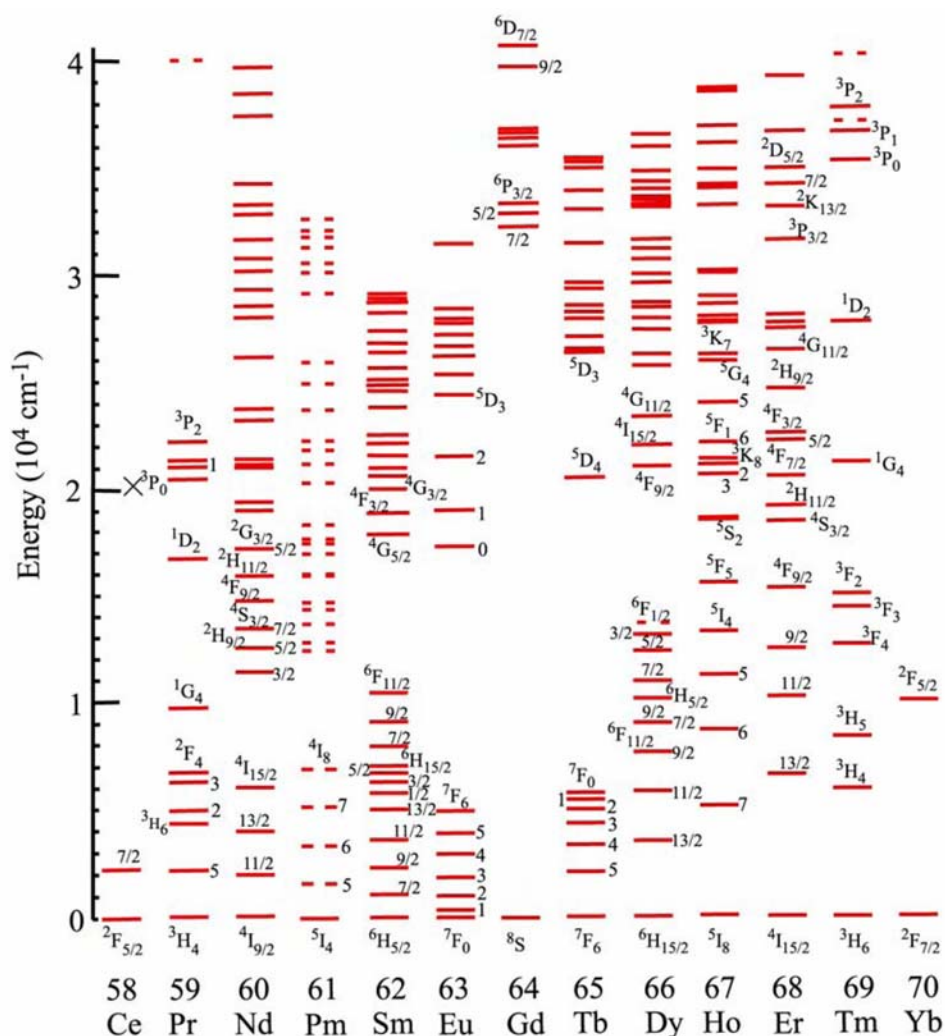


Figura 4. Niveles Electrónicos de Energía de Iones Lantánidos Trivalentes⁴⁵.

El mecanismo de la luminiscencia de un complejo de un ion lantánido es el siguiente:
En el ligando, un electrón es promovido desde su estado fundamental (S_0) a un estado singlete excitado (S_1) después de absorber un cuanto de energía (por ejemplo, de luz ultravioleta). Este electrón cae al estado excitado singlete más bajo, desde donde puede volver al estado fundamental directamente (emisión de fluorescencia del ligando) o

seguir un camino no-radiante a un estado triplete (T_1) del ligando. Desde allí podrá, o bien volver al estado fundamental (fosforescencia) o alternativamente someterse a un cruzamiento entre sistemas de naturaleza no-radiante, esta vez cercano a un estado excitado del ion Ln(III), de donde puede volver al estado fundamental, ya sea por medio de la emisión no-radiante o involucrando las transiciones $f-f$ del ion Ln(III) originando el fenómeno de fluorescencia característica del ion metálico.

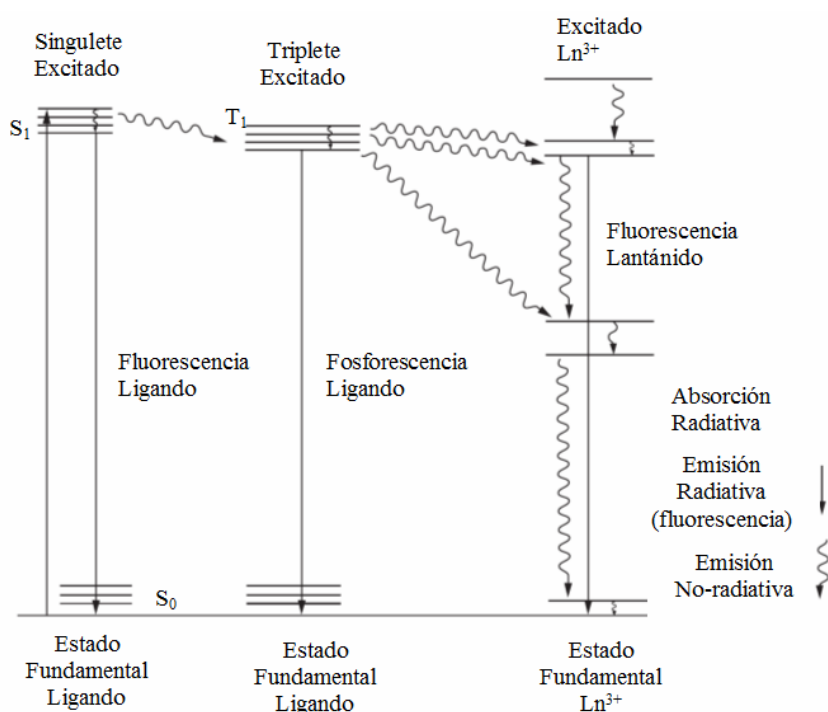


Figura 5. Representación del Diagrama Jablonski⁵⁰.

La transferencia de energía entre el ligando y el ion metálico en el estado excitado puede tomar lugar a través de dos mecanismos:

Transferencia de energía de Förster⁵¹ este mecanismo involucra el acoplamiento de los momentos dipolares entre el ligando y el ion Ln(III) en el estado excitado. También

conocido como mecanismo de intercambio dipolo-dipolo, este proceso requiere suficiente solapamiento entre los espectros de emisión del donador y de absorción del aceptor, siendo inversamente proporcional a la sexta potencia de la distancia entre donador-aceptor r_{DA}^6 .

Transferencia de energía de Dexter⁵² este proceso involucra la transferencia de carga entre el ligando y el ion Ln(III) y por lo tanto requiere una importante superposición de los orbitales del metal y del ligando. El mecanismo de Dexter es menos probable en el caso de los iones Ln(III) debido a que los orbitales *f* no se encuentran disponibles para cualquier tipo de superposición metal-ligando⁵³. En general, es aceptado que el mecanismo de Förster es el más favorable para llevar a cabo la sensibilización de iones lantánidos hacia los procesos de luminiscencia.

Algunos iones Ln(III) poseen estados energéticos excitados ligeramente menores a los estados triplete de los ligandos típicos exhibiendo fuertes señales de fluorescencia, entre los más notables están Eu^{3+} y Tb^{3+} y en menor medida los iones Sm^{3+} y Dy^{3+} . Entre los iones lantánidos, La^{3+} y Lu^{3+} no tienen estados excitados f_n ; Gd^{3+} tiene todos sus estados excitados por encima del estado excitado triplete de la mayoría de los ligandos, mientras que el resto de los iones poseen un gran número de estados excitados que promueven la pérdida de energía por la ruta no-radiativa. Tb^{3+} y Eu^{3+} son los dos iones más útiles para estudios fundamentales así como para aplicaciones. Ellos fluorescen con colores verde y rojo, respectivamente. Para Tb^{3+} el principal responsable de las emisiones es la transición $^5D_4 \rightarrow ^7F_J$ ($J = 6-0$) (Tabla III) con $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ los más fuertes, mientras que para Eu^{3+} , las transiciones son desde el estado excitado $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ ($J = 4-0$) (Tabla IV).

TABLA IIITransiciones Características de Luminiscentes ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_J$ para el ion Tb^{3+} .

| J | Región (nm) | Intensidad | Comentarios |
|----------|------------------------|-------------------|----------------------|
| 6 | 480-505 | Media a fuerte | Sensible al ambiente |
| 5 | 535-555 | Fuerte | |
| 4 | 580-600 | Media a fuerte | Sensible al ambiente |
| 3 | 615-625 | Media | |
| 2 | 640-655 | Débil | Sensible al ambiente |

TABLA IVTransiciones Características de Luminiscentes ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ para el ion Eu^{3+} .

| J | Característica principal | Región (nm) | Intensidad | Comentarios |
|----------|-------------------------------------|------------------------|--------------------------|---|
| 0 | DE | 577-581 | Muy débil | Ausente en sistemas con elevada simetría (prohibida) |
| 1 | DM | 585-600 | Fuerte | La intensidad es independiente del ambiente que rodea al ion metálico |
| 2 | ED | 610-625 | Muy débil- muy fuerte | Ausente si el ion metálico se encuentra en un centro de inversión |
| 3 | ED | 640-655 | Muy débil | Prohibida |
| 4 | ED | 680-710 | Media a fuerte | Sensible al ambiente |

DE = Dipolo eléctrico
DM = Dipolo magnético

Una ventaja de los lantánidos sobre los metales de transición es que sus mecanismos de excitación y emisión son independientes uno del otro. Solo con el uso de un láser pueden excitarse eficientemente a los lantánidos de manera directa debido a sus bajos coeficientes de extinción. Sin embargo, mediante el uso de ligandos que pueden ser excitados fácilmente a través de medios menos energéticos, los iones lantánidos pueden ser fácilmente excitados. Dada la independencia de los mecanismos de emisión y excitación pueden emplearse diferentes ligandos sin afectar la emisión de los lantánidos.

1.5.2.2.2 Extinción No-Radiativa. Existen varios caminos que conducen a la emisión de la energía absorbida por el ligando en forma de calor o vibraciones lo que impide observar el fenómeno de luminiscencia. Uno de estos caminos de desactivación no-radiativa del tipo vibracional tiene lugar debido al acoplamiento dipolo-dipolo de osciladores con elevada energía, como O-H o N-H y en menor medida C-H, provocando la extinción (en inglés, *quenching*) de la luminiscencia del ion metálico central. Cuando estos osciladores son reemplazados por sus contrapartes deuteradas (O-D, N-D o C-D, el número de niveles vibracionales requeridos para alcanzar el estado fundamental es incrementado y como resultado el proceso de extinción de estos osciladores es inefectivo^{54,55}. En la Figura 6 se muestra el proceso de desactivación para un complejo de Eu(III) a través de relajación vibracional por moléculas que contiene el grupo O-H.

Richardson *et al.*⁵⁶ observaron en complejos de europio en estado sólido que las moléculas de agua en la segunda esfera de coordinación contribuyen de manera poco efectiva a los procesos de desactivación por relajación vibracional. Por regla general se ha encontrado que la remoción de moléculas de agua de la esfera de coordinación en

complejos de Tb(III) y Eu(III) con ligandos orgánicos incrementa los tiempos de vida media e intensidad de las señales luminiscentes.

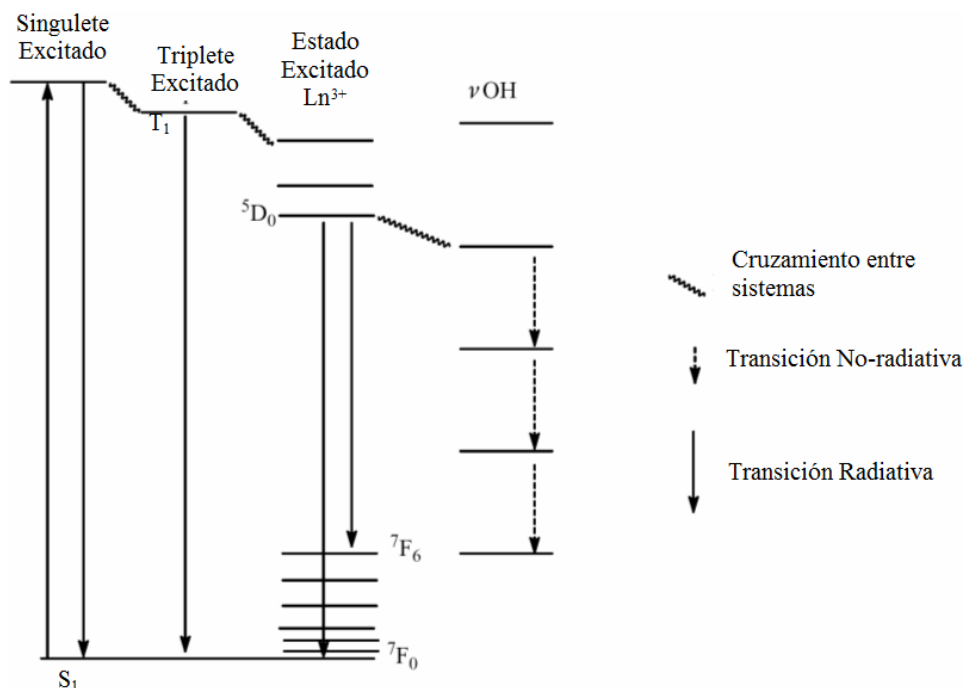


Figura 6. Desactivación del Proceso de Luminiscencia de un Complejo de Eu(III) a Través de Transiciones Vibracionales de grupos O-H⁵⁰.

1.5.2.2.3 Antenas Ideales. Con tantas limitaciones que dicta la eficiencia de la luminiscencia de los lantánidos, uno de los factores principales que puede ser controlado y puede causar una diferencia significativa, es el diseño de ligandos adecuados o antenas. Algunas cuestiones importantes a tener en cuenta son discutidas a continuación:

- Es esencial que los ligandos coordinados, que son la principal fuente de energía de excitación en la sensibilización de los iones lantánidos, posean un elevado coeficiente de extinción molar (ϵ).

- b) Debido al mecanismo de transferencia de energía de Förster, se requiere que los ligandos estén suficientemente cerca del centro metálico para lograr una eficiente transferencia de energía. Para este fin, los ligandos con fuertes grupos de coordinación, tal como donadores O- o N-, son utilizados para enlazarse al ion metálico central para formar complejos termodinámicamente estables y cinéticamente inertes.
- c) Los iones Ln(III) poseen radios iónicos muy grandes, lo que conduce a la posibilidad de grandes números de coordinación⁵⁰. Como resultado, son necesarios ligandos polidentados para satisfacer por completo el entorno de coordinación del ion metálico y evitar la coordinación de cualquier grupo O-H o N-H del disolvente.
- d) Latva *et al.*⁵⁷ han sugerido, basados en experimentos sobre complejos de Eu(III) de numerosos ligandos polidentados, que el rendimiento cuántico del centro metálico depende de la eficiencia de intercambio de energía por el cruzamiento de sistemas (*intersystem crossing*).
- e) Por último, en una nota similar a la (d), fue sugerido que la diferencia ideal de energía entre el estado excitado de Eu(III) T_1 y 5D_0 debe estar entre $2,500 - 3,500 \text{ cm}^{-1}$, mientras que para el Tb(III) en el estado excitado 5D_4 , la diferencia la energía debe estar alrededor de $2,500 - 4,000 \text{ cm}^{-1}$ ^{58,59}.

1.6 Aplicaciones

Una aplicación interesante de las bases de Schiff es como eficaz inhibidor de corrosión en la protección de superficies de Al, Cu y aceros inoxidable^s,⁶⁰⁻⁶⁵ dicha cualidad ha sido fundamentada sobre la base de la capacidad de estos materiales para formar espontáneamente una monocapa en la superficie a ser protegida. Muchas marcas comerciales incluyen en sus productos compuestos que contienen grupos aldehído y aminas primarias, se presume que debido a la formación del grupo imino ($-C=N$) estos materiales funcionan más eficazmente en muchos de los casos⁶⁶.

Un gran número de diferentes ligandos base de Schiff han sido empleados como acarreadores de especies catiónicas en sensores potenciométricos, demostrado una excelente selectividad, sensibilidad y estabilidad hacia los iones metálicos, tales como Ag(I),⁶⁷ Al(III),⁶⁸ Co(II),⁶⁹ Cu(II),^{70,71} Gd(III),⁷² Hg (II),⁷³ y Zn (II)⁷⁴.

Los compuestos macrocíclicos han atraído el interés debido a sus roles en el entendimiento de los procesos moleculares que ocurren en bioquímica, ciencia de los materiales, catálisis, fenómenos de encapsulamiento, activación, transporte y separación, hidrometalurgia, etc.⁷⁵⁻⁷⁹.

Muchos ligandos han sido diseñados para imitar las funciones de los acarreadores naturales en reconocimiento y transporte específico de iones metálicos, aniones y moléculas neutras, y en el entendimiento y reproducción de la actividad catalítica de metaloenzimas y proteínas.

Además exhiben propiedades magnéticas⁸⁰ y actividad catalítica⁷⁹ inusuales. Algunos complejos poseen propiedades ópticas no-lineales⁸¹ mientras que algunos macrociclos

pueden formar cristales líquidos⁸². Un cierto número de ligandos y complejos azometinos poseen una elevada actividad biológica como antineoplásica⁸³ y antivirales⁸⁴.

Capítulo 2

2 ANTECEDENTES

Existe una amplia variedad de compuestos macrocíclicos y macrobíclicos que pueden obtenerse a partir de condensaciones de Schiff. Para lo cual pueden ser empleados materiales precursores constituidos por diferentes grupos funcionales tales como, O, OH, NH, NH₂, S, SH, SeH. Estos heteroátomos pueden actuar como bases de Pearson duras, intermedias o blandas confiriéndole al macroligando cierta selectividad hacia la coordinación de un grupo específico de iones metálicos.

Los macroligandos poliaza y polioxaaza han sido ampliamente estudiados dada su habilidad para la incorporación de iones metálicos de transición y lantánidos. Los macroligandos base de Schiff pueden someterse a procesos de reducción selectiva de los grupos imino generando grupos amino, sobre éstos últimos existe la posibilidad de llevar a cabo reacciones de funcionalización expandiendo su estructura. La funcionalización puede presentar dos posibilidades según sea el interés: 1) incorporar más sitios de coordinación y 2) incrementar su selectividad hacia la coordinación debido a los efectos estéricos provocados por la inserción de grupos funcionales voluminosos.

Una gran cantidad de publicaciones relacionadas con la síntesis y formación de complejos de Schiff con ligandos acíclicos, macrocíclicos y macrobíclicos puede

encontrarse actualmente en literatura. Dentro de las reacciones de condensación pueden presentarse diversas combinaciones entre los precursores amínicos y carbonílicos:

1. *Condensación entre aminas alifáticas y aldehídos aromáticos*
2. *Condensación entre aminas aromáticas y aldehídos aromáticos*
3. *Condensación entre aminas alifáticas y cetonas*
4. *Condensación entre aminas aromáticas y cetonas*

Respecto a la última, se sabe que la interacción entre aminas aromáticas y cetonas representa la combinación de menor actividad debido al menor carácter nucleofílico del par de electrones en la amina dada su conjugación con los orbitales π del anillo aromático, no obstante, con un buen ajuste de las condiciones del medio de reacción puede lograrse una condensación exitosa.

A continuación son citados algunos trabajos que tratan de la síntesis de macroligandos, sus complejos y aplicaciones, relevantes para la presente investigación:

En literatura se encuentra reportada la exitosa formación de macrociclos poliaza empleando como matrices (plantillas) iones metálicos de transición, específicamente del período *3d*. Según la clasificación de Pearson, los iones metálicos de transición están catalogados como ácidos intermedio-suaves. Estos iones presentan una elevada preferencia hacia la coordinación de bases de Pearson de igual carácter (intermedio-suave), ejemplo de las cuales podemos mencionar los heteroátomos nitrógeno, azufre entre otros. Dicha preferencia contribuye a la orientación de los precursores en la posición adecuada para la formación del producto deseado (macrociclo).

2.1 Macroligandos y Complejos Poliaza

2.1.1 Macroligandos Acíclicos

Taylor *et al.*⁸⁵ en 2004 sintetizaron el macroligando *N,N'*-bis(2-aminobencil)propano-1,3-diamina (**L**³). Primeramente obtuvieron el 2-aminobenzaldehído por el método de Smith *et al.*⁸⁶ para posteriormente combinarlo con 1,3-diaminopropano en medio etanólico y a reflujo durante una hora, generando *N,N'*-bis(2-aminobencilideno)propano-1,3-diamina (**L**⁴). Finalmente, la reducción selectiva con NaBH₄ de los grupos imino en **L**⁴ condujo a la obtención de **L**³. Bajo el mismo procedimiento también sintetizaron el macroligando *N,N'*-bis(2-aminobencil)etano-1,2-diamina (**L**¹). Posteriormente llevaron a cabo la síntesis de complejos de Ni(II) con **L**¹ y **L**³ logrando resolver sus estructuras cristalinas, ambos compuestos presentaron geometría octaédrica. En el 2006⁸⁷ estos mismos investigadores sintetizaron complejos de Cu(II) con **L**¹ y **L**³ con macroligandos del tipo polioxaaza y politioaza; la formación de todos los complejos fue llevada a cabo empleando elevadas temperaturas de reacción. Un estudio interesante que realizaron los autores fue encontrar la correlación entre la geometría de coordinación del ion metálico y los potenciales redox del par Cu(II)/Cu(I) como una posible aplicación en sensores, encontraron que el potencial del par Cu(II)/Cu(I) se incrementaba conforme la geometría del ion central cambiaba de cuadrado plano a tetraédrica distorsionada.

Anacona *et al.*⁸⁸ en el 2005 reportaron la síntesis y estudio cristalográfico del cloro complejo de níquel [Ni**L**¹(Cl)₂] con el ligando poliaza *N,N'*-bis(2-aminobencil)etano-1,2-diamina (**L**¹). Encontraron que las interacciones intra- e intermoleculares entre los iones cloruro y los nitrógenos del macroligando daban lugar a la estabilización del

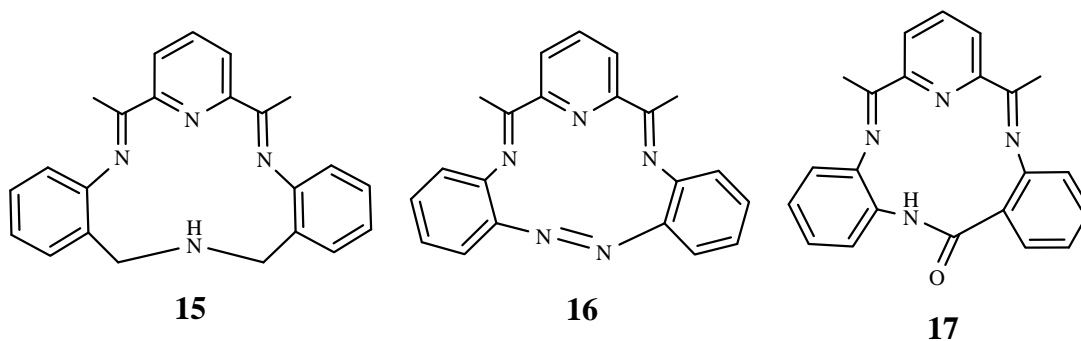
complejo. La geometría para el ion metálico central fue octaédrica ligeramente distorsionada, con los iones Cl^- ocupando las posiciones *trans*.

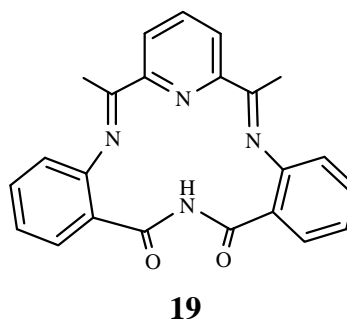
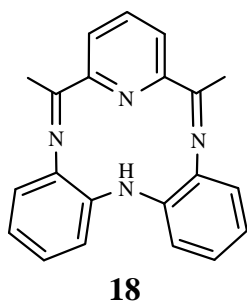
Estos trabajos sirvieron como punto de partida de esta investigación, ya que L^1 , L^2 , L^3 y L^4 fueron utilizados como ligandos precursores con la ventaja de haber propuesto una ruta de síntesis diferente y con la oportunidad de haber obtenido los complejos en condiciones más suaves de reacción.

2.1.2 Macroligandos Cíclicos

2.1.2.1 Vía Plantilla-Iones de Transición.

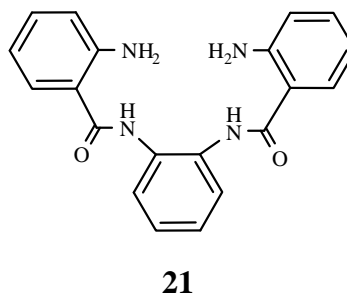
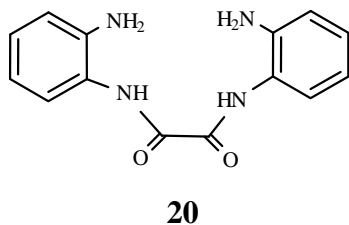
Black D. St. C. *et al.*⁴¹ en 1983 reportaron la síntesis de 5 macrociclos base de Schiff asimétricos [1+1] **15-19** derivados de la condensación entre 2,6-diacetilpiridina (**DAP**) con las correspondientes aminas primarias aromáticas en presencia de iones de metales de transición como agentes de plantilla (Cu(II) , Ni(II) y Co(II)). Las condiciones de reacción utilizadas fueron: atmósfera inerte y reflujo por 12 h en EtOH. Los rendimientos encontrados fueron de 40-70%.





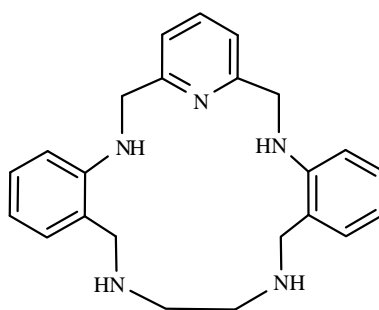
Estos investigadores hicieron intentos por ciclocondensar utilizando el precursor diamínico **20** generando el correspondiente complejo de cobre. Por otra parte, los intentos con el precursor diamínico **21** no generaron ni el complejo ni el macrociclo esperado.

Teniendo en cuenta estos resultados concluyeron que los marcoligandos **20** y **21** no cumplieron con el *principio de complementaridad* (tamaño, forma y número de sitios de unión de la cavidad del macrociclo y el ion metálico).



Nájera *et al.*⁸⁹ en 2003 sintetizaron complejos de Ag(I), Zn(II) y Pb(II) con el N₅-macroligando **22** en su forma reducida. Este último fue obtenido por condensación entre *N,N'*-bis(2-aminobencil)etano-1,2-diamina y 2,6-diformilpiridina en presencia de iones Mn(II) como agente de plantilla, seguida de la reducción selectiva “*in situ*” de los grupos imino. La relación metal:ligando en todos los casos fue 1:1. Mediante la

resolución de las estructuras cristalinas determinaron que la geometría adoptada por los complejos de Ag(I) y Zn(II) fue la de pirámide de base cuadrada con los iones metálicos unidos a los cinco nitrógenos de la estructura macrocíclica, mientras que el complejo de Pb(II) presentó número de coordinación 7 enlazado a los cinco nitrógenos del ciclo y dos oxígenos de nitratos monodentados correspondiendo a la geometría de prisma trigonal triapuntado. En el 2007 Elizondo⁹⁰ sintetizó los complejos de Cu(II) y Ni(II) con **22** encontrando una geometría de coordinación de pirámide de base cuadrada y octaédrica respectivamente.



22

Dadas las diferencias entre los radios iónicos de los iones metálicos [Ag(I), Zn(II), Pb(II), Cu(II) y Ni(II)] y el radio promedio de la cavidad de **22**, el macrociclo resultó ser un excelente agente quelatante de iones metálicos de transición.

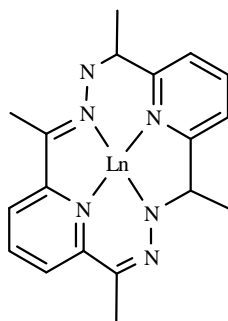
Estos resultados sirvieron como base para la búsqueda de nuevos macrociclos poliaza que presentaran mayor selectividad hacia la coordinación de iones metálicos en función de su radio iónico y preferencias geométricas de coordinación. Una manera de incrementar la selectividad se logra a través de la incorporación de grupos funcionales voluminosos en la periferia del anillo macrocíclico causando un aumento de los efectos estéricos así como una disminución de la flexibilidad.

La justificación del uso de iones metálicos de transición como agentes de plantilla en la obtención de macrociclos poliaza proviene de factores tan importantes como la correspondencia que existe entre el tamaño de cavidad del macrociclo y el radio iónico del metal de transición (*principio de complementaridad*), así como también de sus preferencias geométricas y de coordinación hacia bases de Pearson suaves e intermedias. Prueba de lo anterior tenemos las investigaciones realizadas por Nájera *et al.*⁸⁹ del macrociclo poliaza asimétrico de 17 miembros **22** obtenido por síntesis plantilla con Mn(II) y con el apoyo de los cálculos de mecánica molecular desarrollados por Busch,⁹¹ en los cuales se infiere que el radio promedio de la cavidad de un macrociclo poliaza saturado puede obtenerse aplicando un aporte entre 0.10–0.15 Å por átomo que conforma la cavidad (cantidad de miembros). Podemos estimar que el radio promedio de la cavidad en **22** varía entre 1.7–2.55 Å, intervalo congruente con los valores de las distancias metal-nitrógeno (M-N) derivados del estudio cristalográfico de los complejos endomacrocíclicos de Ag(I)⁸⁹ y Mn(II)⁹⁰ con **22**.

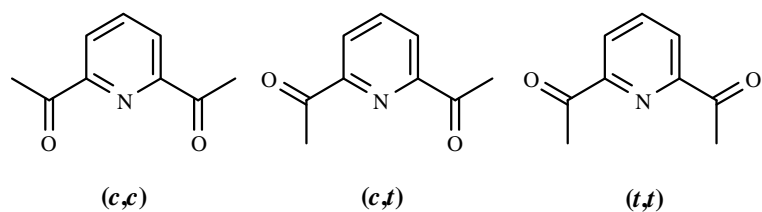
2.1.2.2 Vía Plantilla-Iones Lantánidos. Los iones lantánidos clasificados como ácidos duros presentan una elevada tendencia hacia la coordinación de bases duras, tales como átomos de oxígeno. Dada su elevada estabilidad los iones lantánidos trivalentes Ln³⁺ son los más empleados como agentes de plantilla, sus radios iónicos varían desde La³⁺-Lu³⁺ de 1.06 a 0.85 Å. Son pocos los reportes relacionados al uso de iones lantánidos como plantilla en la síntesis de bases de Schiff derivadas de aminas aromáticas y cetonas. A continuación se describen las investigaciones más representativas para este trabajo:

Radecka-Raryzeck *et al.*⁹² sintetizaron el macrociclo **23** derivado de la condensación entre 2,6-diacetilpiridina (**DAP**) e hidracina en presencia de iones lantánidos, logrando aislar como subproducto complejos de **DAP** con los iones lantánidos empleados como plantilla $[\text{Ln}(\mathbf{DAP})_4](\text{ClO}_4)\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}$), $[\text{Ln}(\mathbf{DAP})_3(\text{H}_2\text{O})](\text{ClO}_4)\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Gd}$) y $[\text{Ln}(\mathbf{DAP})_3](\text{ClO}_4)_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{Tb}, \text{Ho}, \text{Dy}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}, \text{Lu}$). Los investigadores sugirieron que la presencia del nitrógeno de la piridina entre los dos grupos carbonilos probablemente permitió la quelación del metal por parte de dos moléculas de **DAP**, haciendo a los carbonilos más vulnerables hacia el ataque nucleofílico por el par de electrones libre del grupo amino en la hidracina.

Posteriormente Fenton *et al.*⁹³ en 1987 publicaron un estudio sobre los compuestos heterocíclicos dicarbonilos **DAP** y 2,6-diformilpiridina. Empleando ^1H RMN y mediciones de momentos dipolares demostraron que en disolución existen como una mezcla de conforméros [*cis-cis* (*c,c*), *cis, trans* (*c,t*) y *trans, trans* (*t,t*)] siendo (*t,t*) el más dominante para **DAP**.



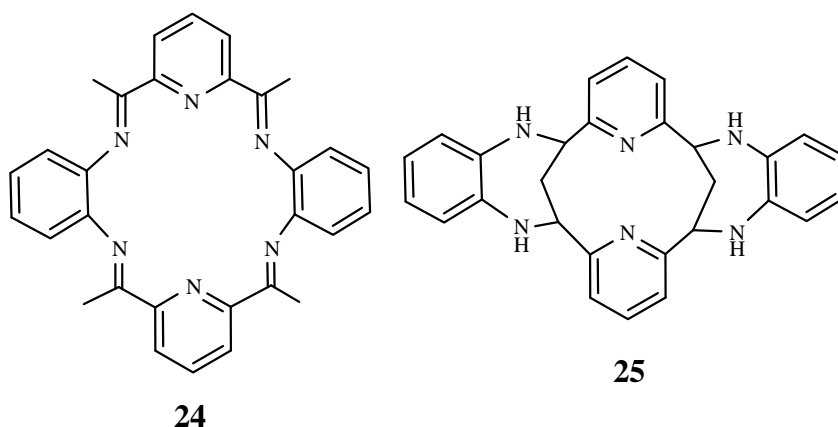
23



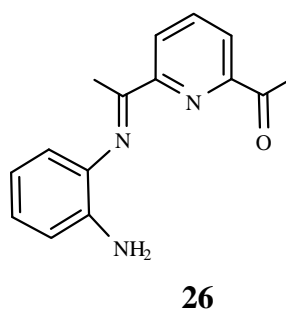
En general, en la formación del macrociclo, los grupos imino ($-\text{C}=\text{N}$) se encuentran en posición *cis* respecto al átomo de nitrógeno de la piridina, lo que indica que la condensación es favorecida si el precursor dicarbonilo presenta el conformero (*c,c*). Fenton sugiere que para lograrlo es necesaria la intervención de un ion metálico que coordine ambos oxígenos orientándolos en la posición correcta para la condensación. Este es el caso de los macrociclos **L**⁵ y **L**⁷ que fueron sintetizados en este trabajo de tesis.

Benetollo *et al.*⁹⁴ en 1989 reportó la síntesis del macrociclo poliaza **24** mediante la condensación entre **DAP** y 1,2-diaminobenceno empleando iones UO_2^{2+} y Ln^{3+} ⁹⁵ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}$ y Nd) como agentes de plantilla. Los rendimientos de los correspondientes complejos fueron bajos, como principal producto obtuvieron el ligando macrotriccíclico **25**. Por otra parte, la síntesis por vía directa generó el ligando polioxaaza **26** con bajo rendimiento.

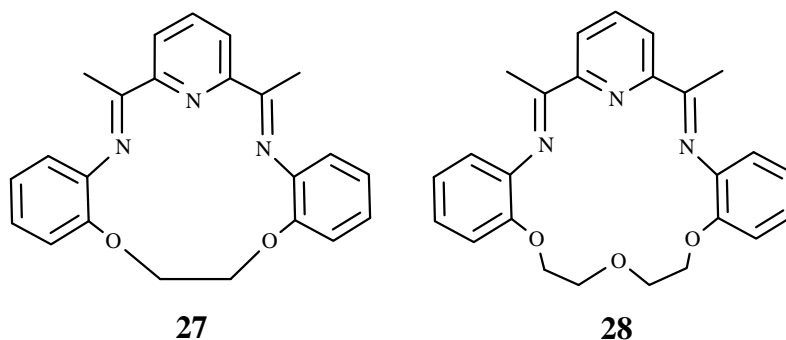
La catálisis ácida condujo a la obtención del macrotriccíclico **25** como producto mayoritario.



Los autores sugieren que la obtención preferente de **25** en las reacciones de condensación asistidas por plantilla y del macrociclo poliaza es debida a inhibiciones de carácter estérico derivadas de la presencia de los grupos metilos en 2,6-diacetilpiridina (**DAP**) con átomos de carbono aromáticos vecinos que impiden la formación del macrociclo **24**⁷⁵.



Bastida *et al.*⁹⁶ en 1996 sintetizaron los macrociclos polioxaaza **27** y **28** derivado de la condensación entre **DAP** y las diaminas 1,2-bis(2-aminofenoxi)etano y 1,5-bis(2-aminofenoxi) respectivamente en presencia de iones lantánidos [Ln(III)] como agentes de plantilla. Los rendimientos se encuentran en el orden de 25-70% en función del ion metálico plantilla. El estudio por infrarrojo de los productos de reacción por vía directa (en ausencia de metal) mostró bandas asignables de aminas primarias y de carbonilos indicando que la condensación no fue exitosa.



Como una justificación al uso de los iones lantánidos como agentes de plantilla esta el hecho de que, aunque el radio iónico de éstos es mayor ($\text{Ce}^{3+}_{\text{N.C.8}} = 1.14 \text{ \AA}$, $\text{Dy}^{3+}_{\text{N.C.8}} = 1.02 \text{ \AA}$) al de los iones metálicos de transición ($\text{Mn}^{2+}_{\text{N.C.6}} = 0.67 \text{ \AA}$ y $\text{Cu}^{2+}_{\text{N.C.6}} = 0.73 \text{ \AA}$), los radios iónicos de los lantánidos presentan tamaños por debajo del rango calculado para el radio promedio de la cavidad de un macrociclo de 17 miembros (1.70-2.55 \AA , método Busch) lo que sugiere que probablemente no existan problemas relacionados con la correspondencia entre el tamaño de la cavidad y el radio iónico del metal.

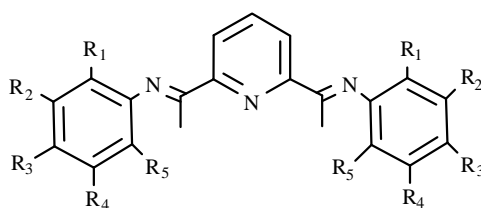
Por otra parte, Goedken *et al.*⁹⁷ reportaron que en la mayoría de los complejos la coordinación del ion metálico con el átomo de nitrógeno del grupo imino ($-\text{C}=\text{N}$) estabiliza los enlaces azometinos. Dadas las preferencias geométricas de coordinación de los iones de transición (N.C. = 4-7) comparadas con las de los iones lantánidos (N.C. = 8-12) puede sugerirse que estos últimos compensen sus requerimientos geométricos mediante la formación de enlaces con ambos grupos imino incrementando su estabilidad.

2.1.2.3 Catálisis Ácida. Los macrociclos derivados de condensaciones de Schiff se obtienen por interacción de precursores que poseen grupos policarbonílicos y poliamínicos (poli = di o tri) mediante diferentes rutas de síntesis: vía directa,

generalmente en condiciones de alta dilución (1×10^{-2} – 1×10^{-3} M), vía plantilla con iones metálicos del bloque *s*, *p*, *d* y *f* en función de varios factores tales como: tamaño de la cavidad del macrociclo, preferencia geométrica del ion metálico, preferencia hacia la coordinación de bases de Pearson duras, suaves o intermedias, entre otras. Por último, mediante reacciones ácido-catalizadas, en donde se emplean tanto ácidos inorgánicos fuertes (*e.g.* HCl,⁹⁸ H₂SO₄,^{99,100} HBr,¹⁰¹ etc.) y orgánicos fuertes y débiles (*e.g.* HOAc,^{102,103} ácido *p*-toluensulfónico, HCOOH, entre otros.) los cuales activan el grupo carbonilo hacia el ataque nucleofílico por parte del par de electrones libre en el átomo de nitrógeno de la amina primaria.

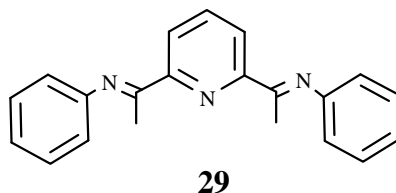
A continuación se mencionan algunas referencias que hacen uso de la catálisis ácida como alternativa para la obtención de macroligandos que fueron de gran importancia para esta investigación.

Cetinkaya *et al.*^{104,105} en 1999 sintetizaron una serie de macroligandos acíclicos mediante la condensación de Schiff, entre **DAP** con 7 aminas aromáticas primarias sustituidas, catalizada por un pequeña cantidad de ácido acético glacial en metanol a reflujo durante 1-24 h en función de la amina empleada. La relación molar fue 1:2.



R₁ = H, t-Bu, Me
 R₂, R₄ y R₅ = H, Me
 R₃ = H, Me, OMe, t-Bu

Mentes *et al.*¹⁰⁶ en el 2001 reportaron la estructura cristalina del macroligando **29**, el cual se obtuvo como subproducto de la reacción de condensación entre **DAP** con anilina en presencia de tetracarbonilo de molibdeno. La reacción se llevó a cabo utilizando un exceso de (8 veces la cantidad estequiométrica) anilina en 2-propanol a ebullición durante 2 h.



Rui-Qing Fan *et al.*¹⁰⁷⁻¹¹¹ en el 2004 sintetizaron los macroligandos poliaza derivados de la condensación entre **DAP** con 3 aminas primarias aromáticas derivadas de la anilina en relación molar 1:2. Las reacciones fueron realizadas en metanol y catalizadas con unas gotas de ácido fórmico. En función de la amina fue necesario calentar a ebullición por períodos entre 8-24 h. En todos los casos fue empleado un 33% de exceso de la amina.

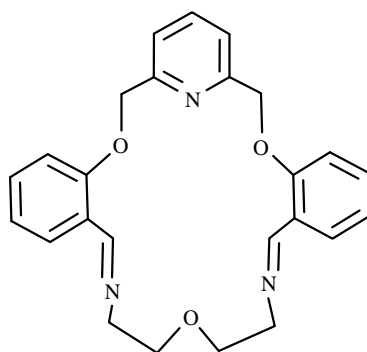
Ionkin *et al.*¹¹² en el 2007 reportaron la síntesis de macroligandos poliaza [1+2] simétricos y asimétricos obtenidos por condensación de Schiff entre 2,6-diacetilpiridina con aminas primarias aromáticas derivadas de la anilina. En la síntesis fue empleado como disolvente tolueno y una cantidad catalítica de ácido *p*-toluensulfónico. La mezcla de reacción permaneció a reflujo durante 2-3 días en atmósfera de N₂. Para favorecer la condensación, el agua producto de la reacción continuamente fue separada del medio empleando una trampa Dean-Stark.

Los autores hacen mención sobre el uso de condiciones de reacción forzadas debido a la basicidad reducida de la amina provocada por el anillo aromático y sus sustituyentes.

2.2 Macroligandos y Complejos Polioxaaza

2.2.1 Macroligando Acíclico

Barbarin *et al.*¹¹³ en 1995 reportaron la síntesis del complejo de Ce(III) con 2,6-bis(2-formilfenoximetil)piridina **L**⁹ como resultado de la hidrólisis del macrociclo **30**. Resolvieron la estructura cristalina del complejo encontrando una relación metal: ligando 1:2. Este hallazgo fue tomado como base por Nájera *et al.*¹¹⁴ que en 1997 continuaron con el estudio de complejamiento de **L**⁹ con iones del grupo de los lantánidos. La presencia de grupos cromóforos en **L**⁹ unidos al centro metálico, así como las propiedades luminiscentes que presentan los iones lantánidos, sirvió de base para sugerir que dichos compuestos son candidatos materiales fotoluminiscentes.



30

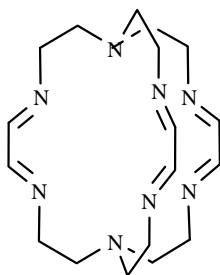
En años recientes el macroligando **L**⁹ ha sido ampliamente utilizado como precursor en la obtención de nuevos compuestos acíclicos¹¹⁵ y macrocíclicos^{84,116} así como de complejos con iones de lantánidos,^{117,118} alcalinotérreos¹¹⁹ y de transición¹²⁰⁻¹²².

2.2.2 Macrociclo tipo Criptando

2.2.2.1 Síntesis vía Directa.

Jazwinski *et al.*¹²³ en 1987 obtuvieron el criptando poliaza derivado de la condensación vía directa entre 4,4'-metilendibenzaldehído y **TREN** en relación molar 3:2. Para lo cual fue añadida una disolución del dicarbonilo (15 min.) en MeCN a una disolución de **TREN** en el mismo disolvente. El compuesto precipita del medio de reacción con un 60% de rendimiento. No especifica la temperatura ni el tiempo total de reacción.

Smith *et al.*¹²⁴ en 1993 obtuvieron el macrobicyclo **31** mediante la condensación de Schiff entre glioxal y **TREN** en relación molar 3:2. La síntesis se llevó a cabo vía directa añadiendo lentamente (5 h) glioxal a una disolución de **TREN** en 2-propanol a temperatura ambiente generando un sólido con un rendimiento del 52%.

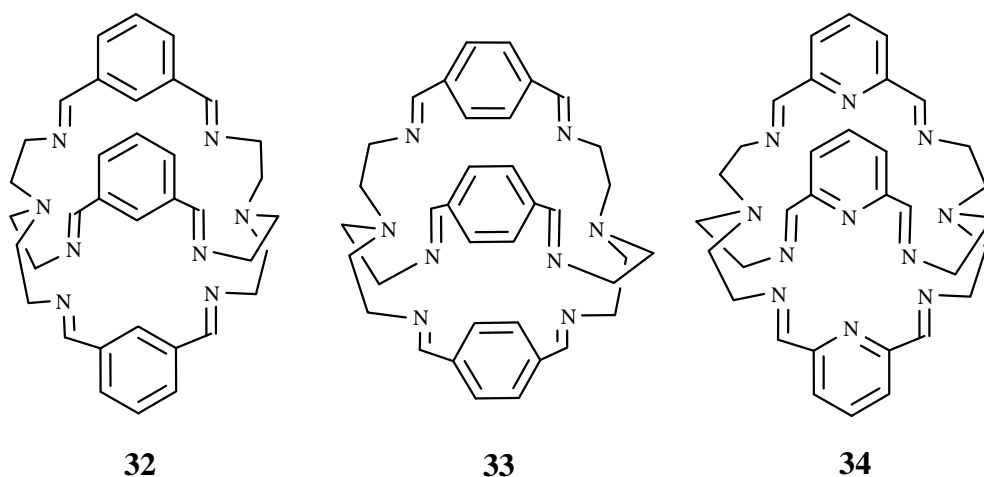


31

Al observar la estructura de este criptando se puede concluir que posee una cavidad relativamente pequeña con la posibilidad de coordinar preferentemente iones metálicos suaves¹²⁵ de relevancia ambiental¹²⁶⁻¹²⁸ y aniones pequeños como el ion fluoruro a pH ligeramente ácido.

Mason *et al.*¹²⁹ en el 2000 obtuvieron mediante síntesis directa (alta dilución) macrobiciclos poliaza tipo criptandos **32**, **33** y **34**. La condensación se llevó a cabo a temperatura ambiente, en atmósfera inerte, añadiendo lentamente (4-6 h) una disolución del precursor dicarbonilo sobre una disolución del precursor tris-(2-aminoetil)amina (**TREN**) disuelto en EtOH o MeCN. La relación molar fue 2:3 **TREN**: dicarbonilo. Obtuvieron rendimientos entre el 71-95 %. Una de las aplicaciones más recientes de este tipo de compuestos esta enfocada al estudio de la identificación de aniones mediante la modificación de electrodos.

El macrobiciclo tipo criptando **L**¹⁰ bajo estudio en este proyecto de tesis, sugiere que la presencia de átomos de oxígeno (polioxaaza), así como de una cavidad de mayor tamaño, puede bajo ciertas condiciones coordinar especies catiónicas y aniónicas.

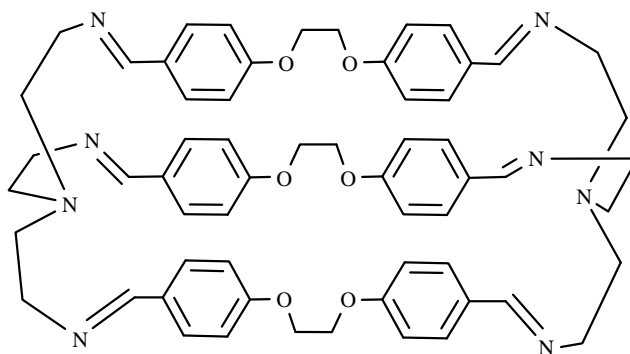


Broker *et al.*¹³⁰ en el 2001 sintetizaron el macrobiciclo poliaza a través de la condensación vía directa entre 3,6-diformilpiridazina y **TREN** en relación 3:2. La reacción se lleva a cabo a temperatura ambiente por un lapso de 12 h. Rendimiento 64%. La exitosa obtención de este macrobiciclo por vía directa refuerza la hipótesis del trabajo de tesis sobre la obtención del macrobiciclo expandido polioxaaza **L**¹⁰.

2.2.2.2 Síntesis vía Plantilla.

Bharadwaj *et al.*¹³¹ en 1992 reportaron la obtención del criptando **31** mediante la condensación en presencia de iones Cs(I) y Rb(I) como agentes de plantilla. La ausencia de grupos rígidos como los aromáticos le confiere una elevada flexibilidad, satisfaciendo las preferencias geométricas de una amplia variedad de iones metálicos lo cual se ve reflejado en una pobre selectividad.

Zhen Ma *et al.*¹³² en 1999 reportaron la obtención del macrobiciclo polioxaaza **35** mediante síntesis directa y por plantilla (La(III), Sm(III), Y(III), Cu(II) y Zn(II)) por condensación entre el dicarbonilo y **TREN** en relación molar 3:2. Por vía directa añadieron lentamente (2 h) **TREN** a una disolución del dicarbonilo en MeCN a temperatura ambiente seguido de 24 h de agitación. Por plantilla la reacción fue sometida a reflujo por 26 h. Después de sus respectivos pasos de demetalación y purificación los rendimientos reportados para el macrobiciclo libre fueron 20% por vía directa y 65-75% por vía plantilla.



35

Kumar *et al.*¹³³ en el 2002 sintetizaron el criptato de lantano derivado de la condensación por plantilla entre 1-hexadecil-3,5-(1H-pirazol)-dicarbaldehído, **TREN** y

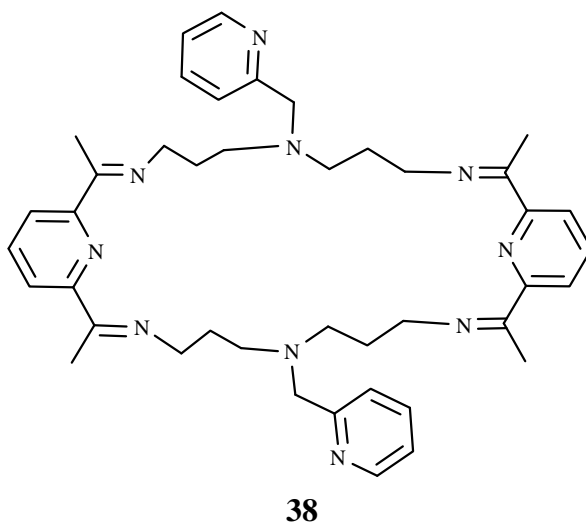
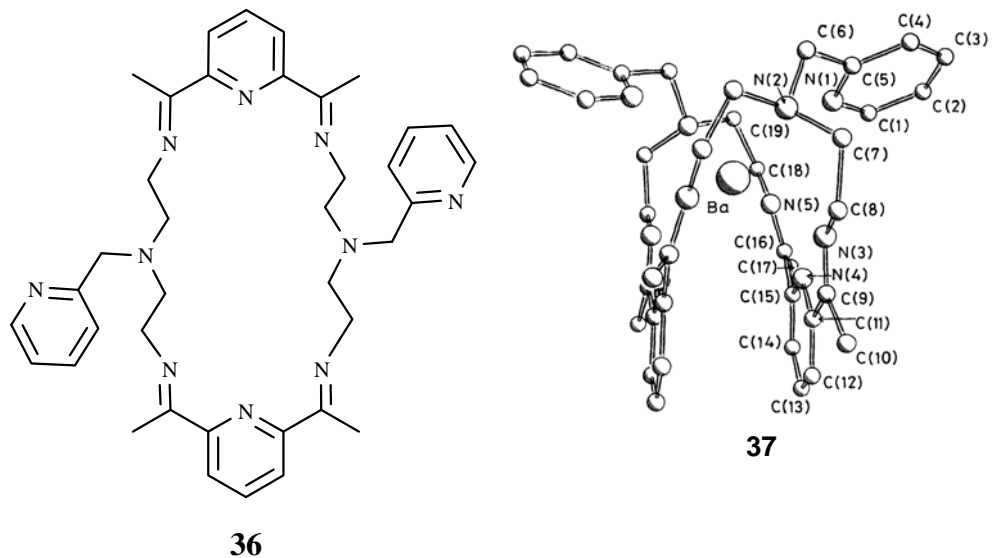
nitrate de lanthane en relation molaire 3:2:2. L'ajout lent d'une dissolution de **TREN** sur une dissolution du precurseur dicarbonyl et le sel de nitrate de lanthane en methanol suivie d'un chauffage a ebullition pendant 12 h a genere le macrocycle avec un rendement de 70%.

2.2.3 Macrocycle type Pendant arm

Les macrocycles *pendant arms* et leurs complexes ont attire l'attention ces dernieres annees. Les "bras" contiennent des groupes donneurs additionnels (N, O, etc.) qui dans certaines conditions peuvent etre fonctionnalises conduisant a la modification des preferences de coordination du recepteur.

Adams *et al.* en 1990¹³⁴ ont rapporte la synthese du macrocycle *pendant arms* **36** [2+2] par condensation equimolaire de 2,6-diacetylpyridine (**DAP**) et *N,N'*-bis(2-aminoethyl)-2-(aminomethyl)pyridine en presence d'ions Ba(II) et Ag(I) comme agents de modelage. Cela a genere d'abord les complexes mono et homobinucleaires respectivement. Il est important de mentionner que le changement d'ion metalique utilise comme modelage de Ba(II) a Ag(I) conduit a la formation du complexe homobinucleaire. Ils ont trouve que la difference dans le type de complexes est probablement liee au changement du rayon ionique de Ba(II) (1.43 Å) a Ag(I) (1.13 Å) car la formation du complexe mononucleaire [Ag**36**] causerait une contraction de la structure du macrocycle dans son effort pour accueillir un seul cation Ag(I), ce qui serait accompagne d'effets steriques defavorables. La resolution de la structure cristalline de [(Ag)₂**36**] a revele que les deux ions Ag(I) presentent de faibles nombres de coordination (N.C. = 5 et 6), ce qui, avec leur plus petit rayon ionique, facilite leur accommodation dans la cavite

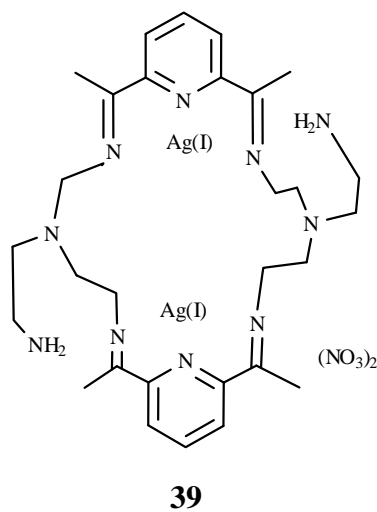
del macrociclo. Por otra parte el estudio cristalográfico del complejo $[\text{Ba}36](\text{ClO}_4)_2$ indica que para satisfacer sus requerimientos geométricos, el ion $\text{Ba}(\text{II})$ requiere de la coordinación de diez átomos de nitrógeno, plegando el macrociclo sobre sí mismo (**37**). Dicha flexión fácilmente puede explicarse dada la relativa flexibilidad presentada por la estructura.



Estos mismos investigadores sintetizaron el macrociclo **38** cuya diferencia con respecto al receptor **36** radica en el aumento de longitud de la cadena alifática en el precursor diamínico (*N,N'*-bis(*n*-aminoalquil)-2-(aminometil)piridina) ($n = 2, 3$) de etil a

propil, utilizando Ag(I) como agente de plantilla lo que condujo a la obtención del complejo [(Ag)₂38]. Por otra parte, utilizando Ba(II) como agente de plantilla, este no generó el receptor esperado debido a la falta de correspondencia entre el tamaño de la cavidad en 38 y el radio iónico de Ba(II).

Mason *et al.*¹²⁹ en 2003 sintetizaron el macrociclo pendant arm 39 derivado de la condensación de 2,6-diacetilpiridina con TREN en MeOH a temperatura ambiente, la relación molar empleada fue 1:1. La reacción se llevó a cabo en presencia de iones Ag(I) como agente de plantilla, calentando la mezcla a ebullición durante 24 h.



En comparación con las estructuras de los macrociclos 36 a 39, el macrociclo pendant arm L¹¹ sintetizado en este trabajo de tesis presenta, por una parte, mayor rigidez debido a los seis grupos aromáticos que conforman gran parte de la cavidad, por otra parte, es un macrociclo de 40 miembros (átomos que conforman la cavidad del macrociclo) con un radio promedio de la cavidad, calculado a través del método propuesto por Busch, de entre 4.0–6.0 Å. La rigidez y el gran tamaño de la cavidad del macrociclo, así como los elevados requerimientos geométricos del ion Ba(II) (N.C. 7, 8, 9 y 10), indican que

existe una baja probabilidad de ser efectivo como agente de plantilla en la obtención de \mathbf{L}^{11} .

Por otra parte, el ion Ag(I) con sus bajos requerimientos geométricos (N.C. 4, 5 y 6) y teniendo preferencia hacia la coordinación de átomos de nitrógeno y radio iónico más pequeño (1.13 \AA) es probable que estabilice al macrociclo a través de su coordinación con los átomos de nitrógeno imínicos, favoreciendo el aislamiento de \mathbf{L}^{11} .

Existen en la actualidad una gran cantidad de trabajos relacionados con esta área pero en este Capítulo se presentan los más relevantes para el desarrollo de esta investigación.

2.3 Hipótesis

La incorporación de sustituyentes metilos en la periferia de ligando macrocíclicos tipo poliaza, provoca efectos estéricos que favorecen la obtención de receptores de mayor selectividad, en comparación con los no sustituidos.

La reacción de condensación entre la tris(2-aminoetil)amina y la 2,6-bis(2-formilfenoximetil)piridina vía directa y por plantilla utilizando Ag(I) y Ba(II) como agentes de ciclación, en relaciones [2+2] y [1+1] da lugar a receptores polioxaaza del tipo pendant arm, mientras que en relación [2+3] a receptores tipo criptando. La relación [2+2] produce macrociclos con tamaño de cavidad adecuada para favorecer la formación de complejos binucleares en función del tamaño del ion.

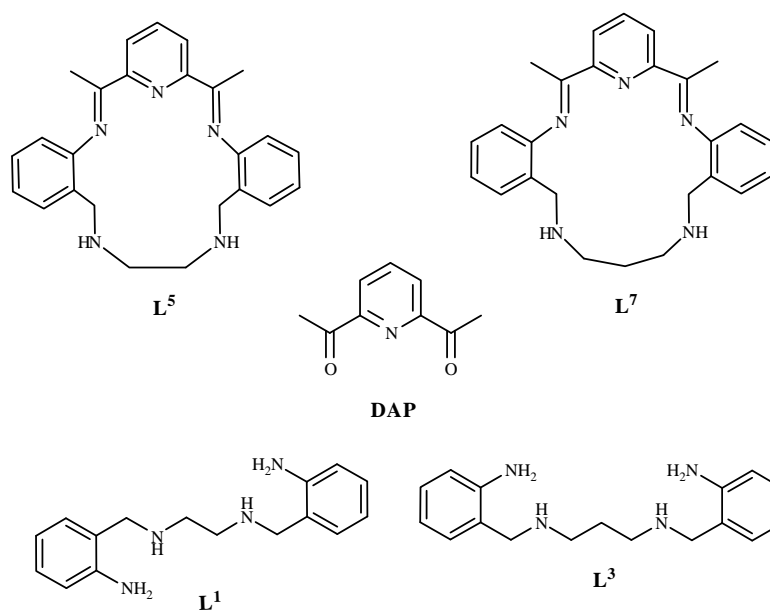
2.4 Objetivos Generales

Sintetizar y caracterizar nuevos poliazamacrociclos bases de Schiff derivados de la ciclocondensación entre 2,6-diacetilpiridina (**DAP**) con 2 aminas del tipo *N,N'*-bis(2-aminobencil)alquil- α,ω -diamina y estudio de complejamiento con metales de transición.

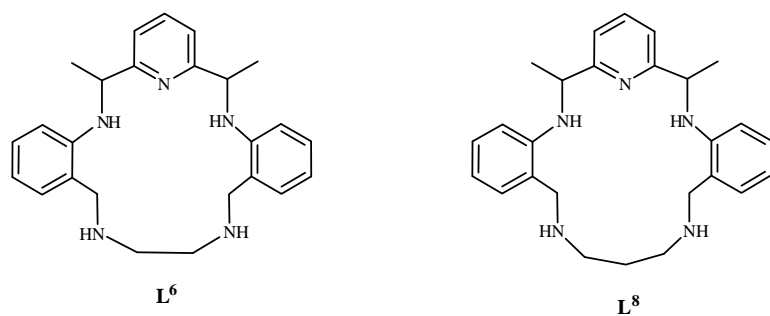
Sintetizar y caracterizar nuevos oxaazamacrociclos bases de Schiff derivados de la ciclocondensación entre 2,6-bis(2-formilfenoximetil)piridina **L**⁹ y tris(2-aminoetil)amina (**TREN**), variando la relación molar en [1+1], [2+2] y [3+2] y la técnica de síntesis: reacción directa y por efecto de plantilla; además del estudio de complejamiento con metales del grupo de los lantánidos.

2.4.1 Objetivos Particulares

1. Sintetizar los macrociclos **L⁵** y **L⁷** por condensación entre **DAP** y los precursores **L¹** y **L³** respectivamente, mediante el método de plantilla.

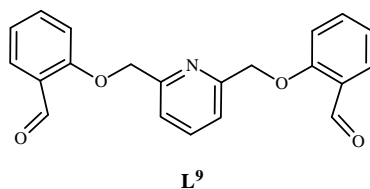


2. Sintetizar los macrociclos **L⁶** y **L⁸** por reducción selectiva de los grupos imino en **L⁶** y **L⁸** respectivamente.

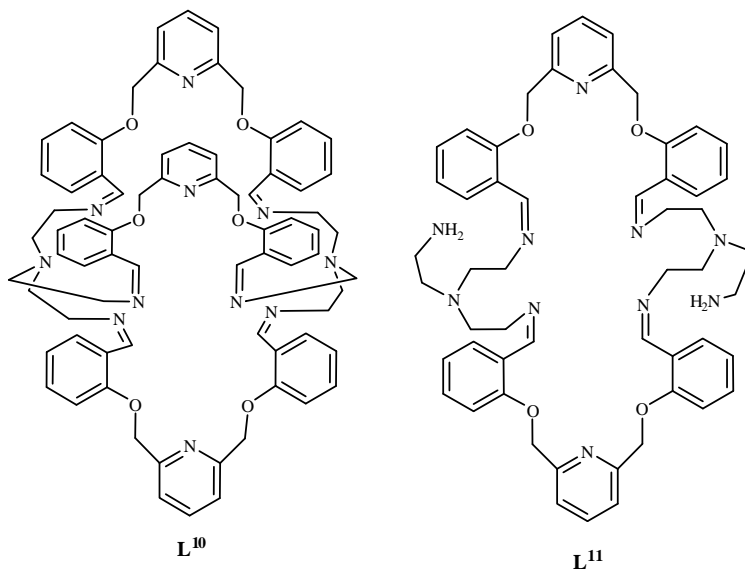


3. Realizar el estudio de complejamiento del macrociclo **L⁶** con metálicos Cu(II), Ni(II) y Zn(II).

4. Sintetizar el macroligando 2,6-bis(2-formilfenoximetil)piridina **L**⁹.



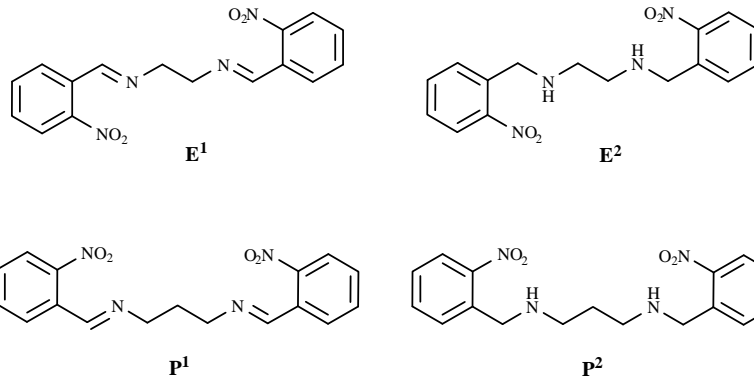
5. Establecer la ruta de síntesis para la obtención del macrobiciclo tipo criptando **L**¹⁰ y pendant arm **L**¹¹ mediante reacción directa y por plantilla.



6. Evaluar la capacidad de complejamiento de **L**⁹ y del criptando **L**¹⁰ con los iones metálicos de la serie de los lantánidos.
7. Estudio de las propiedades fotoluminiscentes de los complejos formados con los metales lantánidos.
8. Caracterizar todos los materiales sintetizados.

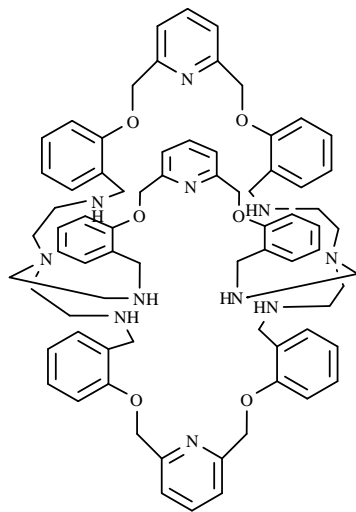
2.4.2 Metas

1. Reproducir la síntesis reportada para la obtención de **E**¹, **E**², **L**¹, **P**¹, **P**² y **L**³.



2. Obtener el macrociclo **L**⁶ y **L**⁸ mediante la reacción de **DAP** con **L**¹ y **L**³ respectivamente.
3. Obtener los complejos del macrociclo **L**⁶ con Cu(II), Ni(II) y Zn(II).
4. Reproducir la síntesis reportada de el macroligando 2,6-bis(2-formilfenoximetil)piridina **L**⁹.
5. Obtener el macrobicyclo tipo criptando **L**¹⁰ y el macrociclo tipo pendant arm **L**¹¹ derivado de la condensación de bases de Schiff entre **L**⁹ y **TREN**, variando la relación molar **L**⁹:**TREN**: [1+1], [2+2] y [3+2], variando el tiempo de reacción y la técnica de síntesis: reacción directa y por plantilla, empleando Ba(II) y Ag(I).
6. Obtener los complejos del macroligando **L**⁹ con los iones metálicos de la serie de los lantánidos.

7. Obtener complejos del macrociclos \mathbf{L}^{10} con iones metálicos de la serie de los lantánidos.
8. Obtener el macrobiciclo \mathbf{L}^{12} mediante la reducción selectiva de los grupos imino en \mathbf{L}^{10} .



\mathbf{L}^{12}

Capítulo 3

METODOLOGÍA

1. Síntesis de los intermediarios *N,N'*-bis(2-nitroencilideno)etano-1,2-diamina **E¹** y *N,N'*-bis(2-nitroencilideno)propano-1,3-diamina **P¹** por condensación de Schiff entre 2-nitrobenzaldehído (**NBA**) y la diamina correspondiente, 1,2-etilendiamina (**en**) y 1,3-propilendiamina (**pro**) respectivamente.
2. Síntesis de los intermediarios *N,N'*-bis(2-nitroencil)etano-1,2-diamina **E²** y *N,N'*-bis(2-nitroencil)propano-1,3-diamina **P²** por reducción selectiva de grupos imino presentes en **E¹** y **P¹**.
3. Los macroligandos *N,N'*-bis(2-aminobencil)etano-1,2-diamina **L¹** y *N,N'*-bis(2-aminobencil)propano-1,3-diamina **L³** mediante la reducción selectiva de los grupos nitro presentes en **E²** y **P²** (ruta tradicional)^{134,135} y de los grupos imino en *N,N'*-bis(2-aminobencilideno)etano-1,2-diamina **L²** y *N,N'*-bis(2-aminobencilideno)propano-1,3-diamina **L⁴** (ruta alterna).
4. Los macroligando precursores **L²** y **L⁴** se sintetizan mediante condensación entre 2-aminobenzaldehído (**ABA**) y la diamina correspondiente **en** y **pro** respectivamente.

5. Síntesis de los macrociclos 2,13-dimetil-3,12-diimina-6,9-diamino-4,11(1,2)dibenzo-1(2,6)piridinaciclodecaafano L^5 y 2,14-dimetil-3,13-diimina-6,10-diamino-4,12(1,2)dibenzo-1(2,6)piridinaciclodecaafano L^7 mediante ciclocondensación entre 2,6-diacetilpiridina (**DAP**) y los correspondientes macroligandos precursores L^1 y L^3 respectivamente, vía directa y por plantilla.

Síntesis de los macrociclos reducidos 2,13-dimetil-3,6,9,12-tetraaza-4,11(1,2)dibenzo-1(2,6)piridinaciclodecaafano L^6 y 2,14-dimetil-3,6,10,13-tetraaza-4,11(1,2)dibenzo-1(2,6)piridinaciclodecaafano L^8 por reducción selectiva de grupos imino presentes en L^5 y L^7 respectivamente.

6. Síntesis del macroligando L^9 2,6-bis(2-formilfenoximetil)piridina por condensación de Williamson entre 2,6-dibromometilpiridina (**B¹**) y 2-formilfenolato de sodio (**SAS**).
7. Síntesis del macrobicyclo polioxaaza tipo criptando L^{10} derivado de la condensación de Schiff entre L^9 y tris(2-aminoetil)amina (**TREN**) por vía directa y por plantilla manteniendo una relación molar 3:2.
8. Síntesis del macrociclo polioxaaza brazos colgantes L^{11} derivado de la condensación de Schiff entre L^9 y tris-(2-aminoetil)amina (**TREN**) por vía directa y por plantilla manteniendo una relación molar 2:2.
9. Síntesis del macrobicyclo polioxaaza L^{12} a partir de la reducción selectiva de los grupos imino en L^{10} .

10. Síntesis de complejos de Cu(II), Ni(II) y Zn(II) con los macroligandos **L¹**, **L²**, **L³**, **L⁴**, **L⁵** mediante reacción directa a temperatura ambiente.
11. Realizar un estudio de selectividad del macrociclo **L⁶** con los iones Cu(II), Ni(II), Zn(II) y Ag(I) por medio de absorción atómica.
12. Síntesis de complejos Y(III), Ce(III), Sm(III), Eu(III), Gd(III), Tb(III), Dy(III), Ho(III), Er(III), Tm(III) y Yb(III) con el macroligando **L⁹** mediante reacción directa.
13. Síntesis de complejos Ce(III), Sm(III), Eu(III), Tb(III) y Dy(III) con el macroligando **L¹⁰** mediante reacción directa.
14. Identificación y caracterización de los ligandos y complejos obtenidos mediante técnicas de Análisis Elemental (**AE**), Punto de Fusión, Infrarrojo (**IR**), Difracción de Rayos X de Monocristal (**DRX**) (para los casos donde se obtengan cristales adecuados) y Espectroscopia de Fluorescencia (**EF**) para los complejos de los lantánidos.

3.1 EXPERIMENTAL

3.1.1 Disolventes y Reactivos

Todos los disolventes y reactivos empleados en la síntesis de los diferentes ligandos y complejos, son productos comerciales que fueron utilizados sin previa purificación.

3.1.1.1 Disolventes.

A continuación son enlistan los disolventes empleados en la preparación de precursores y macroligandos:

Metanol (99.8%)

Etanol absoluto (99.8%)

Éter Etilico (99.5%)

Éter de Petróleo (99.0%)

Cloroformo (99.9%)

Acetonitrilo (99.9%)

Tolueno (99.8%)

Acetona (99.0%)

Cloruro de metileno (99.9%)

3.1.1.2 Reactivos y Sales.

Listado de reactivos empleados en la preparación de precursores y macroligandos.

| Compuesto (% pureza) | Casa Comercial |
|---|-----------------------|
| 2-nitrobenzaldehído (98%) | ALDRICH |
| 1,2-Etilendiamina (97%) | ALDRICH |
| 1,3-Propilendiamina (97.5) | ALDRICH |
| Borohidruro de sodio (98%) | FLUKA |
| Ácido Clorhídrico (37%) | FISHER |
| Paladio en Carbón (10% Pd) | ACROS |
| Cloruro de calcio anhidro (98%) | ALDRICH |
| Sulfato de magnesio anhidro | FISHER |
| Bromuro de potasio (99%) | FISHER |
| Hidróxido de sodio (99%) | FISHER |
| 2,6-dimetanolpiridina (98%) | ALFA-AESAR |
| Ácido p-Toluensulfónico monohidrato (98%) | FISHER |
| Monohidrato de hidracina (98%) | ALDRICH |
| Tris-(2-aminoetil)amina (96%) | ALDRICH |
| Hierro electrolítico (99.9%) | DEQ |
| Salicilaldehído (97%) | ALDRICH |
| Ácido sulfúrico (98%) | FISHER |

Listado de sales metálicas empleadas en la preparación de macroligandos y complejos^a.

| | |
|---|--|
| Mn(NO ₃) ₂ ·xH ₂ O (99.9%) | AgNO ₃ (99.9%) |
| Cu(ClO ₄) ₂ ·6H ₂ O (99.9%) | Ce(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O (99.9%) |
| Cu(NO ₃) ₂ ·3H ₂ O (99.9%) | Sm(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O (99.9%) |
| CuCl ₂ ·2H ₂ O (99.9%) | Eu(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O (99.9%) |
| Ni(ClO ₄) ₂ ·6H ₂ O (99.9%) | Tb(NO ₃) ₃ ·5H ₂ O (99.9%) |
| Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O (99.9%) | Dy(NO ₃) ₃ ·5H ₂ O (99.9%) |
| NiCl ₂ ·6H ₂ O (99.9%) | Gd(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O (99.9%) |
| Zn(ClO ₄) ₂ ·6H ₂ O (99.9%) | Tm(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O (99.9%) |
| Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O (99.9%) | Ho(NO ₃) ₃ ·5H ₂ O (99.9%) |
| ZnCl ₂ (99.9%) | Yb(NO ₃) ₃ ·5H ₂ O (99.9%) |
| Ba(NO ₃) ₂ (99.9%) | Y(NO ₃) ₃ ·5H ₂ O (99.9%) |
| BaCl ₂ ·2H ₂ O (99.9%) | Er(NO ₃) ₃ ·5H ₂ O (99.9%) |

^aTodas las sales son marca Aldrich, excepto Eu(NO₃)₃·6H₂O (Alfa-Aesar) e Y(NO₃)₃·5H₂O (Fluka).

PRECAUCIÓN: En la realización del presente trabajo no ocurrió ningún incidente en el manejo de los percloratos. Sin embargo, las normas de publicación de las principales revistas de investigación química, recomiendan alertar sobre su peligrosidad. Los percloratos con ligandos orgánicos son potencialmente explosivos y sensibles a los choques mecánicos, por lo que deben ser manipulados con cuidado y en pequeñas cantidades. Debe tenerse especial atención cuando se calientan a vacío¹³⁶.

3.1.2 Técnicas Experimentales y Equipos

3.1.2.1 Análisis Elemental (AE).

Los porcentajes de carbono, hidrógeno, nitrógeno y azufre fueron determinados en un Analizador Orgánico Elemental Marca Perkin Elmer Modelo Series II 2400 CHNS/O.

3.1.2.2 Puntos de Fusión.

Las mediciones del punto de fusión de los compuestos sintetizados fue llevada a cabo en un Electrothermal, modelo IA9100.

3.1.2.3 Espectroscopia de Infrarrojo (IR).

Los espectros de los precursores, ligandos y complejos se realizaron en un espectrofotómetro infrarrojo Marca Broker Modelo Tensor 27. Las muestras sólidos fueron preparadas en pastillas de KBr y a las líquidas y aceitosas en disco de NaCl.

3.1.2.4 Difracción de Rayos X de Monocristal (DRX).

Difractómetro de rayos X de monocristal, Siemens modelo P4. Los datos fueron medidos usando la radiación $\text{MoK}\alpha$ ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) a 298 K y 101 kPa. Las estructuras se resolvieron empleando el paquete de programas SHELXTL 5.10 y SHELX 97-2.

3.1.2.5 Espectroscopia de Fluorescencia (EF).

Los espectros de luminiscencia de los complejos con los iones lantánidos fueron obtenidos en estado sólido y a temperatura ambiente en un espectrómetro Fluorescente Marca Perkin Elmer Modelo LS55 con interfase a FLWinLab.

3.1.2.6 Espectroscopia de Absorción Atómica (AA).

Se llevó a cabo la determinación del contenido de Ag(I) en la síntesis de criptandos utilizando un espectrofotómetro de absorción atómica de llama GBC Scientific Modelo 932 AA.

3.1.2.7 Espectrometría de Masas (EM).

Los espectros de los compuestos sintetizados fueron obtenidos por la técnica de FAB utilizando un espectrómetro de masas Marco JEOL Modelo JMS 700 con intervalo de 1 a 5000 m/z.

3.1.2.8 Espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear (RMN).

Los espectros de RMN fueron obtenidos empleando un equipo espectrómetro Marca Varian Modelo Mercury 200 MHz.

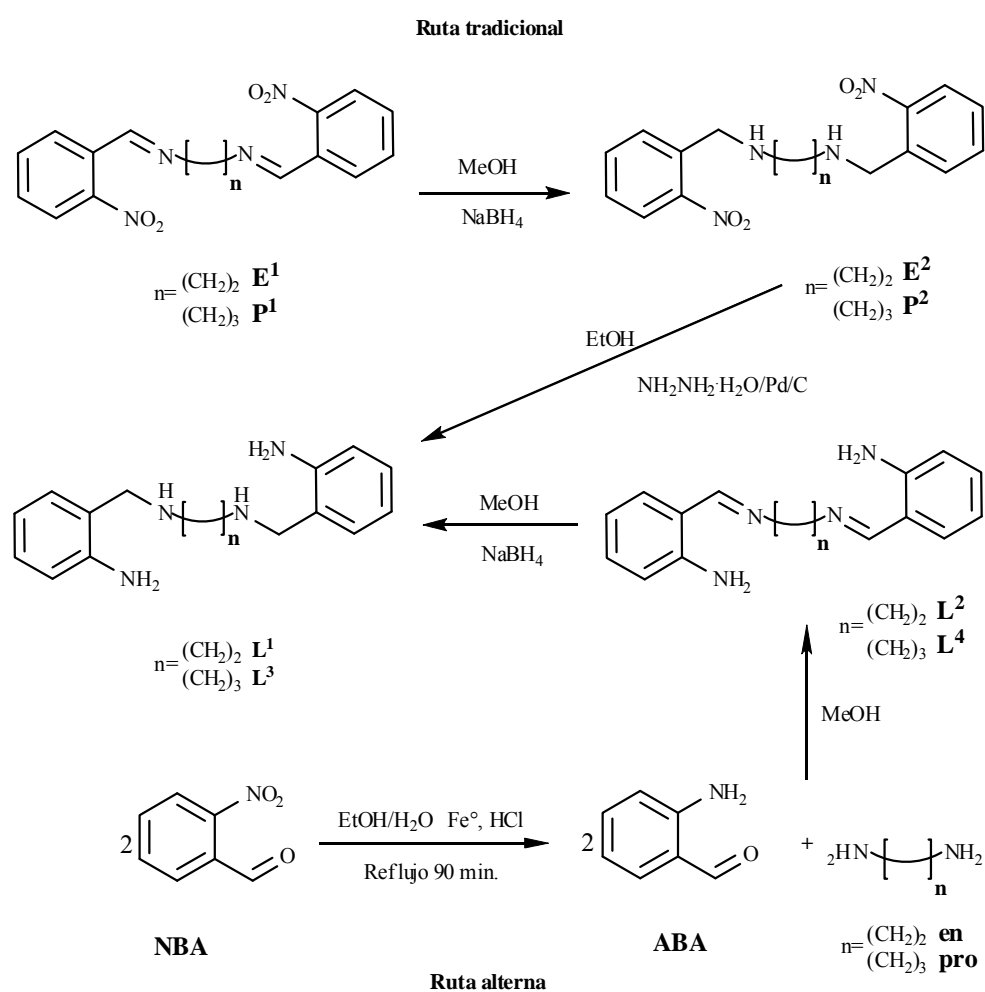
3.1.3 Síntesis de Macroligandos Precursores tipo Poliaza

3.1.3.1 *N,N'*-bis(2-aminobencil)etano-1,2-diamina **L¹.**

Durante muchos años el macroligando y precursor poliaza **L**¹ ha sido sintetizado empleando la técnica descrita por Tasker *et al.*¹³⁷ (Ruta tradicional), la cual involucra la formación de la base de Schiff **E**¹, la reducción selectiva de los grupos imino presentes en **E**¹ obteniendo **E**² y por último, la reducción de los grupos nitro en **E**² a amina primaria. Las bajas eficiencias (30-45%) y largos tiempos (3-4 días) condujo, a la búsqueda de una ruta alterna para su obtención, y como aportación adicional a este proyecto de tesis logramos obtener **L**¹ mediante una vía diferente con mejores resultados que ésta. Por la ruta alterna, **L**¹ se obtiene en un máximo de 24 hrs y con mayor

rendimiento (95%); para lo cual, la secuencia de reacciones comienza con la reducción selectiva del grupo nitro presente en 2-nitrobenzaldehído (**NBA**) a amina primaria, posteriormente se adiciona “*in situ*” 1,2-etilendiamina (**en**) formando el macroligando **L²**, finalmente la reducción de los grupos imino en **L²** genera **L¹**.

La síntesis del macroligando **L¹** mediante las rutas tradicional y alterna es descrita a continuación de acuerdo al siguiente esquema de reacción:



3.1.3.1.1 Ruta Tradicional. La síntesis de L^1 fue llevada a cabo en tres etapas. En la primera se sintetizó *N,N'*-bis(2-nitrobencilideno)etano-1,2-diamina (E^1) por condensación de base de Schiff entre 2-nitrobenzaldehído (**NBA**) con 1,2-etilendiamina (**en**). En la segunda etapa fue empleado $NaBH_4$ para reducir selectivamente los grupos imino presentes en E^1 obteniendo el intermediario *N,N'*-bis(2-nitrobencil)etano-1,2-diamina (E^2). Por último, la adición de monohidrato de hidracina y una cantidad catalítica de C/Pd redujo los grupos nitro en E^2 generando el macroligando acíclico *N,N'*-bis(2-aminobencil)etano-1,2-diamina (L^1).

Etapa 1. Obtención de *N,N'*-bis(2-nitrobencilideno)etano-1,2-diamina (E^1).

Sobre una disolución tibia de 2-nitrobenzaldehído (**NBA**) (6.0464 g, 40.04 mmol) en metanol (40 mL) fue añadido gota a gota 1,2-etilendiamina (**en**) (1.4 mL, 21.00 mmol) en relación molar 2:1, la mezcla se agitó y al cabo de 15 min. precipitó un sólido amarillo claro, el cual fue filtrado a vacío, lavado con metanol helado y purificado por recristalización en mezcla EtOH/H₂O 2:1 obteniéndose un sólido identificado como *N,N'*-bis(2-nitrobencilideno)etano-1,2-diamina E^1 .

Rdto: 86.0%. Punto de fusión: 110.0-111.0 °C, Microanálisis C₁₆H₁₄N₄O₄ % experimental (% teórico): 58.96 (58.90) %C, 4.81 (4.30) %H, 16.94 (17.22) %N. IR (KBr, cm⁻¹) $\nu(CH_2)$ 2914, 2850, $\nu_{as}(NO_2)$ 1516, $\nu_s(NO_2)$ 1339, $\nu(-C=N)$ 1637.

Etapa 2. Obtención *N,N'*-bis(2-nitrobencil)etano-1,2-diamina (E^2).

A una suspensión de E^1 (4.0712 g, 12.50 mmol) en metanol (40 mL) le fue añadido lenta y cuidadosamente $NaBH_4$ en exceso (1.4173 g, 37.40 mmol) agitando

constantemente hasta desaparición de la efervescencia, posteriormente se evaporó hasta sequedad, le fue añadida agua destilada (30 mL) y se realizaron extracciones con CHCl_3 (3 x 15 mL), después de separar las fases, el extracto orgánico fue secado con MgSO_4 anhidro, filtrado a vacío y el sólido lavado con más CHCl_3 (2 x 5 mL), los extractos se mezclaron y el disolvente fue evaporado dejando un aceite anaranjado-rojizo. El producto se disolvió en etanol (50 mL) seguido de la adición lenta de una disolución de HCl al 37% hasta observar la formación de un sólido crema, el cual fue recristalizado en mezcla EtOH/ H_2O 1:9, el sólido crema fue identificado como $\text{E}^2\cdot 2\text{HCl}$.

Rdto: 75.0%. Punto de fusión: 245.0-246.0°C (descompone), Microanálisis $\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{O}_4\text{Cl}_2$ % experimental (% teórico): 47.2 (47.65) %C, 4.91 (5.00) %H, 13.35 (13.89) %N. IR (KBr, cm^{-1}) $\nu_{\text{as}}(\text{NH})$ 3393, 3350, $\nu_{\text{s}}(\text{NH})$ 3242, $\nu(\text{CH}_2)$ 2970, 2840, $\delta(\text{NH}_2^+)$ 1623, $\nu_{\text{as}}(\text{NO}_2)$ 1523, $\nu_{\text{s}}(\text{NO}_2)$ 1346.

Etapa 3. Obtención de *N,N'*-bis(2-aminobencil)etano-1,2-diamina (L^1).

Se neutralizó $\text{E}^2\cdot 2\text{HCl}$ (6.7195 g, 1.6 mmol) disolviéndolo en agua destilada (60 mL) seguido de la adición de hidróxido de sodio en escamas (1.5010 g, 37.5 mmol), dando lugar a la formación de un aceite rojizo, el cual fue extraído con CHCl_3 (3 x 15 mL), la fase orgánica se secó con MgSO_4 , se filtró y concentró a sequedad obteniéndose un aceite café rojizo (4.2910 g) identificado como E^2 . Posteriormente fue añadido etanol seco (63.0 mL) y Pd/C al 10% (0.1550 g) en exceso, la mezcla fue calentada hasta ebullición y cada 5 min le fueron añadidos 5 mL de monohidrato de hidracina (15 mL). El calentamiento a reflujo se mantuvo por 4 h, posteriormente, se dejó enfriar y se filtró a vacío con Celite. A continuación la mezcla fue evaporada a sequedad, agua destilada

(100 mL) y CHCl_3 (3 x 20 mL) fueron añadidos, las fases fueron separadas, para secar la fase orgánica fue utilizado MgSO_4 anhidro, después de filtrar el MgSO_4 y lavarlo con más CHCl_3 (2 x 10 mL) el disolvente fue evaporado dejando un aceite café-rojizo que solidificó con el tiempo. Por último el producto se purificó en la mínima cantidad de etanol absoluto obteniéndose un sólido ligeramente amarillo identificado como L^1 .

3.1.3.1.2 Ruta Alternativa. La síntesis de L^1 a través de la ruta alterna fue llevada a cabo en dos etapas. En la primera etapa, mediante condensación entre 2-aminobenzaldehído (**ABA**) y 1,2-etilendiamina (**en**) se obtuvo el ligando precursor *N,N'*-bis(2-aminobencilideno)etano-1,2-diamina, el cual fue identificado como L^2 . En la segunda etapa, los grupos imino presentes en el ligando precursor, fueron reducidos selectivamente con NaBH_4 formando L^1 .

Etapa 1. Obtención de *N,N'*-bis(2-aminobencilideno)etano-1,2-diamina L^2 .

A una disolución tibia de **NBA** (1.50 g, 9.93 mmol) en etanol absoluto (30 mL) fueron añadidos hierro en polvo (5.55 g, 99.37 mmol), agua destilada (7.5 mL) y una cantidad catalítica de HCl 37% (50 mg). La mezcla se calentó a reflujo durante 90 min. Transcurrido este tiempo, fue añadido Celite y la mezcla caliente se filtró a vacío. El sólido se lavó con etanol absoluto (3 x 20 mL). El filtrado fue evaporado hasta sequedad obteniéndose **ABA**, como un aceite amarillo-anaranjado, a este le fue añadido metanol (40 mL) y la mezcla se transfirió a un vaso de precipitado de 100 mL, se calentó y lentamente le fue añadido **en** (0.33 mL, 4.90 mmol), posteriormente precipitó un sólido amarillo, el cual fue filtrado, lavado con metanol helado y purificado por recristalización en acetona, obteniéndose L^2 como un sólido color amarillo claro.

Rdto: 85.0%. Punto de fusión: 177.2-178.8 °C, Microanálisis C₁₆H₁₈N₄ % experimental (% teórico): 72.01 (72.15) %C, 7.26 (6.81) %H, 19.53 (21.04) %N. IR (KBr, cm⁻¹) $\nu_{\text{as}}(\text{NH})$ 3432, $\nu_{\text{s}}(\text{NH})$ 3240, $\nu(\text{CH}_2)$ 2917, 2848, $\nu(-\text{C}=\text{N})$ 1632. ¹H RMN (C₃D₆O): 1.58 (c, 4H, NH₂), 3.88 (t, 4H, CH₂), 6.32 (m, 2H, ArH), 6.61-6.64 (m, 4H, ArH), 7.16 (m, 2H, ArH), 8.35 (s, 2H, CH) ppm.

Etapa 2. Obtención de *N,N'*-bis(2-aminobencil)etano-1,2-diamina L¹.

Sobre una suspensión de L² (3.1858 g, 11.90 mmol) en metanol (40 mL). A continuación le fue añadido lentamente y con agitación constante un exceso de NaBH₄ (1.36 g, 36.00 mmol) en varias porciones. El sistema fue agitado magnéticamente hasta la desaparición de la efervescencia. Posteriormente, el disolvente fue evaporado hasta sequedad, se añadió agua destilada (60 mL) y CHCl₃ (3 x 20 mL) para realizar extracciones, la fase orgánica se secó con MgSO₄ anhidro, se filtró y evaporó hasta sequedad obteniéndose un aceite café-rojizo que solidificó con el tiempo. A continuación el producto fue purificado disolviéndolo con la mínima cantidad de etanol absoluto generando un sólido ligeramente amarillo identificado como L¹.

Rdto: 38.0 y 84.0% Ruta tradicional y alterna respectivamente. Punto de fusión: 80.5-81.5 °C. Microanálisis C₁₆H₂₂N₄ % experimental (% teórico): 70.46 (71.08) %C, 8.77 (8.20) %H, 20.47 (20.72) %N. IR (KBr, cm⁻¹) $\nu_{\text{as}}(\text{NH})$ 3393, $\nu_{\text{s}}(\text{NH})$ 3308, $\nu(\text{CH}_2)$ 2957, 2835, $\delta(\text{NH})$ 1626.

3.1.3.2 *N,N'*-bis(2-aminobencil)propano-1,3-diamina **L³**.

El macroligando **L³** fue sintetizado mediante las rutas tradicional y alterna (Esquema 6) siguiendo el mismo procedimiento utilizado para la obtención de **L¹**.

3.1.3.2.1 Ruta Tradicional. La diferencia de la síntesis de **L³** con respecto a **L¹** fue la sustitución de la diamina **en** por 1,3-propilendiamina (**pro**).

Para la síntesis del intermediario *N,N'*-bis(2-nitrobencilideno)propano-1,3-diamina **P¹** se utilizó **NBA** (7.5678 g, 50.00 mmol) y **pro** (2.10 mL, 25.10 mmol) en metanol logrando aislar un sólido amarillo claro que fue purificado y caracterizado.

Rdto: 71.5%. Punto de fusión: 72.5-73.0 °C, Microanálisis C₁₇H₁₆N₄O₄ % experimental (% teórico): 60.48 (59.99) %C, 5.18 (4.74) %H, 16.4 (16.46) %N. IR (KBr, cm⁻¹) $\nu(\text{CH}_2)$ 2952, 2850, $\nu_{\text{as}}(\text{NO}_2)$ 1514, $\nu_{\text{s}}(\text{NO}_2)$ 1342, $\nu(\text{-C=N})$ 1658.

El intermediario *N,N'*-bis(2-nitrobencil)propano-1,3-diamina **P²** fue sintetizado mediante la reducción selectiva de los grupos imino presentes en **P¹** (6.5138 g, 19.1 mmol) con NaBH₄ en exceso (2.7200 g, 71.8 mmol). **P²** se obtiene como un aceite, el cual fue purificado por formación de la sal del dicloruro correspondiente. Después de recristalizarlo se aisló como un sólido crema identificado como **P²·2HCl**.

Rdto: 87.0%. Punto de fusión: 219.0-220.0 °C (descompone). Microanálisis C₁₇H₂₂Cl₂N₄O₄ 0.5H₂O % experimental (% teórico): 47.11 (47.90) %C, 5.6 (5.44) %H, 13.12 (13.14) %N. IR (KBr, cm⁻¹) $\nu(\text{OH})$ 3487, $\nu_{\text{as}}(\text{NH})$ 3425, 3400, $\nu_{\text{s}}(\text{NH})$ 3326, $\nu(\text{CH}_2)$ 2939, 2889, $\delta(\text{NH}_2^+)$ 1639, $\nu_{\text{as}}(\text{NO}_2)$ 1528, $\nu_{\text{s}}(\text{NO}_2)$ 1346.

El macroligando **L³** se aisló como un aceite rojizo, para su obtención se redujeron los grupos nitro presentes en **P²** (12.3561 g, 29.6 mmol) en presencia de 0.2877 g del catalizador Pd/C al 10% y 28 mL de monohidrato de hidracina añadidos lentamente. **L³** fue caracterizado por las técnicas tradicionales.

3.1.3.2 Ruta Alternativa. En la primera etapa fue sintetizado el macroligando precursor *N,N'*-bis(2-aminobencilideno)propano-1,3-diamina **L⁴** por condensación entre **ABA** (3.0915 g, 28.36 mmol) y **pro** (0.85 mL, 10.20 mmol). El macroligando **L⁴** se aisló como un sólido crema.

Rdto: 76.0%. Punto de fusión: 110.0-111.0 °C. Microanálisis C₁₇H₂₀N₄ % experimental (% teórico): 72.75 (72.83) %C, 7.7 (7.19) %H, 20.28 (19.98) %N. IR (KBr, cm⁻¹) $\nu_{\text{as}}(\text{NH})$ 3426, $\nu_{\text{s}}(\text{NH})$ 3244, $\nu(\text{CH}_2)$ 2928, 2832, $\nu(-\text{C}=\text{N})$ 1632.

En la segunda etapa, **L⁴** (2.0700 g, 7.38 mmol) se sometió a una reacción de reducción con NaBH₄ (1.6000 g, 42.30 mmol) formando un aceite rojizo identificado como **L³**.

Rdto: 73.0% y 98.0% ruta tradicional y alternativa respectivamente. Microanálisis C₁₇H₂₄N₄ H₂O % experimental (% teórico): 67.57 (67.52) %C, 7.82 (8.67) %H, 18.69 (18.53) %N. IR (KBr, cm⁻¹) $\nu_{\text{as}}(\text{NH})$ 3406, $\nu_{\text{s}}(\text{NH})$ 3306, $\nu(\text{CH}_2)$ 2925, 2833, $\delta(\text{NH})$ 1616.

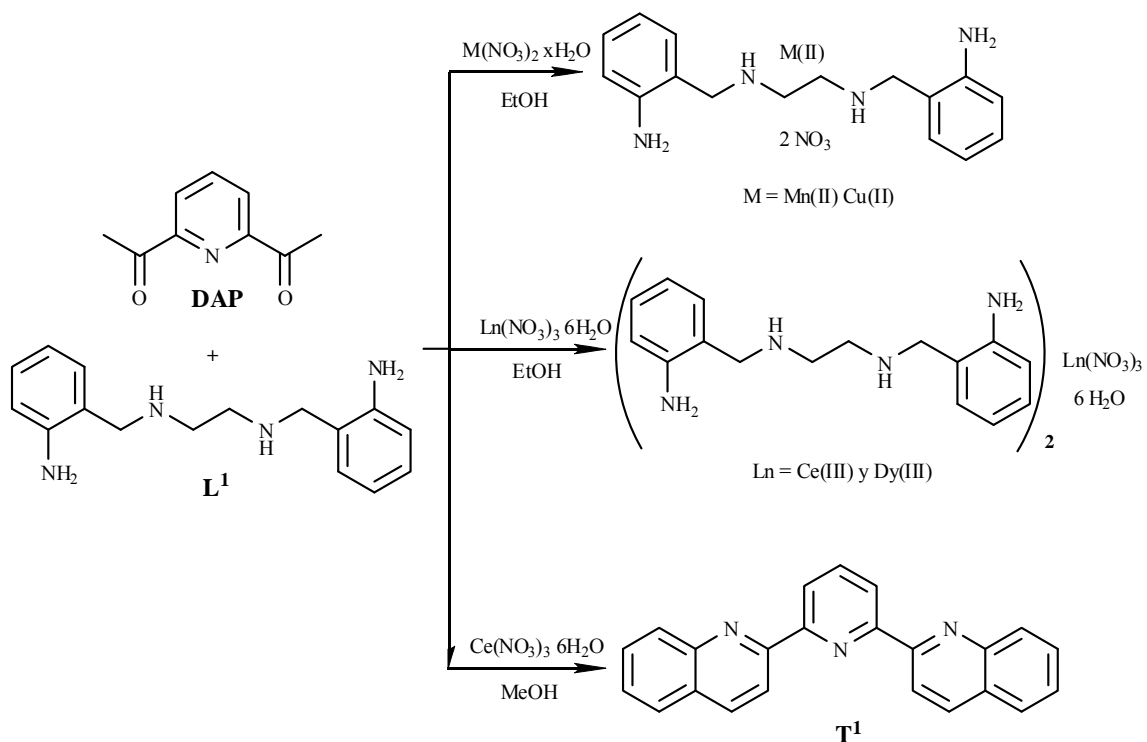
3.1.4 Síntesis de Ligandos Macrocíclicos tipo Poliaza

Con base en los antecedentes se comenzó la síntesis del macrociclo L^5 utilizando iones metálicos como agentes de plantilla. A continuación se describen los procedimientos empleados.

3.1.4.1 Síntesis del Macrociclo 2,13-dimetil-3,12-diimina-6,9-diamino-4,11(1,2)dibenzo-1(2,6)piridinaciotridecafano L^5 Mediante la Técnica por Plantilla.

Durante las primeras etapas de síntesis en la obtención de los receptores poliaza macrocíclicos fueron empleados los iones Mn(II), Cu(II), Ce(III) y Dy(III) como agentes de plantilla. Esta técnica ha sido empleada con éxito en gran variedad de publicaciones,^{75,138,139} dadas sus ventajas sobre la síntesis directa, sin embargo, en este proyecto de tesis se encontró que los productos de reacción por síntesis vía plantilla entre los precursores 2,6-diacetilpiridina (**DAP**) y L^1 en EtOH utilizando los iones metálicos arriba mencionados como agentes de plantilla, condujeron a la obtención de los correspondientes complejos de L^1 o a la obtención del macroligando T^1 por la sustitución de EtOH por MeOH en la reacción con Ce(III). (Esquema 7)

Se mezcló **DAP** (0.7349 g, 4.50 mmol) y la sal de nitrato del metal correspondiente utilizado como agente de plantilla (4.50 mmol) en etanol absoluto (180 mL), la mezcla fue agitada magnéticamente y calentada hasta ebullición por 30 min. Posteriormente fue añadida lentamente una disolución de L^1 (1.3017 g, 4.80 mmol) en el mismo disolvente (25 mL). En todos los casos, durante la adición del macroligando L^1 , pudo observarse la formación de un precipitado. La mezcla se mantuvo a reflujo, 1 h para Mn(II) y Cu(II), 3.5 h para Ce(III) y Dy(III).



La suspensión en caliente fue filtrada, lavada con etanol helado y secada a vacío. En la reacción con Mn(II) se obtuvo un sólido crema identificado como el complejo de Mn(II) con L^1 , insoluble en MeOH, EtOH, acetona, $CHCl_3$, ligeramente soluble en MeCN. En el caso de Ce(III) y Dy(III) fueron obtenidos precipitados color café-rojizo y amarillo correspondiendo a los complejos con L^1 respectivamente. Presentaron solubilidad moderada en MeOH caliente. Por lo anterior, se sugirió que la inmediata formación y precipitación de los complejos de L^1 , aunado a la baja reactividad de las materias primas, fueron factores determinantes que impidieron la formación del macrociclo esperado. Por lo cual se pensó en sustituir el disolvente de reacción, con el antecedente de la solubilidad en caliente del complejo de L^1 con Ce(III) se llevó a cabo

la condensación para la formación del macrociclo **L**⁵. El producto de esta reacción fue el macroligando **T**¹ resultado de una condensación de Friedländer.

3.1.4.1.1 Mn(II) como Agente de Plantilla. [Mn**L**¹(NO₃)₂] (sólido crema)

Rdto: 86.2%. Punto de fusión: 238.0 °C (descompone). Microanálisis C₁₆H₂₂MnN₆O₆ % experimental (% teórico): 42.66 (42.77) %C, 5.04 (4.94) %H, 18.38 (18.7) %N. IR (KBr, cm⁻¹) ν_{as}(NH) 3341, ν_s(NH) 3274, ν_s(NO₂) 1438, ν_{as}(NO₂) 1318, ν(N-O) 1028, ρ(NO₂) 820, δ(NO₂) 727.

3.1.4.1.2 Ce(III) como Agente de Plantilla. Ce(**L**¹)₂(NO₃)₃(H₂O)₆ (sólido crema)

Rdto: 45.8%. Punto de fusión: 164.0-165.6 °C (descompone). Microanálisis C₃₂H₄₄CeN₁₁O₉ 6H₂O % experimental (% teórico): 39.07 (39.42) %C, 5.39 (5.79) %H, 15.53 (15.80) %N. IR (KBr, cm⁻¹) ν_{as}(NH) 3470, ν_s(NH) 3381, ν(CH₂) 2838, δ(NH) 1637 y 1606, ν_s(NO₂) 1458, ν(NO₃)_{iónico} 1384, ν_{as}(NO₂) 1313, ν(N-O) 1032, ρ(NO₂) 820, δ(NO₂) 727.

3.1.4.1.3 Dy(III) como Agente de Plantilla. Dy(**L**¹)₂(NO₃)₃(H₂O)₆ (sólido crema)

Rdto: 89.0%. Punto de fusión: 151.0-152.0 °C (descompone). Microanálisis C₃₂H₄₄DyN₁₁O₉ 6H₂O % experimental (% teórico): 37.68 (38.54) %C, 5.39 (5.66) %H, 14.98 (15.45) %N. IR (KBr, cm⁻¹) ν_{as}(NH) 3469, ν_s(NH) 3381, ν(CH₂) 2824, δ(NH) 1636 y 1607, ν_s(NO₂) 1458, ν(NO₃)_{iónico} 1383, ν_{as}(NO₂) 1312, ν(N-O) 1035, ρ(NO₂) 819, δ(NO₂) 729.

3.1.4.1.4 Ce(III) como Agente de Plantilla Utilizando Metanol como Disolvente.

$C_{23}H_{15}N_3$; T^1 .

Rdto: 12.1%. Punto de fusión: 222.0-224.0 °C. Microanálisis $C_{23}H_{15}N_3$ % experimental (% teórico): 82.46 (82.86) %C, 4.28 (4.54) %H, 11.89 (12.60) %N. IR (KBr, cm^{-1}) $\nu(CH)_{ar}$ 3053, $\nu(C=C)_{ar}$, $(C=N)_{py}$ 1594, 1554, 1501, 1427, $\delta(CH)_{ar}$ 784.

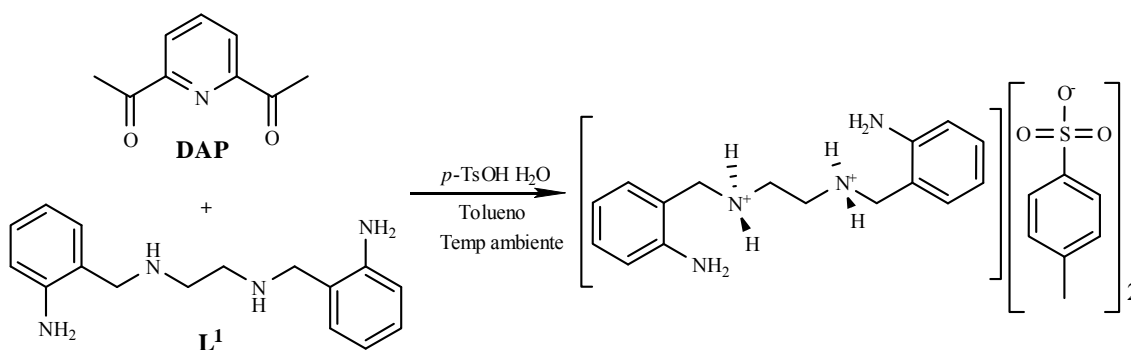
3.1.4.2 Síntesis del Macrocielo L^5 por vía Directa.

Dados los resultados del uso de iones metálicos de transición y de la serie de los lantánidos en las reacciones de condensación para la formación del macrocielo L^5 , se probó la síntesis del macrocielo vía directa en condiciones de alta dilución. Después de evaporar a sequedad, el producto de la reacción fue caracterizado por IR, las señales en torno a 1700 cm^{-1} y 3400 y 3260 cm^{-1} de grupos carbonilo y amina primaria respectivamente además de la ausencia de la banda correspondiente a grupos imina en torno a $1620\text{-}1650\text{ cm}^{-1}$ indicaba que la condensación no se había llevado a cabo.

3.1.4.3 Síntesis Macrocielo L^5 por Medio de Catálisis Ácida.

Los primeros intentos para obtención del macrocielo L^5 por catálisis ácida fueron realizados empleando ácido sulfúrico. La síntesis se realizó mezclando 2,6-diacetilpiridina (**DAP**) (0.2 g, 1.22 mmol) con unas gotas de ácido sulfúrico concentrado (aproximadamente 0.045 g, 0.40 mmol) en 40 mL de EtOH, la mezcla se llevó a ebullición por 30 min. A continuación le fue añadido lentamente L^1 (0.331 g, 1.23 mmol) en 15 mL del mismo disolvente formándose inmediatamente un precipitado blanco, el cual fue filtrado, lavado con EtOH helado y secado a vacío. El IR del producto sugería que se trataba del sulfato de *N,N'*-bis(2-aminobencil)etano-1,2-diaminio.

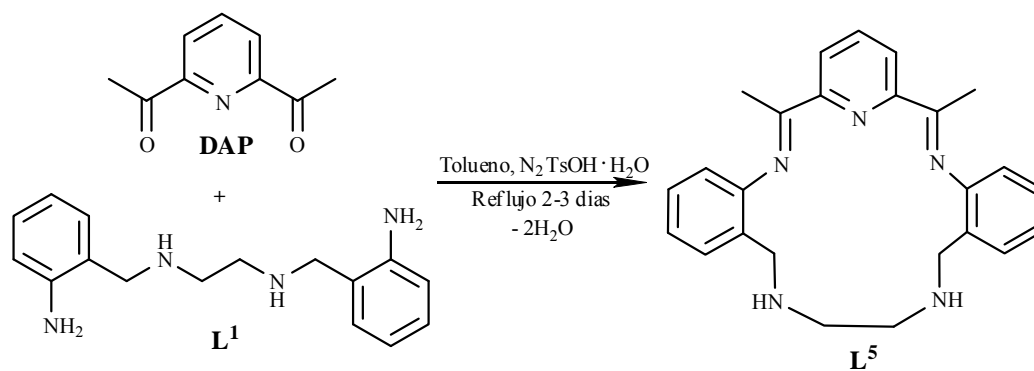
3.1.4.3.1 Ácido *p*-toluensulfónico a Temperatura Ambiente. Sobre una disolución de **DAP** (163 mg, 1.01 mmol) y ácido *p*-toluensulfónico (*p*-TsOH·H₂O) (38 mg, 0.22 mmol) en tolueno (35 mL) se agregó **L¹** (281 mg, 1.04 mmol) disuelto en el mismo disolvente (15 mL). La mezcla se mantuvo en agitación a temperatura ambiente por 2 días obteniendo un precipitado crema. Posteriormente fue purificado disolviéndolo con la mínima cantidad de metanol, generando cristales incoloros en forma de agujas (Esquema 8).



Esquema 8

Rdto: 32.0%. Punto de fusión: 185.0-186.0 °C (descompone). Microanálisis C₃₀H₃₈N₄O₆S₂ % experimental (% teórico): 58.61 (58.64) %C, 6.23 (6.67) %H, 9.11 (9.52) %N, 10.43 (10.20%) %S. IR (KBr, cm⁻¹) ν_{as}(NH) 3394, ν_s(NH) 3352, δ(NH) 1657, ν_{as}(SO₃) 1124, ν_s(SO₃) 1011, δ_s(SO₃) 684, δ_{as}(SO₃) 569.

3.1.4.3.2 Ácido *p*-toluensulfónico a Temperatura de Ebullición. El macrociclo **L⁵** se preparó mediante la condensación entre **DAP** y **L¹** en presencia de una cantidad catalítica de ácido *p*-toluensulfónico y condiciones de alta dilución (Esquema 9).



Esquema 9

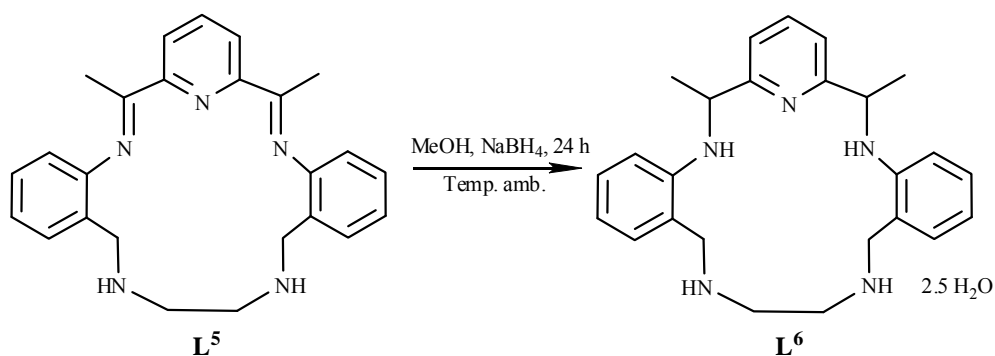
Fue preparada una disolución de **DAP** (0.7349 g, 4.50 mmol) y ácido *p*-toluensulfónico monohidrato (*p*-TsOH·H₂O) (0.0600 g, 0.315 mmol) en tolueno (100 mL). La mezcla se mantuvo a ebullición por 30 min. A continuación fue añadida lentamente (aproximadamente 20 min.) una disolución de **L¹** (1.2166 g, 4.50 mmol) en el mismo disolvente (60 mL). La disolución amarillo-anaranjado resultante se mantuvo a ebullición en atmósfera de N₂ por 60 h. Para homogenizar la temperatura de la mezcla fue necesario emplear un baño de glicerina, así como una trampa Dean-Stark para la separación del agua derivada de la condensación. Posteriormente el disolvente fue evaporado en su totalidad dejando un aceite anaranjado-rojizo el cual fue secado en línea de vacío. A continuación se añadió etanol caliente (20 mL) precipitando un sólido amarillo-anaranjado claro, el cual fue filtrado, lavado con etanol y éter etílico y finalmente secado a vacío. El sólido fue caracterizó como el hemihidrato **L⁵·0.5H₂O**.

Rdto: 58.0%. Punto de fusión: 151.0-152.5 °C (descompone). Microanálisis C₂₅H₂₇N₅·0.5H₂O % experimental (% teórico): 73.17 (73.86) %C, 7.02 (6.94) %H, 19.12

(17.23) %N. IR (KBr, cm^{-1}) $\nu(\text{NH})$ 3398, $\nu(\text{CH}_3)$ 2976, $\nu(\text{CH}_2)$ 2923, 2856, $\nu(\text{-C=N})$ 1607.

3.1.4.4 Síntesis del Macrociclo 2,13-dimetil-3,6,9,12-tetraaza-4,11(1,2)dibenzo-1(2,6)piridinaciclotridecafano L^6 .

La reducción de L^5 fue realizada en medio metanólico a temperatura ambiente empleando un exceso de NaBH_4 como agente reductor. A continuación se describe el procedimiento de reducción (Esquema 10).



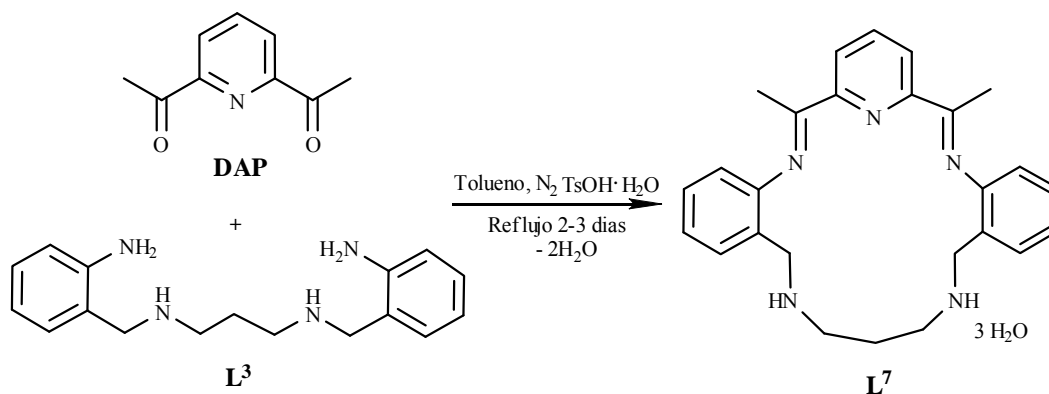
Esquema 10

Sobre una suspensión de L^5 (0.3001 g, 0.7556 mmol) en metanol (40 mL) fue añadido lentamente y con agitación constante un exceso de NaBH_4 (1.904 g, 50.83 mmol), al término de la efervescencia (24 h), el disolvente en la mezcla fue evaporado hasta sequedad, posteriormente se añadió agua destilada (50 mL) y se realizaron extracciones con CHCl_3 (3 x 15 mL), la fase orgánica fue secada con MgSO_4 anhidro, filtrada y el sólido lavado con CHCl_3 (2 x 15 mL), los filtrados fueron mezclados y evaporados hasta sequedad dejando un sólido rojizo. Insoluble en MeOH, EtOH, MeCN, ligeramente soluble en acetona.

Rdto: 67.0%. Punto de fusión: 152.0 °C (descompone). Microanálisis C₂₅H₃₁N₅·2.5H₂O
 % experimental (% teórico): 66.97 (67.24) %C, 7.85 (8.13) %H, 14.25 (15.68) %N. IR
 (KBr, cm⁻¹) ν(NH) + ν(OH) 3409, ν(CH₃) 2969, ν(CH₂) 2926, 2862, ν(C=C)_{ar} 1596.

3.1.4.5 Síntesis Macrociclo 2,14-dimetil-3,13-diimina-6,10-diamino-4,12(1,2)dibenzo-1(2,6)piridinaciotetradecafano L⁷ por Medio de Catálisis Ácida.

El macrociclo L⁷ se preparó mediante la condensación entre DAP y L³ en presencia de una cantidad catalítica de ácido *p*-toluensulfónico y condiciones de alta dilución (Esquema 11).



Esquema 11

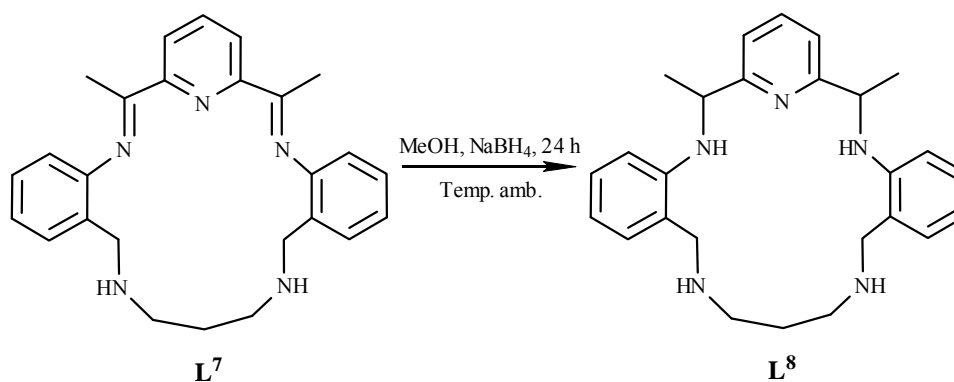
Se mezcló DAP (0.6111 g, 3.75 mmol) con ácido *p*-toluensulfónico monohidrato (*p*-TsOH·H₂O) (0.130 g, 0.75 mmol) en tolueno (160 mL), y se mantuvo a ebullición por 20 min. Sobre ésta disolución fue añadida lentamente (aproximadamente en 10 min.) una disolución de L³ (1.0559 g, 3.72 mmol) en el mismo disolvente (22 mL). La disolución amarilla intensa se mantuvo a ebullición en baño de glicerina y atmósfera de N₂ por 44 h. Fue necesario emplear una trampa Dean-Stark para la separación del agua formada durante la condensación de Schiff. Se dejó enfriar y fue concentrada a sequedad dejando un aceite anaranjado-rojizo, el cual fue secado en línea de vacío. Posteriormente

fue añadido éter etílico (15 mL) formando un sólido, el cual fue separado, lavado con éter etílico y secado en línea de vacío. El sólido fue caracterizado como **L⁷**.

Rdto: 24.9%. Punto de fusión: 125.0-126.8 °C (descompone). Microanálisis C₂₆H₂₉N₅ 3H₂O % experimental (% teórico): 67.28 (67.07) %C, 6.87 (7.58) %H, 13.98 (15.04) %N. IR (KBr, cm⁻¹) $\nu(\text{NH}) + \nu(\text{OH})$ 3414, $\nu(\text{CH}_3)$ 2975, $\nu(\text{CH}_2)$ 2926, 2861, $\nu(-\text{C}=\text{N})$ 1608.

3.1.4.6 Síntesis del Macrociclo 2,14-dimetil-3,6,10,13-tetraaza-4,11(1,2)dibenzo-1(2,6)piridinaciotetradecafano **L⁸**.

La reducción de **L⁷** fue realizada en medio metanólico a temperatura ambiente empleando NaBH₄ como agente reductor. A continuación se describe el procedimiento de reducción (Esquema 12).



Esquema 12

A una suspensión de **L⁷** (0.4114 g, 1.000 mmol) en metanol (50 mL) le fue añadida lenta y cuidadosamente NaBH₄ en exceso (1.804 g, 48.75 mmol). La mezcla se agitó hasta desaparición de la efervescencia (24 h). Posteriormente, se evaporó hasta sequedad, fue agregada agua destilada (65 mL) y se realizaron extracciones con CHCl₃ (4 x 20 mL), la fase orgánica fue secada con MgSO₄ anhidro, filtrada y el sólido lavado con CHCl₃ (3

x 10 mL), los extractos fueron mezclados y concentrados a sequedad dejando un aceite rojizo. La adición de éter etílico generó un sólido rojizo caracterizado como **L⁸**.

Rdto: 26.2%. Punto de fusión: 135.0 °C (descompone). Microanálisis C₂₆H₃₃N₅ % experimental (% teórico): 74.85 (75.14) %C, 8.02 (8.00) %H, 17.38 (16.85) %N. IR (KBr, cm⁻¹) $\nu(\text{NH})$ 3289, $\nu(\text{CH}_3)$ 2970, $\nu(\text{CH}_2)$ 2904, 2854, $\nu(\text{C}=\text{N})_{\text{py}}$ 1594.

3.1.5 Macroligando tipo Polioxaaza

Para la síntesis de los macrociclos polioxaaza primeramente fue sintetizado el macroligando precursor 2,6-bis(2-formilfenoximetil)piridina **L⁹** que resultó ser un excelente agente para la formación de complejos con los iones lantánidos. Su síntesis se describe a continuación:

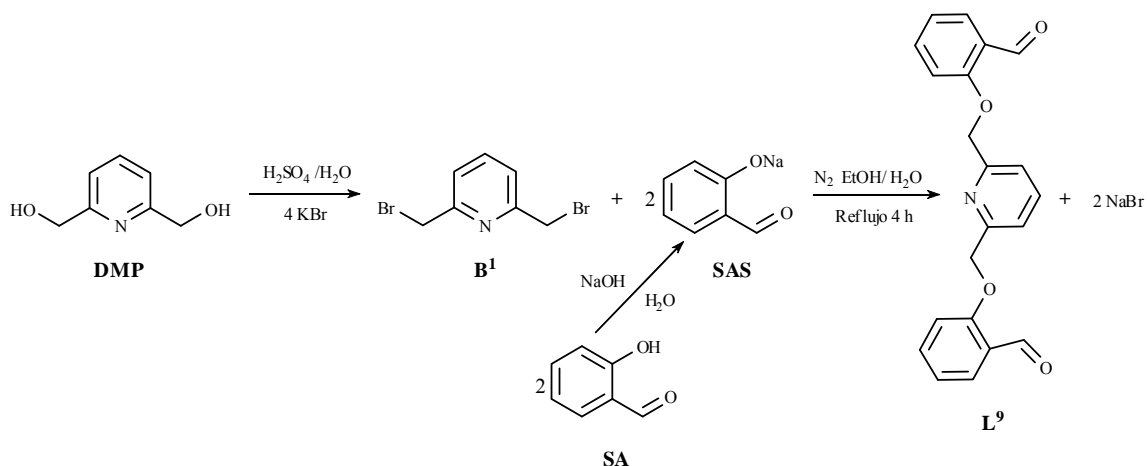
3.1.5.1 Síntesis del Macroligando **L⁹**.

El macroligando polioxaaza **L⁹** fue sintetizado mediante condensación de Williamson entre 2,6-dibromometilpiridina (**B¹**) y 2-formilfenolato de sodio (**SAS**) en atmósfera inerte en dos etapas (Esquema 13), mediante el procedimiento que se describe más adelante.

Primera etapa. Obtención de 2,6-dibromometilpiridina (**B¹**).

Se preparó una disolución de **DMP** (2.7685 g, 19.80 mmol) y KBr (7.5651 g, 63.50 mmol) en agua destilada (20 mL), lentamente y con agitación fue añadido H₂SO₄ (20 mL), posteriormente se calentó a reflujo por 2 h. La mezcla se dejó enfriar y una vez que alcanzó temperatura ambiente fue neutralizada añadiendo lentamente y con agitación

magnética una disolución de NaOH al 50% hasta la aparición de un sólido blanco **B¹**, el cual fue filtrado y secado a vacío. El producto se purificó por recristalización con éter de petróleo. *PRECAUCIÓN: El derivado **B¹** es altamente lacrimógeno y en cantidades traza puede causar daños a la dermis.*



Esquema 13

Rdto: 24.0%. Punto de fusión: 86.0-87.0 °C. Microanálisis $\text{C}_7\text{H}_7\text{NBr}_2$ % experimental (% teórico): 32.03 (31.73) %C, 2.19 (2.66) %H. 5.09 (5.29) %N. IR (KBr, cm^{-1}) $\nu(\text{C}=\text{N})_{\text{ar}}$ 1578, $\nu(\text{C}-\text{Br})$ 597.

Segunda etapa. Obtención del macroligando 2,6-bis(2-formilfenoximetil)piridina (**L⁹**).

Sobre una disolución de NaOH (1.002 g, 25.00 mmol) en agua (40 mL) fue añadida una disolución de 2-hidroxibenzaldehído (**SA**) (2.4 mL) en etanol absoluto (2.5 mL), la mezcla se calentó y agitó por 10 min formando **SAS**. A continuación la mezcla fue transferida a un recipiente que contenía una suspensión de **B¹** (3.0069 g, 11.30 mmol) en etanol absoluto (40 mL), el sistema fue purgado varias veces con N_2 y calentado a reflujo

por 4 h en atmósfera inerte. Se dejó enfriar, el producto obtenido fue filtrado a vacío y purificado por recristalización en mezcla 1:1 éter etílico-cloroformo.

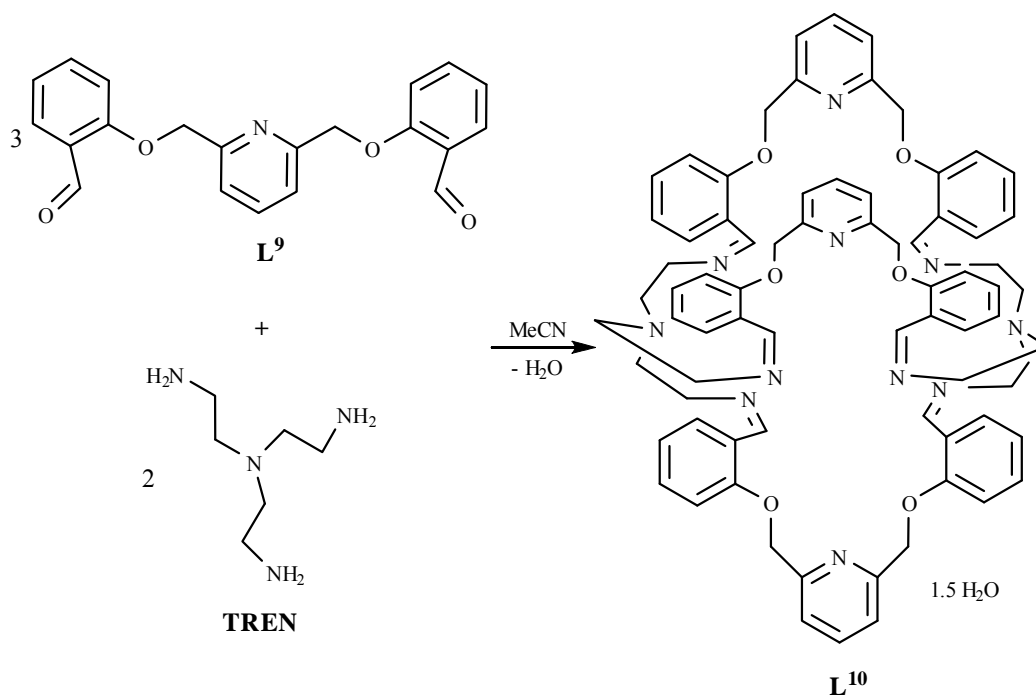
Rdto: 68.0%. Punto de fusión: 142.0-143.0 °C. Microanálisis $C_{21}H_{17}NO_4$ % experimental (% teórico): 72.36 (72.61) %C, 4.82 (4.93) %H, 3.98 (4.03) %N. IR (KBr, cm^{-1}) $\nu(CH_2)$ 2914, 2855, $\nu(C=O)$ 1687, $\nu(C=C)_{ar}$ 1596, $\nu(C-O-C)$ 1241.

3.1.5.2 Síntesis del Macrobiciclo tipo Criptando L^{10} .

El macrobiciclo L^{10} se obtuvo mediante la condensación directa entre L^9 y tris-(2-aminoetil)amina (**TREN**) en relación molar 3:2. de acuerdo al Esquema 14.

Sobre una disolución de L^9 (0.2009 g, 0.5789 mmol) en MeCN (100 mL) a temperatura ambiente se añadió gota a gota (aproximadamente 4h) una disolución de **TREN** (0.0679 g, 0.4650 mmol) en el mismo disolvente (50 mL). La suspensión lechosa se mantuvo en agitación por 24 h. A continuación fue filtrada, lavada con MeCN, éter etílico y secada a vacío, dando un sólido amarillo claro identificado como el macrobiciclo hidratado L^{10} .

Rdto: 82.0%. Punto de fusión: 157 °C. Microanálisis $C_{75}H_{75}N_{11}O_6 \cdot 1.5H_2O$ % experimental (% teórico): 71.79 (71.86) %C, 6.13 (6.27) %H, 11.89 (12.29) %N. IR (KBr, cm^{-1}) $\nu(OH)$ 3424, $\nu(CH_2)$ 2888, 2834, $\nu(-C=N)$ 1636, $\nu(C=C)_{ar}$ 1597, $\nu(C-O-C)$ 1241. 1H RMN ($CDCl_3$): δ 2.9 (12H, CH_2), 3.7 (12H, CH_2), 5.18 (12H, CH_2), 6.92 (6H, HAr), 7.31 (6H, HAr), 7.70 (12H, Pyr H, H Ar), 7.88 (6H, HAr), 8.61 (3H, PyrH), 8.80 (6H, H C=N). FAB⁺ (m/z): 1227 [M + H]⁺.



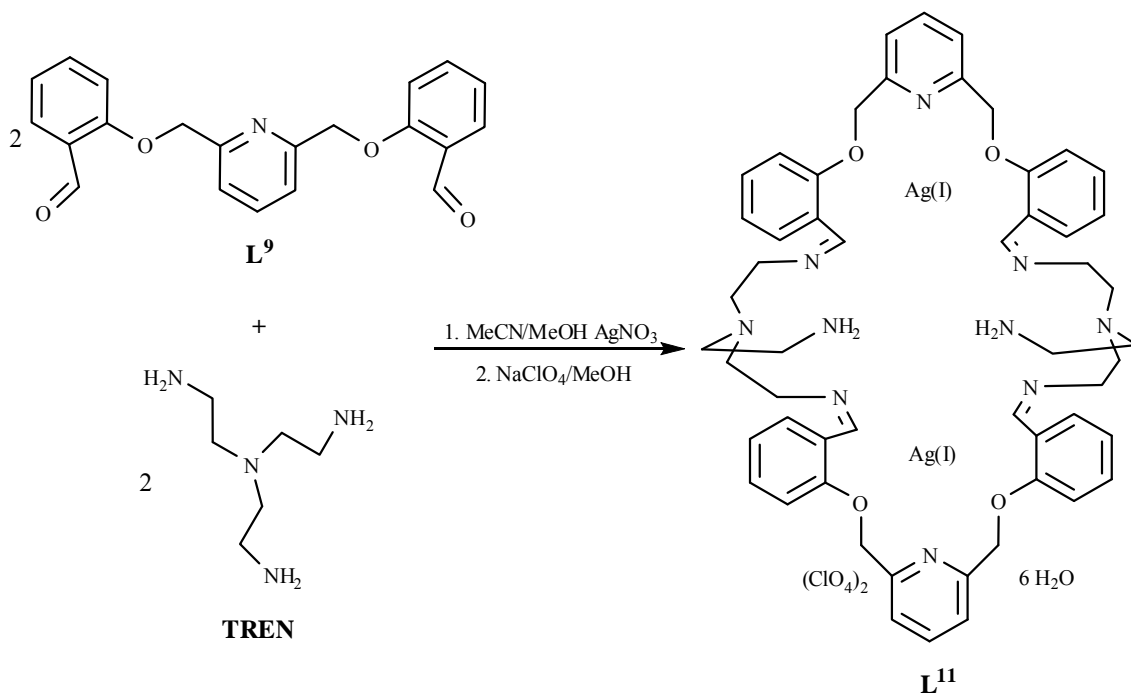
Esquema 14

3.1.5.3 Síntesis del Macrociclo Brazos Colgantes **L¹¹**.

El macrociclo **L¹¹** se obtiene mediante condensación entre **L⁹** y **TREN** manteniendo una relación molar 1:1 (Esquema 15).

Evitando su exposición a la luz, se mezcló **L⁹** (0.2059 g, 0.5927 mmol) con AgNO₃ (0.2911 g, 1.713 mmol) en MeCN (50 mL), manteniendo la mezcla en ebullición durante 15 min. Sobre ésta disolución fue agregada lentamente (aprox. en 5 min.) una disolución de **TREN** (0.0830 g, 0.5675 mmol) en metanol. La disolución se mantuvo a ebullición durante 18 h en atmósfera de N₂. A continuación se filtró en caliente para separar el sólido negro de plata, el filtrado fue recibido en una disolución metanólica (10 mL) de NaClO₄ (1.0036 g, 8.196 mmol). Inmediatamente fue evaporado parte del disolvente (aprox. 15 mL) observando la aparición de un sólido amarillo claro, la mezcla se dejó en el congelador por 24 h. A continuación fue filtrado, lavado con MeCN y secado a vacío.

El sólido amarillo claro obtenido, resultó estable al ambiente y fue identificado como $\text{Ag}_2\text{L}^{11}(\text{ClO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_6$.

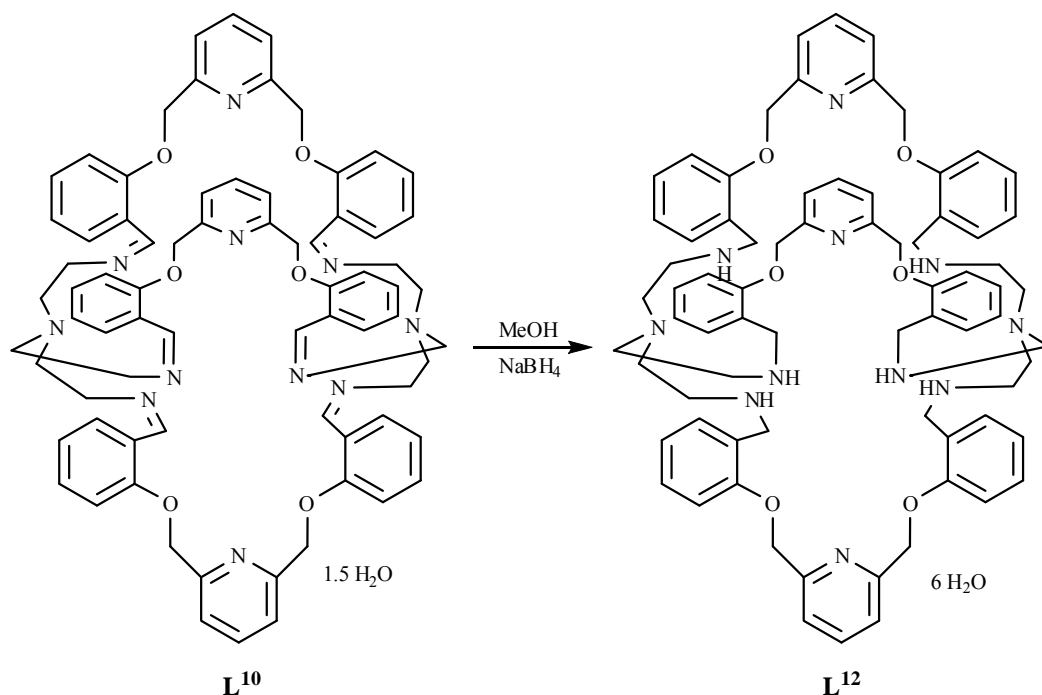


Esquema 15

Rdto: 82.0%. Punto de fusión: 183.0-184.0 °C (descompone). Microanálisis $\text{C}_{54}\text{H}_{70}\text{Ag}_2\text{Cl}_2\text{N}_{10}\text{O}_{12} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ % experimental (% teórico): 44.78 (45.11) %C, 4.93 (5.19) %H, 9.58 (9.74) %N. IR (KBr, cm^{-1}) $\nu(\text{OH})$ 3531, $\nu_{\text{as}}(\text{NH})$ 3370, $\nu_{\text{s}}(\text{NH})$ 3336, $\nu(\text{CH}_2)$ 2914, 2850, $\nu(\text{-C=N})$ 1635, $\nu(\text{C=C})_{\text{ar}}$ 1599, $\nu(\text{C-O-C})$ 1244, $\nu(\text{ClO}_4)$ 1094, 622.

3.1.5.4 Síntesis del Macrociclo L^{12} .

El macrociclo L^{12} se obtuvo mediante la reducción selectiva de los grupos imino presentes en L^{10} en presencia de NaBH_4 (Esquema 16).



Esquema 16

Sobre una suspensión de L^{10} (0.1405 g, 0.1146 mmol) en MeOH (100 mL) fue añadido lentamente (30 min) a temperatura ambiente y agitación vigorosa NaBH_4 en exceso (0.8901 g, 23.57 mmol). La mezcla permaneció agitada a temperatura ambiente durante 24 h. A continuación fue calentada a reflujo por 2 h y se dejó enfriar. Se concentró a sequedad, fueron realizadas varias extracciones añadiendo agua (30 mL) y CHCl_3 (3 x 20 mL). Durante la extracción persistió un sólido amarillo claro el cual fue separado. Las fases fueron separadas. La fase orgánica se secó con MgSO_4 anhidro y se concentró a sequedad dejando un aceite amarillo. El análisis por IR del aceite mostró señales características de grupos carbonilo y fue descartado. El sólido amarillo claro fue filtrado, lavado con éter etílico y secado a vacío. Fue identificado como L^{12} .

Rdto: 47.0%. Punto de fusión: 189.0 °C (descompone). Microanálisis $C_{75}H_{87}N_{11}O_6 \cdot 6H_2O$ % experimental (% teórico): 66.96 (66.89) %C, 7.99 (7.41) %H, 11.41 (11.44) %N. IR (KBr, cm^{-1}) $\nu(OH)$ 3425, $\nu(CH_2)$ 2929, 2823, $\nu(C=C)_{ar}$ 1594, $\nu(C-O-C)$ 1236.

3.1.6 Reacciones de Formación de Complejos con Macroligandos Acíclicos tipo Poliaza

3.1.6.1 Reacciones de Formación de Complejos del Macroligando Precursor L^1 .

La síntesis de los complejos con el macroligando L^1 se llevó a cabo empleando 2 técnicas, a) por transmetalación del complejo de manganeso $[MnL^1(NO_3)_2]$ y b) por reacción directa. Ambas fueron realizadas a temperatura ambiente.

3.1.6.1.1 Reacciones de Transmetalación. A una suspensión del complejo $[MnL^1(NO_3)_2]$ (0.100 g, 0.222 mmol) en 5 mL de etanol fue añadida, por separado, una disolución (0.225 mmol) de los percloratos de los siguientes iones metálicos Zn(II), Ni(II) y Cu(II), la mezcla fue agitada magnéticamente a temperatura ambiente por 15 min. Los sólidos obtenidos fueron centrifugados, lavados con etanol frío y éter etílico y secados a vacío. Los complejos se caracterizaron por punto de fusión, espectroscopia infrarroja, análisis elemental; además en el caso en que se aislaron cristales adecuados, por difracción de rayos X de monocristal. *PRECAUCIÓN: Se han reportado explosiones violentas por el manejo de la sal anhidra $Ni(ClO_4)_2$ cuando se ha secado a vacío. Para mayor seguridad utilizar la sal hidratada $Ni(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$.*

[ZnL¹](NO₃)]ClO₄ (sólido crema)

Rdto: 35.0%. Punto de fusión: 238.0 °C (descompone). Microanálisis C₁₆H₂₂ClN₅O₇Zn % experimental (% teórico): 38.24 (38.65) %C, 4.87 (4.46) %H, 14.76 (14.08) %N. IR (KBr, cm⁻¹) v_{as}(NH) 3429, v_s(NH) 3304, δ(NH) 1620, v_s(NO₂) 1466, v_{as}(NO₂) 1286, ρ(NO₂) 813, v_{as}(Cl-O) 1075, δ_{as}(O-Cl-O) 620.

[NiL¹](NO₃)](ClO₄) (sólido azul)

Rdto: 63.0%. Punto de fusión: 274.0-280.0 °C (descompone). Microanálisis C₁₆H₂₂ClN₅O₇Ni % experimental (% teórico): 39.24 (39.18) % C, 4.51 (4.52) %H, 14.23 (14.39) %N. IR (KBr, cm⁻¹) v_{as}(NH) 3399, v_s(NH) 3304, δ(NH) 1620, v(NO₃⁻)_{iónico} 1384, v_{as}(Cl-O) 1084, δ_{as}(O-Cl-O) 622.

[CuL¹](NO₃)](ClO₄) (sólido azul-violeta)

Rdto: 89.0%. Punto de fusión: 220.0-222.0 °C (descompone). Microanálisis C₁₆H₂₂ClN₅O₇Cu % experimental (% teórico): 38.68 (38.79) %C, 4.13 (4.48) %H, 13.80 (14.14) %N. IR (KBr, cm⁻¹) v_{as}(NH) 3271, v_s(NH) 3236, δ(NH) 1620, v(NO₃⁻)_{iónico} 1383, v_{as}(Cl-O) 1093, δ_{as}(O-Cl-O) 622.

[CuL¹][CuCl₄] (sólido verde oscuro)

Rdto: 13.0%. Punto de fusión: 167.0-168.0 °C (descompone). Microanálisis C₁₆H₂₂Cl₄Cu₂N₄ % experimental (% teórico): 36.13 (35.63) %C, 4.30 (4.11) %H, 11.01 (10.39) %N. IR (KBr, cm⁻¹) v_{as}(NH) 3248, v_s(NH) 3140, δ(NH) 1615.

$[\text{H}_4\text{L}^1]^{4+} \cdot 1.5(\text{NO}_3^-) \cdot 2.5(\text{ClO}_4^-)$ (sólido amarillo claro)

Rdto: 68.0%. Punto de fusión: 160.0 °C (descompone). Microanálisis $\text{C}_{16}\text{H}_{26}\text{Cl}_{2.5}\text{N}_{5.5}\text{O}_{14.5}$ % experimental (% teórico): 31.83 (31.19) %C, 4.32 (4.25) %H, 12.15 (12.51) %N. IR (KBr, cm^{-1}) $\nu(\text{CH}_2)$ 2942, 2787, $\nu(\text{NO}_3^-)_{\text{iónico}}$ 1384, $\nu(\text{CO}_4^-)$ 1084 y 630.

3.1.6.1.2 Reacciones vía Directa. Sobre una disolución de L^1 (0.100 g, 0.37 mmol) en 5 mL de etanol fue añadida una disolución (0.385 mmol) de los percloratos de Cu(II) y Ni(II), éste último en acetonitrilo, las mezclas fueron agitadas a temperatura ambiente durante 20 min. Los sólidos obtenidos fueron centrifugados, lavados con éter etílico y secados a vacío. Los complejos fueron caracterizaron mediante punto de fusión, espectroscopia infrarroja, análisis elemental; además en el caso en que se aislaron cristales adecuados, por difracción de rayos X de monocristal.

$[\text{CuL}^1](\text{ClO}_4)_2$ (sólido morado)

Rdto: 89.0%. Punto de fusión: 250.0 °C (descompone). Microanálisis $\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{Cl}_2\text{CuN}_4\text{O}_8$ % experimental (% teórico): 36.21 (36.07) %C, 4.56 (4.16) %H, 10.34 (10.52) %N. IR (KBr, cm^{-1}) $\nu_{\text{as}}(\text{NH})$ 3446, $\nu_{\text{s}}(\text{NH})$ 3313, $\delta(\text{NH})$ 1620, $\nu(\text{CO}_4^-)$ 1142, 1116, 1090 y 627.

$[\text{NiL}^1(\text{MeCN})_2](\text{ClO}_4)_2$ (sólido morado)

Rdto: 35.0%. Punto de fusión: 123.0 °C (descompone). Microanálisis $\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{Cl}_2\text{N}_6\text{NiO}_8$ % experimental (% teórico): 39.24 (39.37) %C, 4.87 (4.63) %H, 13.16 (13.78) %N. IR (KBr, cm^{-1}) $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ 2311 y 2285, $\nu_{\text{as}}(\text{Cl-O})$ 1085, $\delta_{\text{as}}(\text{O-Cl-O})$ 629.

3.1.6.2 Reacciones de Formación de Complejos del Macroligando Precursor L^2 .

Sobre una disolución de L^2 (0.060 g, 0.225 mmol) en 1 mL de metanol fue añadida una disolución (0.25 mmol) de los cloruros, nitratos y percloratos de Zn(II), Cu(II) y Ni(II), las mezclas se agitaron con ayuda de ultrasonido en caliente durante 2 min. En el caso de la sal de cloruro de cobre se utilizó una relación metal:ligando de 2:1. Los complejos que precipitaron fueron centrifugados, lavados con éter etílico, secados a vacío y caracterizados mediante punto de fusión, espectroscopia infrarroja y análisis elemental. Todos los intentos por aislar los complejos de L^2 solubles en MeOH por evaporación lenta de la disolución resultaron en la obtención de mezclas viscosas altamente coloridas de composición indefinida.

$[NiL^2](Cl)_2(H_2O)_{1.5}$ (sólido verde oscuro)

Rdto: 54.0%. Punto de fusión: 148.0 °C (descompone). Microanálisis $C_{16}H_{18}Cl_2N_4Ni$ $1.5H_2O$ % experimental (% teórico): 45.22 (45.43) %C, 4.94 (5.00) %H, 12.98 (13.25) %N. IR (KBr, cm^{-1}) $\nu(OH)$ 3473, $\nu_{as}(NH)$ 3415, $\nu_s(NH)$ 3289, $\nu(-C=N)$ 1610.

$[NiL^2(NO_3)](NO_3)$ (sólido café)

Rdto: 70.0%. Punto de fusión: 129.3 °C (descompone). Microanálisis $C_{16}H_{18}N_6NiO_6$ % experimental (% teórico): 42.47 (42.80) %C, 4.03 (4.04) %H, 18.98 (18.72) %N. IR (KBr, cm^{-1}) $\nu_{as}(NH)$ 3423, $\nu_s(NH)$ 3321, $\nu(-C=N)$ 1609, $\nu(NO_3)_{i\acute{o}nico}$ 1384, $\nu_s(NO_2)$ 1463, $\nu_{as}(NO_2)$ 1302, $\nu(N-O)$ 1033, $\rho(NO_2)$ 826.

$[\text{CuL}^2](\text{NO}_3)_2$ (sólido café oscuro)

Rdto: 88.0%. Punto de fusión: 153.5 °C (descompone). Microanálisis $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{CuN}_6\text{O}_6$ % experimental (% teórico): 42.00 (42.34) %C, 3.64 (4.00) %H, 18.02 (18.52) %N. IR (KBr, cm^{-1}) $\nu_{\text{as}}(\text{NH})$ 3453, $\nu_{\text{s}}(\text{NH})$ 3159, $\nu(-\text{C}=\text{N})$ 1645, $\nu(\text{NO}_3)_{\text{iónico}}$ 1384.

$[\text{CuL}^2][\text{CuCl}_4]$ (sólido café)

Rdto: 90.0%. Punto de fusión: 138.2-139.8 °C (descompone). Microanálisis $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{Cl}_4\text{Cu}_2\text{N}_4$ % experimental (% teórico): 35.84 (35.90) %C, 3.09 (3.39) %H, 11.09 (10.47) %N. IR (KBr, cm^{-1}) $\nu_{\text{as}}(\text{NH})$ 3417, $\nu_{\text{s}}(\text{NH})$ 3112, $\nu(-\text{C}=\text{N})$ 1642, $\delta(\text{Cu}-\text{Cl})$ 440.

$\text{Zn}(\text{L}^2)_2(\text{ClO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2$ (sólido crema)

Rdto: 40.0%. Punto de fusión: 184.8-186.0 °C (descompone). Microanálisis $\text{C}_{32}\text{H}_{36}\text{Cl}_2\text{N}_8\text{O}_8\text{Zn } 2\text{H}_2\text{O}$ % experimental (% teórico): 46.08 (46.14) %C, 5.01 (4.48) %H, 14.12 (13.45) %N. IR (KBr, cm^{-1}) $\nu_{\text{as}}(\text{NH})$ 3398, $\nu_{\text{s}}(\text{NH})$ 3321, $\nu(-\text{C}=\text{N})$ 1610, $\nu(\text{CO}_4^-)$ 1192, 1120, 1106, 624.

$\text{CeL}^2(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_{2.5}$

Rdto: 87.1%. Punto de fusión: 124.5-125.8 °C (descompone). Microanálisis $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{CeN}_7\text{O}_9 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ % experimental (% teórico): 29.46 (30.14) %C, 2.71 (3.64) %H, 20.74 (15.38) %N. IR (KBr, cm^{-1}) $\nu_{\text{s}}(\text{OH})_{\text{libre}}$ 3541, $\nu(\text{OH})$ 3448, $\nu_{\text{as}}(\text{NH})$ 3324, $\nu_{\text{s}}(\text{NH})$ 3280, $\nu(-\text{C}=\text{N})$ 1627, $\nu_{\text{s}}(\text{NO}_2)$ 1483, $\nu(\text{NO}_3)_{\text{iónico}}$ 1383, $\nu_{\text{as}}(\text{NO}_2)$ 1300, $\nu(\text{N}-\text{O})$ 1029, $\rho(\text{NO}_2)$ 814.

3.1.6.3 Reacciones de Formación de Complejos del Macroligando Precursor L³.

Los intentos para la formación de complejos con L³ resultaron en la obtención de productos aceitosos difíciles de purificar. La reacción de condensación 1:1 entre L³ y 2,6-diacetilpiridna (**DAP**) en presencia de iones Ce(III) como agente de plantilla en medio etanólico formó el correspondiente complejo de Ce(III) con el precursor diamínico L³.

CeL³(NO₃)₃(H₂O)_{1.5} (sólido crema)

Rdto: 63.5%. Punto de fusión: 164.1-165.0 °C (descompone). Microanálisis C₁₇H₂₄CeN₇O₉ 1.5H₂O % experimental (% teórico): 32.29 (32.03) %C, 3.84 (4.27) %H, 15.03 (15.38) %N. IR (KBr, cm⁻¹) ν_s(NH) 3384, δ(NH) 1625, ν_s(NO₂) 1459, ν(NO₃⁻)_{iónico} 1384, ν_{as}(NO₂) 1314, ν(N-O) 1034, ρ(NO₂) 817.

3.1.6.4 Reacciones de Formación de Complejos del Macroligando Precursor L⁴.

Sobre una disolución de L⁴ (0.070 g, 0.25 mmol) en 1 mL de metanol fue añadida una disolución (0.25 mmol) de los cloruros, nitratos y percloratos Zn(II), Cu(II) y Ni(II), se agitaron con ayuda de un baño de ultrasonido en caliente durante 2 min. Los complejos con cloruro de cobre fueron realizados empleando una relación molar metal:ligando 1:1 y 2:1. Los sólidos obtenidos fueron centrifugados, lavados con éter etílico y secados a vacío. Los complejos fueron caracterizados mediante punto de fusión, espectroscopia infrarroja y análisis elemental. Todos los complejos de nitratos fueron solubles en el medio de reacción imposibilitando su aislamiento. *PRECAUCION: Se han reportado explosiones violentas por el manejo de la sal anhidra Ni(ClO₄)₂ cuando se ha secado a vacío. Para mayor seguridad utilizar la sal hidratada Ni(ClO₄)₂·6H₂O.*

[CuL⁴][CuCl₄] (Sólido café verdoso)

Rdto: 78.4%. Punto de fusión: 181.0 °C (descompone). Microanálisis C₁₇H₂₀Cl₄Cu₂N₄
% experimental (% teórico): 36.93 (37.17) %C, 3.46 (3.67) %H, 9.90 (10.20) %N. IR
(KBr, cm⁻¹) ν_{as}(NH) 3252, ν_s(NH) 3192, ν(-C=N) 1632, δ(Cu-Cl) 436.

[CuL⁴](ClO₄)₂(H₂O) (sólido verde grisáceo)

Rdto: 90.6%. Punto de fusión: 173.7-174.5 °C (descompone). Microanálisis
C₁₇H₂₀Cl₂CuN₄O₈ H₂O % experimental (% teórico): 36.06 (36.41) %C, 3.78 (3.95) %H,
10.56 (9.99) %N. IR (KBr, cm⁻¹) ν_{as}(NH) 3440, ν_s(NH) 3164, ν(-C=N) 1636, ν(CO₄⁻)
1146, 1118, 1083, 626.

[CuL⁴](Cl)₂(H₂O)₂ (sólido verde grisáceo)

Rdto: 85.2%. Punto de fusión: 128.2-129.8 °C (descompone). Microanálisis
C₁₇H₂₀Cl₂CuN₄ 2H₂O % experimental (% teórico): 45.01 (45.29) %C, 5.37 (5.37) %H,
12.12 (12.43) %N. IR (KBr, cm⁻¹) ν(OH) 3457, ν_s(NH) 3136, ν(CH₂) 2918, 2862,
ν(-C=N) 1633, ν(Cu-Cl) 425.

[NiL⁴(MeCN)₂](ClO₄)₂ (sólido verde)

Rdto: 78.0%. Punto de fusión: 136.2-137.5 °C (descompone). Microanálisis
C₂₁H₂₆Cl₂N₆NiO₈ % experimental (% teórico): 39.89 (40.68) %C, 4.02 (4.23) %H, 13.15
(13.55) %N. IR (KBr, cm⁻¹) ν_{as}(NH) 3423, ν_s(NH) 3237, ν(-C≡N) 2316, 2279, 2258,
ν(-C=N) 1633, ν(CO₄⁻) 1146, 1115, 1086 y 628.

$[\text{NiL}^4](\text{Cl})_2(\text{H}_2\text{O})_2$ (sólido verde)

Rdto: 94.8%. Punto de fusión: 151.0-151.9 °C (descompone). Microanálisis $\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{Cl}_2\text{N}_4\text{Ni} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ % experimental (% teórico): 45.24 (45.78) %C, 5.59 (5.42) %H, 12.33 (12.56) %N. IR (KBr, cm^{-1}) $\nu_{\text{as}}(\text{NH})$ 3285, $\nu_{\text{s}}(\text{NH})$ 3172, $\nu(\text{CH}_2)$ 2912, 2858, $\nu(-\text{C}=\text{N})$ 1637.

3.1.7 Reacciones de Formación de Complejos con Macrociclos tipo Poliaza

3.1.7.1 Reacciones de Formación de Complejos con el Macrociclo L^5 .

Sobre una disolución de L^5 (0.030 g, 75.56 mmol) en 0.5 mL de CHCl_3 fue añadido 0.5 mL de una disolución (75 mmol) de percloratos y nitratos de Zn(II), Cu(II) y Ni(II) en EtOH, se agitaron a temperatura ambiente. Los sólidos obtenidos fueron centrifugados, lavados con éter etílico y secados a vacío. Los complejos fueron caracterizados mediante punto de fusión, espectroscopia infrarroja y análisis elemental. Los complejos de nitrato de Zn(II) y Ni(II) fueron solubles en la mezcla de reacción EtOH/ CH_3Cl y no fue posible aislarlos.

$\text{CuL}^5(\text{ClO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2$ (sólido verde oscuro)

Rdto: 87.4%. Punto de fusión: 171.0-172.0 °C (descompone). Microanálisis $\text{C}_{25}\text{H}_{27}\text{Cl}_2\text{CuN}_5\text{O}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ % experimental (% teórico): 43.46 (44.14) %C, 4.23 (4.49) %H, 9.15 (10.06) %N. IR (KBr, cm^{-1}) $\nu(\text{OH})$ 3446, $\nu(-\text{C}=\text{N})$ 1634, $\nu(\text{CO}_4^-)$ 1146, 1119, 1086 y 628.

$\text{CuL}^5(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_6$ (sólido verde oscuro)

Rdto: 92.3%. Punto de fusión: 167.0-168.5 °C (descompone). Microanálisis $\text{C}_{25}\text{H}_{27}\text{CuN}_7\text{O}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ % experimental (% teórico): (49.79) %C, (4.85) %H, (16.26) %N. IR (KBr, cm^{-1}) $\nu(\text{OH})$ 3424, $\nu(-\text{C}=\text{N})$ 1620, $\nu(\text{NO}_3^-)$ iónico 1384.

$\text{ZnL}^5(\text{ClO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2$ (sólido crema)

Rdto: 76.9%. Punto de fusión: 173.1-174.6 °C (descompone). Microanálisis $\text{C}_{25}\text{H}_{27}\text{Cl}_2\text{N}_5\text{O}_8\text{Zn} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ % experimental (% teórico): 43.09 (43.03) %C, 5.03 (4.48) %H, 10.89 (10.04) %N. IR (KBr, cm^{-1}) $\nu(\text{OH})$ 3417, $\nu(-\text{C}=\text{N})$ 1632, $\nu(\text{CO}_4^-)$ 1146, 1114, 1086 y 626.

$\text{NiL}^5(\text{ClO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_{0.5}$ (sólido verde claro)

Rdto: 81.3%. Punto de fusión: 175.0-176.0 °C (descompone). Microanálisis $\text{C}_{25}\text{H}_{27}\text{Cl}_2\text{N}_5\text{NiO}_8 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ % experimental (% teórico): 45.95 (45.83) %C, 4.39 (4.15) %H, 11.24 (10.69) %N. IR (KBr, cm^{-1}) $\nu(\text{OH})$ 3437, $\nu(-\text{C}=\text{N})$ 1629, $\nu(\text{CO}_4^-)$ 1147, 1118, 1086 y 629.

3.1.7.2 Reacciones de Formación de Complejos con el Macrociclo L^6 .

Sobre una suspensión de L^6 (0.030 g, 74.81 μmol) en 1.0 mL de EtOH fue añadida una disolución (75 μmol) de nitrato de Cu(II), Zn(II) y Ni(II) en el mismo disolvente, se agitaron a temperatura ambiente. Los sólidos obtenidos fueron centrifugados, lavados con éter etílico y secados a vacío. Los complejos fueron caracterizados mediante punto de fusión, espectroscopia infrarroja y análisis elemental.

[CuL⁶](NO₃)₂(H₂O) (sólido verde oscuro)

Rdto: 88.9%. Punto de fusión: 161.0-162.0 °C (descompone). Microanálisis C₂₅H₃₁CuN₇O₆ H₂O % experimental (% teórico): 48.98 (49.46) %C, 5.87 (5.48) %H, 14.80 (16.15) %N. IR (KBr, cm⁻¹) ν(OH) + ν(NH) 3445, ν(CH₃) 2974, ν(CH₂) 2931, 2873, ν(C=C)_{ar} 1609, ν(NO₃)_{iónico} 1384.

[ZnL⁶(NO₃)](NO₃)(H₂O) (sólido crema)

Rdto: 81.2%. Punto de fusión: 169.0-171.2 °C (descompone). Microanálisis C₂₅H₃₃N₇O₇Zn % experimental (% teórico): 49.12 (49.31) %C, 5.02 (5.46) %H, 17.01 (16.10) %N. IR (KBr, cm⁻¹) ν(OH) + ν(NH) 3450, ν(CH₃) 2971, ν(CH₂) 2926, 2866, (C=C)_{ar} 1609, ν_s(NO₂) 1452, ν(NO₃)_{iónico} 1384, ν_{as}(NO₂) 1309, ν(N-O) 1029, ρ(NO₂) 815.

[NiL⁶(NO₃)](NO₃)(H₂O) (sólido verde claro)

Rdto: 69.6%. Punto de fusión: 178.0-180.6 °C (descompone). Microanálisis C₂₅H₃₃N₇NiO₇ % experimental (% teórico): 50.05 (49.86) %C, 5.69 (5.52) %H, 15.49 (16.28) %N. IR (KBr, cm⁻¹) ν(OH) + ν(NH) 3442, ν(CH₃) 2975, ν(CH₂) 2929 2864, (C=C)_{ar} 1609, ν_s(NO₂) 1452, ν(NO₃)_{iónico} 1384, ν_{as}(NO₂) 1309, ν(N-O) 1038, ρ(NO₂) 817.

3.1.8 Estudio de Selectividad

Con objeto de estudiar el efecto de los grupos metilos en la periferia de la estructura del macrociclo L⁶ frente a los iones metálicos Cu(II), Ni(II), Zn(II) y Ag(I), se

determinó la selectividad de éstos iones a través del porcentaje molar del metal unido al macrociclo mediante absorción atómica.

Para la realización del estudio se siguió el siguiente procedimiento:

Los complejos obtenidos de L^6 se filtraron y los sólidos se lavaron con etanol, una vez secos y en función de la linealidad en la respuesta del equipo de absorción atómica y el rango de concentraciones de la curva de calibración de cada ion metálico, fueron pesados y disueltos en ácido nítrico los complejos metálicos, aforados a 250 mL con agua destilada. De las disoluciones anteriores se tomaron alícuotas de 10 mL y se aforó a 100 mL con agua destilada. Las disoluciones resultantes se analizaron por absorción atómica.

3.1.9 Reacciones de Formación de Complejos con Macroligandos tipo Polioxaaza

3.1.9.1 Reacciones de Formación de Complejos del Macroligando Precursor L^9 .

Sobre una suspensión de L^9 (0.135 g, 0.3836 mmol) en MeCN (10 mL) fue añadida una disolución de la sal $Ln(NO_3)_3 \cdot xH_2O$ ($Ln(III) = Y, Ce, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm$ y Yb) (0.788 mmol) en el mismo disolvente (2 mL), la mezcla se agitó durante 20 min. a temperatura ambiente, posteriormente, se calentó a ebullición entre 1 a 4 h, obteniéndose en la mayoría de los casos un sólido amarillo adherido a la superficie del matraz por encima del nivel de ebullición, finalmente se dejó enfriar. El sólido fue filtrado, lavado con MeCN, $CHCl_3$ y secado a vacío.

[Y(L⁹)₂(NO₃)₃(H₂O)₂] (sólido amarillo)

Rdto: 60.5%. Punto de fusión: 159.0 °C (descompone). Microanálisis C₄₂H₃₈N₅O₁₉Y % experimental (% teórico): 49.88 (50.16) %C; 3.92 (3.81) %H; 7.37 (6.96) %N. IR (KBr, cm⁻¹) v(OH) 3425, v_s(C=O) 1686, v_s(C=O)1664, v_s(C=O-Y) 1634, v_s(NO₂) 1448, v_{as}(NO₂) 1306, v(N-O) 1027, ρ(NO₂) 814.

[Ce(L⁹)₂(NO₃)₃(H₂O)₂] (sólido amarillo)

Rdto: 46.0%. Punto de fusión: 156.0 °C (descompone). Microanálisis C₄₂H₃₈N₅O₁₉Ce % experimental (% teórico): 47.5 (47.73) %C; 3.51 (3.62) %H; 7.01 (6.63); %N. IR (KBr, cm⁻¹) v(OH) 3458, v_s(C=O)1664, v_s(C=O-Ce) 1644, v_s(NO₂) 1461, v_{as}(NO₂) 1301, v(N-O) 1057, ρ(NO₂) 818, δ(NO₂) 733.

[Sm(L⁹)₂(NO₃)₃(H₂O)₂] (sólido ligeramente amarillo)

Rdto: 38.0%. Punto de fusión: 159.0 °C (descompone). Microanálisis C₄₂H₃₈N₅O₁₉Sm % experimental (% teórico): 47.7 (47.27) %C; 3.85 (3.59) %H; 7.05 (6.56), %N. IR (KBr, cm⁻¹) v(OH) 3460, v_s(C=O) 1665, v_s(C=O-Sm) 1634, v_s(NO₂) 1466, v_{as}(NO₂) 1304, v(N-O) 1056, ρ(NO₂) 817.

[Eu(L⁹)₂(NO₃)₃(H₂O)₂] (sólido rojo)

Rdto: 29.9%. Punto de fusión: 153.0-158.0 °C (descompone). Microanálisis C₄₂H₃₈N₅O₁₉Eu % experimental (% teórico): 47.69 (47.2) %C; 4.03 (3.58) %H; 7.29 (6.55) %N. IR (KBr, cm⁻¹) v(OH) 3462, v_s(C=O) 1663, v_s(C=O-Eu) 1634, v_s(NO₂) 1446, v_{as}(NO₂) 1306, v(N-O) 1039, ρ(NO₂) 816.

[Gd(L⁹)₂(NO₃)₃(H₂O)₂] (sólido amarillo)

Rdto: 19.6%. Punto de fusión: 156.0 °C (descompone). Microanálisis C₄₂H₃₈N₅O₁₉Gd % experimental (% teórico): 47.03 (46.97) %C; 4.11 (3.57) %H; 5.96 (6.52) %N. IR (KBr, cm⁻¹) ν(OH) 3461, ν_s(C=O) 1663, ν_s(C=O-Gd) 1633, ν_s(NO₂) 1446, ν_{as}(NO₂) 1308, ν(N-O) 1039, ρ(NO₂) 816.

[Tb(L⁹)₂(NO₃)₃(H₂O)₂] (sólido amarillo)

Rdto: 12.1%. Punto de fusión: 153.0-154.0 °C (descompone). Microanálisis C₄₂H₃₈N₅O₁₉Tb % experimental (% teórico): 45.83 (46.9) %C; 3.75 (3.56) %H; 6.71 (6.51) %N. IR (KBr, cm⁻¹) ν(OH) 3405, ν_s(C=O) 1687, ν_s(C=O) 1656, ν_s(C=O-Tb) 1637, ν_s(NO₂) 1449, ν_{as}(NO₂) 1292, ν(N-O) 1025, ρ(NO₂) 814.

[Dy(L⁹)₂(NO₃)₃(H₂O)₂] (sólido amarillo)

Rdto: 61.0%. Punto de fusión: 153.0-156.0 °C (descompone). Microanálisis C₄₂H₃₈N₅O₁₉Dy % experimental (% teórico): 46.45 (46.74); %C; 3.50 (3.55) %H; 6.72 (6.49) %N. IR (KBr, cm⁻¹) ν(OH) 3425, ν_s(C=O) 1686, ν_s(C=O) 1664, ν_s(C=O-Dy) 1634, ν_s(NO₂) 1449, ν_{as}(NO₂) 1292, ν(N-O) 1025, ρ(NO₂) 813.

[Ho(L⁹)₂(NO₃)₃(H₂O)₂] (sólido rosa)

Rdto: 65.4%. Punto de fusión: 150.2-151.8 °C (descompone). Microanálisis C₄₂H₃₈N₅O₁₉Ho % experimental (% teórico): 45.58 (46.63) %C; 3.74 (3.54) %H; 6.99 (6.47) %N. IR (KBr, cm⁻¹) ν(OH) 3424, ν_s(C=O) 1687, ν_s(C=O) 1662, ν_s(C=O-Ho) 1635, ν_s(NO₂) 1448, ν_{as}(NO₂) 1296, ν(N-O) 1026, ρ(NO₂) 814.

[Er(L⁹)₂(NO₃)₃(H₂O)₂] (sólido rosa)

Rdto: 53.5%. Punto de fusión: 156.0-158.0 °C (descompone). Microanálisis C₄₂H₃₈N₅O₁₉Er % experimental (% teórico): 46.15 (46.53) %C; 3.90 (3.53) %H; 6.56 (6.46) %N. IR (KBr, cm⁻¹) ν(OH) 3422, ν_s(C=O) 1687, ν_s(C=O) 1662, ν_s(C=O-Er) 1633, ν_s(NO₂) 1446, ν_{as}(NO₂) 1293, ν(N-O) 1025, ρ(NO₂) 811.

[Tm(L⁹)₂(NO₃)₃(H₂O)₂] (sólido amarillo)

Rdto: 74.1%. Punto de fusión: 158.0 °C (descompone). Microanálisis C₄₂H₃₈N₅O₁₉Tm % experimental (% teórico): 45.24 (46.64) %C; 3.51 (3.53) %H; 6.69 (6.45) %N. IR (KBr, cm⁻¹) ν(OH) 3426, ν_s(C=O) 1687, ν_s(C=O) 1664, ν_s(C=O-Tm) 1633, ν_s(NO₂) 1448, ν_{as}(NO₂) 1289, ν(N-O) 1027, ρ(NO₂) 813.

[Yb(L⁹)₂(NO₃)₃(H₂O)₂] (sólido amarillo)

Rdto: 81.3%. Punto de fusión: 154.0 °C (descompone). Microanálisis C₄₂H₃₈N₅O₁₉Yb % experimental (% teórico): 45.4 (46.29) %C; 3.56 (3.51) %H; 7.01 (6.43) %N. IR (KBr, cm⁻¹) ν(OH) 3424, ν_s(C=O) 1687, ν_s(C=O) 1664, ν_s(C=O-Yb) 1635, ν_s(NO₂) 1449, ν_{as}(NO₂) 1290, ν(N-O) 1028, ρ(NO₂) 811.

3.1.9.2 Reacciones de Formación de Complejos del Macrobiciclo tipo Criptando L¹⁰.

Se suspendió L¹⁰ (0.035 g, 0.0285 mmol) en 1 mL de MeCN, fue añadida la sal de nitrato Ln(NO₃)₃·XH₂O (Ln(III) = Ce, Sm, Eu, Tb y Dy) (0.1450 mmol), la mezcla se agitó durante 2 min. en baño de ultrasonido, posteriormente, la mezcla fue centrifugada, el sólido resultante fue lavado con MeCN y éter etílico y secado a vacío.

CeL¹⁰(NO₃)₃(H₂O)₁₀ (sólido amarillo)

Rdto: 68.9%. Punto de fusión: 158.0-159.0 °C (descompone). Microanálisis C₇₅H₉₅CeN₁₄O₂₅ % experimental (% teórico): 51.48 (51.99) %C; 5.18 (5.53) %H; 10.86 (11.32); %N. IR (KBr, cm⁻¹) ν(OH) 3405, ν(-C=N) 1639, ν(NO₃)_{iónico} 1382, ν_s(NO₂) 1458, ν_{as}(NO₂) 1293, ν(N-O) 1039, ρ(NO₂) 821.

SmL¹⁰(NO₃)₃(H₂O)₁₀ (sólido amarillo)

Rdto: 91.1%. Punto de fusión: 154.1-155.3 °C (descompone). Microanálisis C₇₅H₉₅SmN₁₄O₂₅ % experimental (% teórico): 51.02 (51.68) %C; 5.66 (5.49) %H; 10.32 (11.25); %N. IR (KBr, cm⁻¹) ν(OH) 3458, ν(-C=N) 1632, ν(NO₃)_{iónico} 1383, ν_s(NO₂) 1455, ν_{as}(NO₂) 1301, ν(N-O) 1044, ρ(NO₂) 814.

EuL¹⁰(NO₃)₃(H₂O)₁₀ (sólido amarillo)

Rdto: 94.3%. Punto de fusión: 155.2-156.0 °C (descompone). Microanálisis C₇₅H₉₅EuN₁₄O₂₅ % experimental (% teórico): 51.23 (51.63) %C; 5.58 (5.49) %H; 11.71 (11.24); %N. IR (KBr, cm⁻¹) ν(OH) 3447, ν(-C=N) 1639, ν(NO₃)_{iónico} 1383, ν_s(NO₂) 1460, ν_{as}(NO₂) 1293, ν(N-O) 1034, ρ(NO₂) 818.

TbL¹⁰(NO₃)₃(H₂O)₁₁ (sólido amarillo)

Rdto: 96.1%. Punto de fusión: 153.0-154.0 °C (descompone). Microanálisis C₇₅H₉₇TbN₁₄O₂₆ % experimental (% teórico): 50.75 (50.90) %C; 5.2 (5.53) %H; 10.80 (11.08); %N. IR (KBr, cm⁻¹) ν(OH) 3448, ν(-C=N) 1633, ν(NO₃)_{iónico} 1383, ν_s(NO₂) 1461, ν_{as}(NO₂) 1293, ν(N-O) 1035, ρ(NO₂) 814, δ(NO₂) 726.

DyL¹⁰(NO₃)₃(H₂O)₁₂ (sólido amarillo)

Rdto: 68.0%. Punto de fusión: 156.2-157.9 °C (descompone). Microanálisis

C₇₅H₉₅DyN₁₄O₂₅ % experimental (% teórico): 49.76 (50.29) %C; 5.01 (5.57) %H; 11.46

(10.95); %N. IR (KBr, cm⁻¹) ν(OH) 3448, ν(-C=N) 1636, ν(NO₃)_{iónico} 1383.

Capítulo 4

4 DISCUSIÓN DE RESULTADOS

En el presente capítulo se realiza la discusión de los resultados analíticos derivados de la caracterización de los precursores, macroligandos y complejos sintetizados. El capítulo está dividido en tres secciones:

- 1) Discusión de resultados obtenidos derivados de la síntesis de macroligandos tipo poliaza.
- 2) Descripción a detalle de los resultados de la caracterización de los receptores tipo polioxaaza.
- 3) La última sección trata de los resultados obtenidos del estudio de complejamiento tanto de los macroligandos poliaza y polioxaaza con iones metálicos de transición y de la serie de los lantánidos respectivamente.

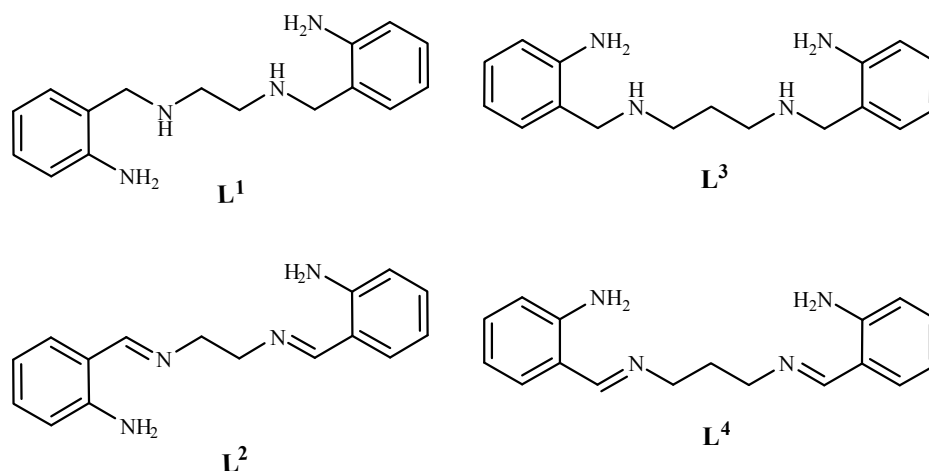
4.1 Macroligandos Poliaza Acíclicos

N,N'-bis(2-aminobencil)etano-1,2-diamina **L¹**

N,N'-bis(2-aminobencilideno)etano-1,2-diamina **L²**

N,N'-bis(2-aminobencil)propano-1,3-diamina **L³**

N,N'-bis(2-aminobencilideno)propano-1,3-diamina **L⁴**



El macroligando **L¹** fue sintetizado mediante 2 rutas, llamadas en este trabajo (Capítulo 3, sección 3.1.3.1): tradicional y alterna, esta última resultó más rápida, eficiente y económica como se mencionará mas adelante, además de que en el paso previo a su obtención fue aislado el macroligando *N,N'*-bis(2-aminobencilideno)etano-1,2-diamina **L²**, nuevo para el grupo de investigación, con características adecuadas para formar complejos estables.

4.1.1 Síntesis del Macroligando Precursor **L¹** Mediante ruta Tradicional

Como se mencionó en el Capítulo 3 de la parte experimental (sección 3.1.3.1.1) la síntesis de **L¹** se llevó a cabo por una serie de reacciones donde fueron obtenidos los intermediarios **E¹** y **E²** cuya caracterización coincide con la ya reportada⁹⁰.

4.1.1.1 Análisis por Espectroscopia Infrarroja.

En el espectro IR obtenido de **L¹** (Figura 7) puede observarse la desaparición de las dos bandas en 1523 y 1346 cm⁻¹ atribuibles a las vibraciones de tensión de los grupos nitro presentes en **E²** (Apéndice A), así mismo la aparición de dos señales intensas en

3394 y 3309 cm^{-1} corresponden a las vibraciones de tensión asimétrica $\nu_{\text{as}}(\text{NH})$ y simétrica $\nu_{\text{s}}(\text{NH})$ de grupos amina primaria, lo que indica que la reducción de los grupos nitro fue exitosa. Los resultados del análisis elemental coinciden para la fórmula molecular teórica $\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{N}_4$.

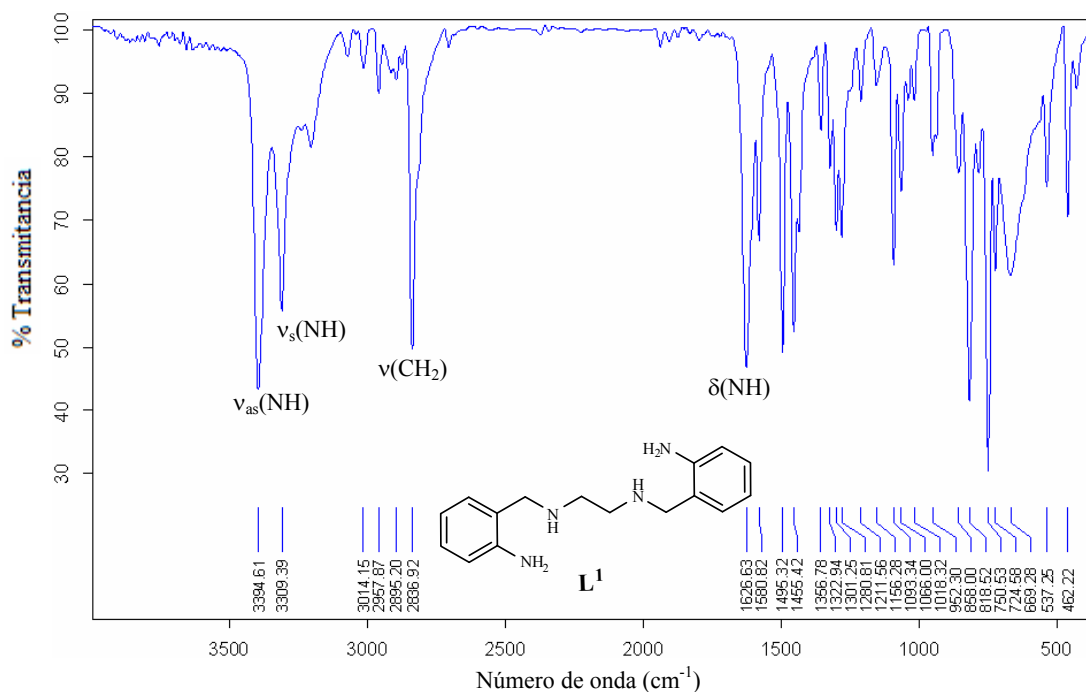


Figura 7. Espectro IR del Macroligando L^1 .

4.1.2 Síntesis del Precursor L^1 Mediante la ruta Alternativa

Para la obtención de L^1 se estableció una ruta alternativa de síntesis (Capítulo 3, sección 3.1.3.1.2) la cual resultó ventajosa comparada con la ruta tradicional en varios aspectos:

1. Reducción en los tiempos de obtención del macroligando L^1 , de 72 a 36 horas.
2. Disminución en un 70% de los costos asociados a disolventes y reactivos.
3. Incremento de los rendimientos de 50 a 84%.

Estos resultados dieron lugar a que esta ruta fuera escogida para la síntesis de otros receptores poliaza.

Los resultados de la caracterización mediante punto de fusión, análisis elemental y espectroscopia infrarroja de L^1 sintetizado por la ruta alterna coincidieron con los del compuesto sintetizado por la ruta tradicional, lo que indica que su obtención fue exitosa.

Previo a la obtención de L^1 por la ruta alterna fue aislado el macroligando precursor L^2 , como un sólido amarillo con punto de fusión de 177.2-178.8 °C¹⁴⁰ y rendimiento del 85%.

4.1.2.1 Análisis por Espectroscopia Infrarroja.

En el espectro infrarrojo obtenido para L^2 (Figura 8) no hay evidencia de las señales características de los grupos carbonilo, en 1632 cm⁻¹ puede observarse una banda muy intensa asignable a las vibraciones de tensión $\nu(-C=N)$ de grupos imino, lo que indica que la condensación de Schiff fue exitosa. Las dos señales bien definidas en 3432 y 3240 cm⁻¹ corresponden a los estiramientos asimétrico $\nu_{as}(NH)$ y simétrico $\nu_s(NH)$ de grupos amino primario mientras que las dos señales en 2917 y 2848 cm⁻¹ son atribuibles a las vibraciones de tensión $\nu(CH_2)$ de grupos metileno, lo que sugiere la obtención de L^2 .

4.1.2.2 Análisis por Espectrometría de Resonancia Magnética Nuclear de Protón.

En el Figura 9 que corresponde al macroligando L^2 , se observan siete tipos de protones con diferentes ambientes químicos, la integración de las señales se ajusta a los 18 hidrógenos esperados en base a la fórmula molecular propuesta C₁₆H₁₈N₄, lo cual

coincide con los resultados del análisis elemental. Dicho espectro muestra una señal a 1.58 ppm que puede asignarse a los protones de los grupos amina primaria. También puede observarse un triplete en 3.88 ppm que integra para 4 protones y pueden ser asignados a los grupos metileno. Tres señales en el rango 6.32-7.16 ppm asignables a protones aromáticos. El singulete en 8.35 ppm puede atribuirse a los protones azometinos⁸⁵.

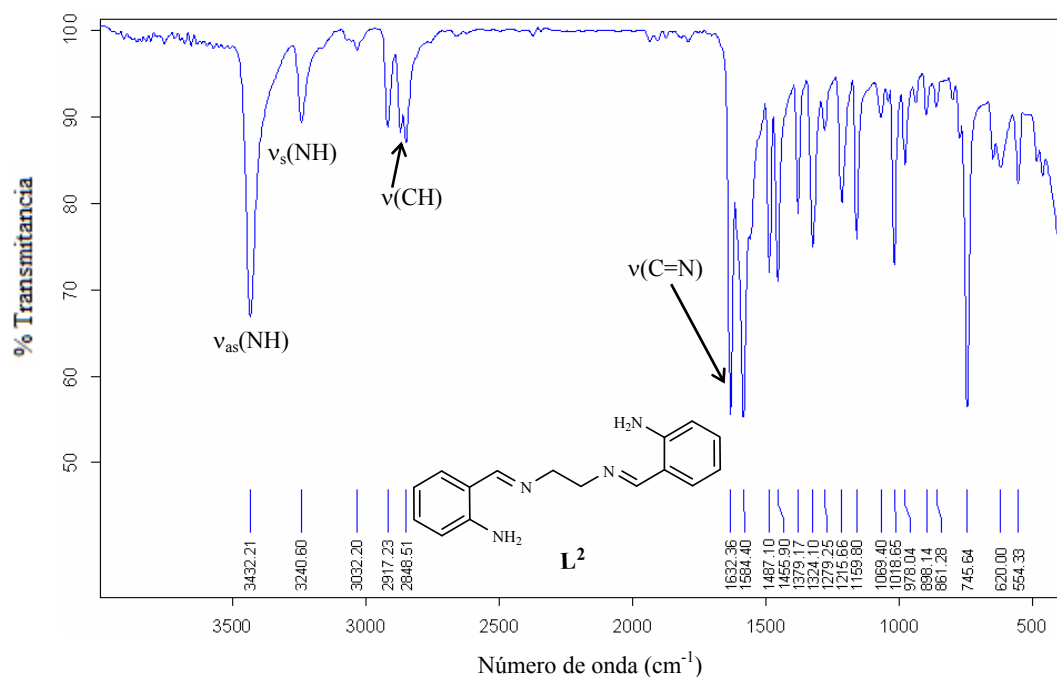


Figura 8. Espectro IR del Macroligando Poliaza L^2 .

4.1.3 Síntesis del Ligando Precursor L^3 Mediante la ruta Tradicional

Tal y como se describió para la síntesis de L^1 , la obtención de N,N' -bis(2-aminobencil)propano-1,3-diamina L^3 se llevó a cabo bajo el esquema de las dos rutas: tradicional y alterna (Capítulo 3, sección 3.1.3.2.1). Los resultados de la caracterización de los intermediarios P^1 y P^2 así como del macroligando L^3 resultaron similares a los ya reportados.

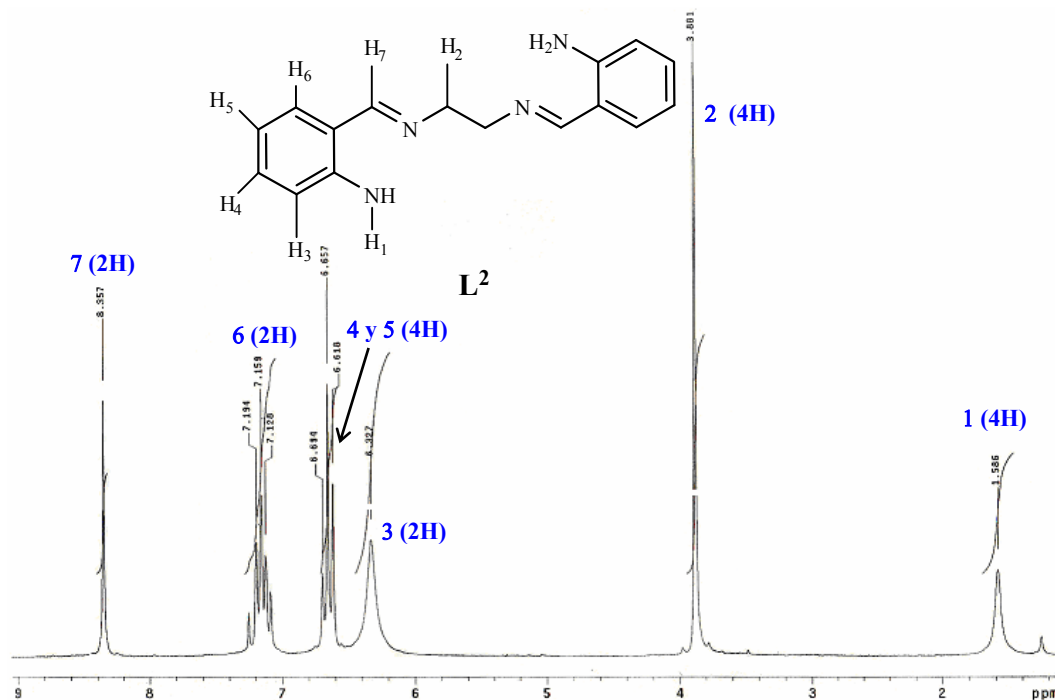


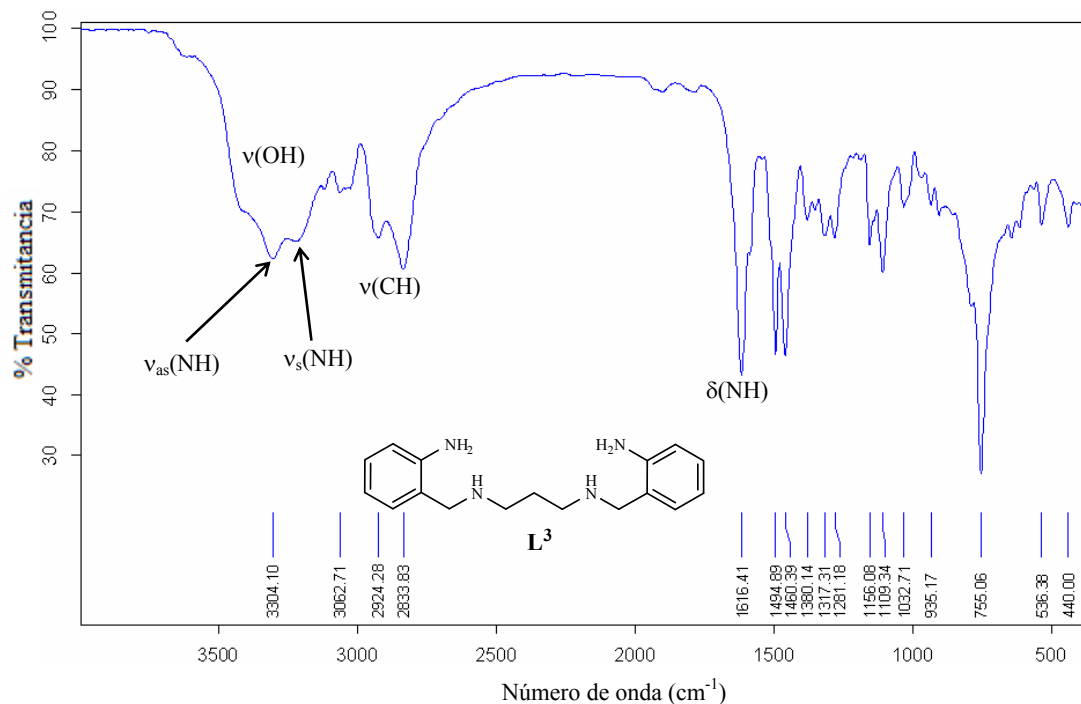
Figura 9. Espectro NMR de ^1H en $\text{C}_3\text{D}_6\text{O}$ a 200 MHz de L^2 .

El macroligando L^3 se obtuvo como un aceite rojizo con 73% de rendimiento. Fue caracterizado por análisis elemental y espectroscopia infrarroja.

4.1.3.1 Análisis por Espectroscopia Infrarroja.

El espectro IR obtenido para L^3 (Figura 10) muestra una señal alrededor de los 3404 cm^{-1} asignable a las vibraciones de tensión $\nu(\text{OH})$ de moléculas de agua, en 3304 y 3226 cm^{-1} pueden observarse bandas atribuibles a las vibraciones de tensión asimétrica $\nu_{\text{as}}(\text{NH})$ y simétrica $\nu_{\text{s}}(\text{NH})$ de grupos amina primaria aromáticas En torno a 2924 y 2833 cm^{-1} las señales corresponden a las vibraciones de tensión $\nu(\text{CH}_2)$ de grupos metileno y por último en 1616 cm^{-1} correspondientes a vibraciones de flexión en el

plano $\delta(\text{NH})$ de amina primaria. Los resultados de análisis elemental para L^3 son concordantes con la fórmula molecular $\text{C}_{17}\text{H}_{24}\text{N}_4\text{H}_2\text{O}$.



4.1.4 Síntesis Precursor L^3 Mediante ruta Alterna

Los resultados de la caracterización mediante análisis elemental y espectroscopia infrarroja de L^3 sintetizado por la ruta alterna coincidieron con los del compuesto sintetizado por la ruta tradicional, lo que indica que su obtención fue exitosa.

Previo a la obtención de L^3 por la ruta alterna primeramente fue aislado el macroligando precursor *N,N'*-bis(2-aminobencilideno)propano-1,3-diamina L^4 , como un sólido cristalino amarillo claro con punto de fusión de 110.0-111.0 °C⁸⁵ y rendimiento del 76%.

4.1.4.1 Análisis por Espectroscopia Infrarroja.

El espectro infrarrojo de L^4 (Figura 11) presenta bandas en 3426 y 3244 cm^{-1} asignables a las vibraciones de tensión asimétrica $\nu_{as}(\text{NH})$ y simétrica $\nu_s(\text{NH})$ de grupos amina primaria aromáticas, la señal intensa que aparece en 1632 cm^{-1} correspondiente a las vibraciones de tensión $\nu(\text{-C=N})$ de grupos imino¹⁴¹ y la ausencia de señales características de grupos carbonilo indican que la condensación de base de Schiff resultó exitosa. El análisis elemental realizado a L^4 correspondió con la fórmula molecular teórica propuesta para $\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{N}_4$, lo que confirmó la identidad del producto.

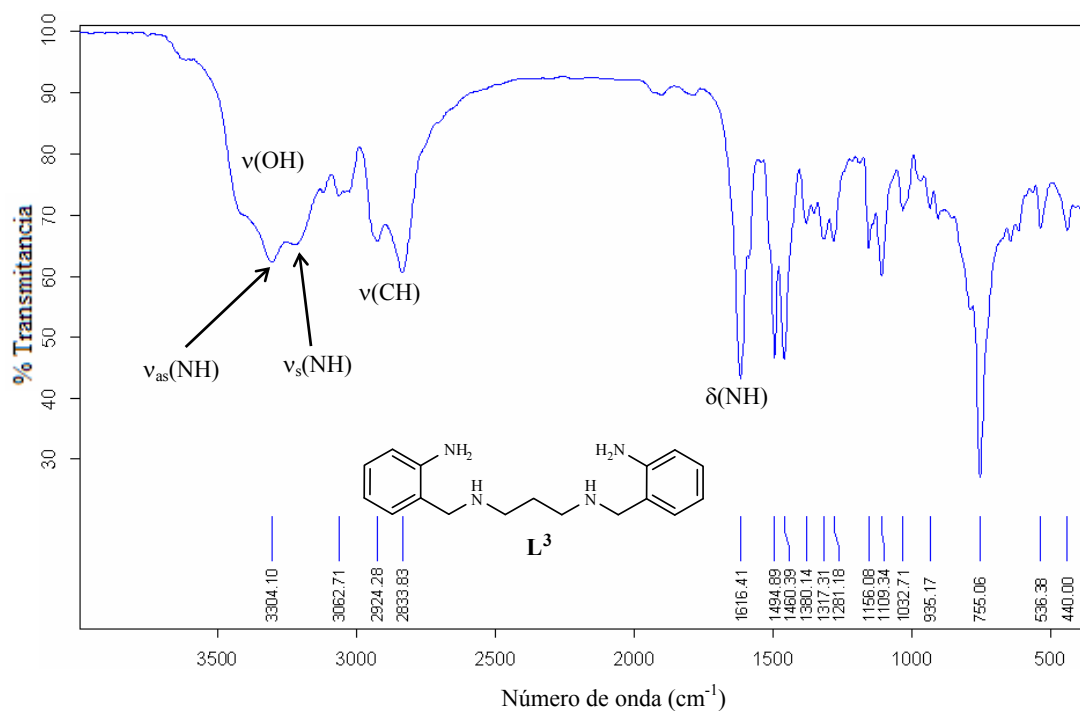
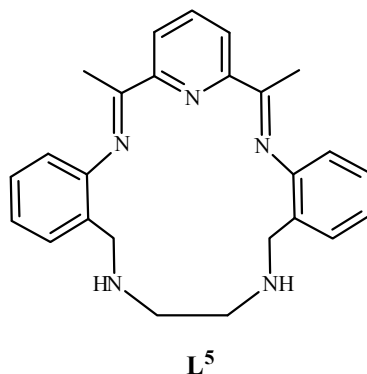


Figura 11. Espectro IR del Macroligando L^4 .

4.2 Macrociclos Poliaza

2,13-dimetil-3,12-diimina-6,9-diamino-4,11(1,2)dibenzo-1(2,6)piridinaciclotridecafano
L⁵



Con el objetivo de obtener **L⁵** mediante condensación de Schiff fueron empleadas las técnicas: por plantilla, directa y catálisis ácida.

4.2.1 Síntesis del Macrociclo **L⁵** por la Técnica de Plantilla

Con base en los antecedentes (Capítulo 2 sección 2.1.1.2.1) fueron empleados iones del bloque *3d* [Mn(II) y Cu(II)] y de la serie de los lantánidos [Ce(III) y Dy(III)] como agentes de plantilla.

4.2.1.1 Manganeso (II) como Agente de Plantilla.

Se llevaron a cabo experimentos para ciclocondensar 2,6-diacetilpiridina (**DAP**) y **L¹** en presencia de la sal de nitrato de manganeso. En todos los experimentos fue obtenido un sólido de color crema cuya caracterización confirmó que no se trataba del producto esperado.

Una vez aislado, el sólido crema fue caracterizado mediante de punto de fusión, espectroscopia infrarroja, difracción de rayos X de monocristal y análisis elemental.

El punto de fusión del sólido crema (238.0 °C descompone) resultó diferente a los materiales de partida, lo que indica que fue obtenido un compuesto diferente a estos.

4.2.1.1.1 Análisis por Espectroscopia Infrarroja. La información proporcionada por el espectro infrarrojo obtenido del producto obtenido por plantilla (Figura 12) sugiere varias posibilidades. La coordinación de un ligando a un metal puede causar desplazamientos de las bandas en el espectro del ligando a mayores o menores frecuencias y con distintas intensidades, la dirección de este desplazamiento depende de la estructura del complejo, la naturaleza de la vibración y del efecto que produce la coordinación en ella¹⁴². En el espectro puede observarse un desplazamiento hacia frecuencias menores, respecto al ligando libre, de las señales en 3341 y 3274 cm^{-1} atribuibles a las vibraciones de dos posibles compuestos: 1) tensión asimétrica $\nu_{\text{as}}(\text{NH})$ y simétrica $\nu_{\text{s}}(\text{NH})$ de aminas secundarias, indicando la coordinación del ion $\text{Mn}(\text{II})$ a una de ellas (obtención de L^5), 2) tensión asimétrica $\nu_{\text{as}}(\text{NH})$ y simétrica $\nu_{\text{s}}(\text{NH})$ de amina primaria (presencia de L^1). De igual manera la banda en 1624 cm^{-1} es atribuible a dos tipos de vibraciones: 1) tensión $\nu(-\text{C}=\text{N})$ de grupos imino (L^5), 2) flexión en el plano $\delta(\text{NH})$ de amina primaria (L^1). Solamente las bandas en 1438, 1313, 1028, 820 y 727 atribuibles a las vibraciones de grupos nitrato coordinados son inequívocas. El espectro IR no proporciona información suficiente para determinar la identidad de este compuesto.

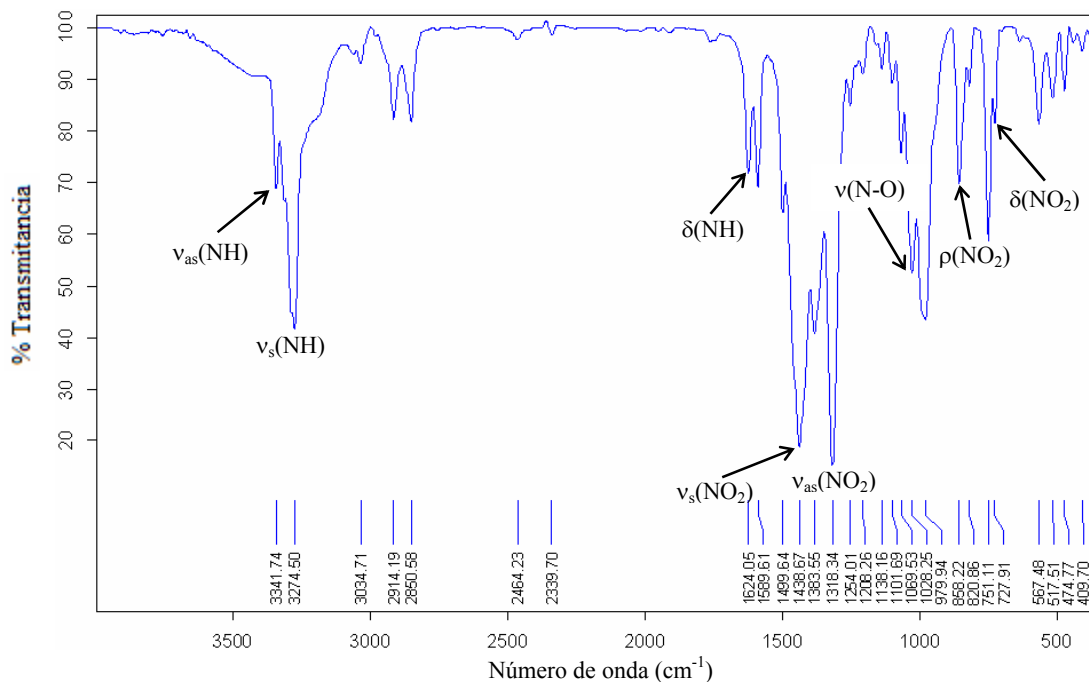


Figura 12. Espectro IR del Complejo $[\text{MnL}^1(\text{NO}_3)_2]$.

4.2.1.1.2 Estudio por Difracción de Rayos X de Monocristal. El compuesto de Mn(II) presentó solubilidades muy bajas en disolventes como MeOH, EtOH, acetona y acetato de etilo, solamente en MeCN caliente fue posible preparar una disolución. La evaporación lenta (aprox. 3 semanas) de dicha disolución generó un sólido café oscuro amorfo y cristales translúcidos en forma de agujas, éstas últimas apropiadas para su estudio por difracción de rayos X de monocristal. La Figura 13 muestra la estructura cristalina de las agujas obtenidas.

Al observar la estructura cristalina de la Figura 13, en un principio consideramos una posible reversión de la reacción de condensación, dando lugar a las materias primas. Analizando la información, sugerimos que el sólido café oscuro formado durante la evaporación lenta de la disolución del compuesto de manganeso corresponde a mezclas de los óxidos de manganeso, cuya formación fue llevada a cabo por la reacción de

hidrólisis entre iones Mn(II), oxígeno molecular y vapor de agua del medio ambiente, lo cual originó cantidades pequeñas de iones H_3O^+ suficientes para neutralizar la base débil presente, las aminas secundarias, formando $[\text{H}_2\text{L}^1]^{2+} \cdot 2\text{NO}_3^-$.

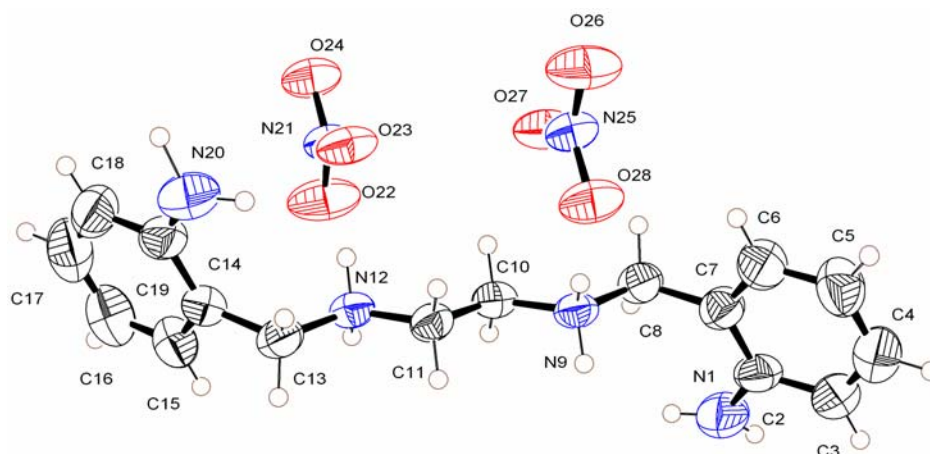


Figura 13. Representación ORTEP de la Estructura Cristalina de $[\text{H}_2\text{L}^1]^{2+} \cdot 2\text{NO}_3^-$ (Elipsoides Térmicos al 50%).

La Figura 13 muestra que el compuesto obtenido corresponde a la sal dinitrato de *N,N'*-bis(2-aminobencil)etano-1,2-diaminio, la protonación se llevó a cabo a través de los grupos amino secundarios. Comparada con la estructura del macroligando L^1 libre¹⁴³ donde los anillos aromáticos se disponen en planos perfectamente paralelos separados 1.504 Å (Figura 14a), en $[\text{H}_2\text{L}^1]^{2+} \cdot 2\text{NO}_3^-$ se presenta una desviación de 2.68° respecto a la idealidad así como también un incremento en la distancia de separación de los planos con un máximo de 4.887 Å (Figura 14b), dicha separación es debida a presencia de los iones nitrato así como también, de los nuevos puentes de hidrógeno formados por estos últimos. La posición en *trans* de las aminas primarias permanece inalterada.

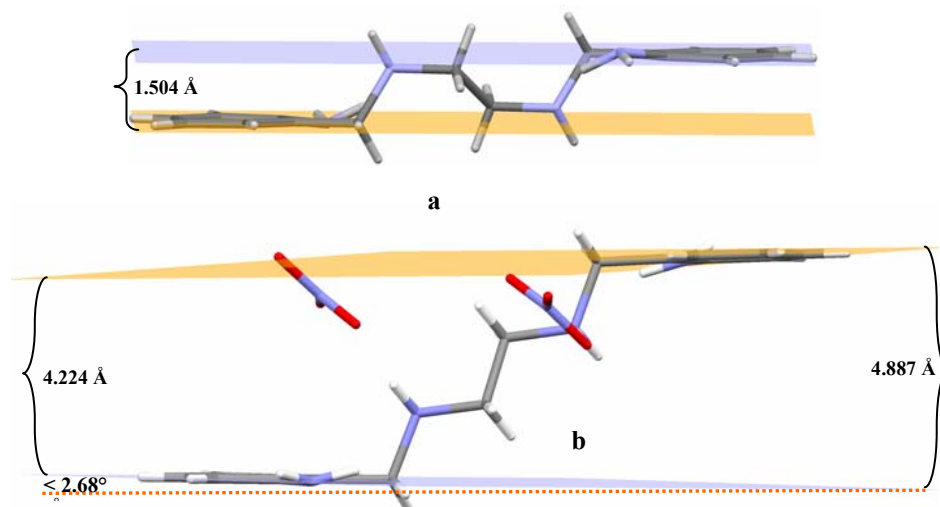


Figura 14. a) Representación de la Separación de Planos entre Anillos Aromáticos en L^1 . b) Separación de Planos en Anillos Aromáticos en la sal $[H_2L^1]^{2+} \cdot 2NO_3^-$.

En la Figura 15 podemos apreciar que L^1 presenta los nitrógenos de las aminas secundarias N(9) y N(12) protonadas formando la sal $[H_2L^1]^{2+} \cdot 2NO_3^-$. En la misma Figura pueden observarse varios enlaces puente de hidrógeno intramoleculares [N(9i)-H con O(28i) y N(25i)] e intermoleculares [N(12ii)-H con N(21iii) y O(24iii)], estas interacciones concuerdan con el desplazamiento observado de las señales en el infrarrojo en las vibraciones de tensión asimétrica $\nu_{as}(NH)$, simétrica $\nu_s(NH)$ y deformación en el plano $\delta(NH)$ de amina primaria (Figura 16). Los datos cristalográficos para la sal $[H_2L^1]^{2+} \cdot 2NO_3^-$ se presentan en el Apéndice B.

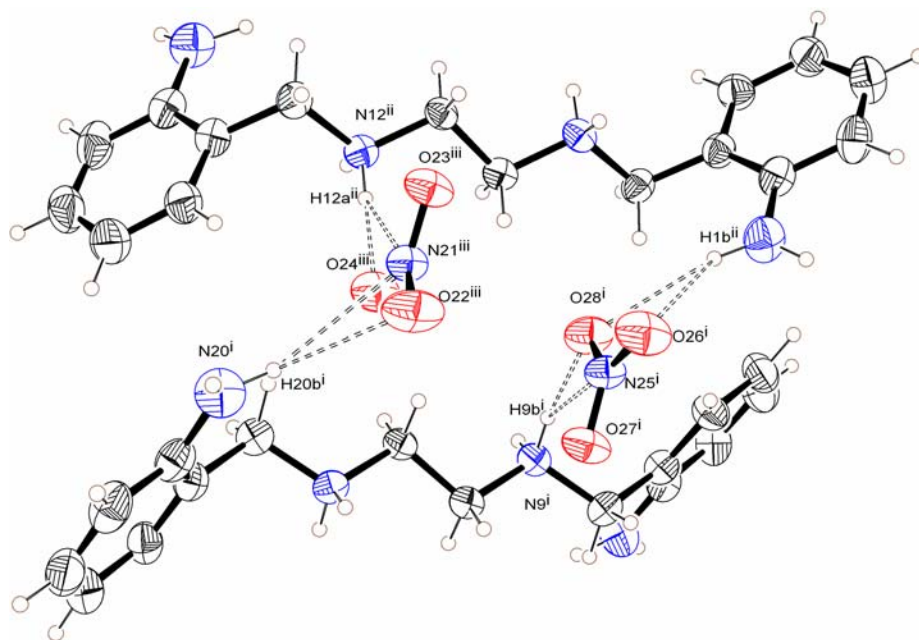


Figura 15. Representación ORTEP de las Interacciones intra- e Intermoleculares por Puente de Hidrógeno (N-H···O) en $[H_2L^1]^{2+} \cdot 2NO_3^-$ (Elipsoides Termales al 30%).

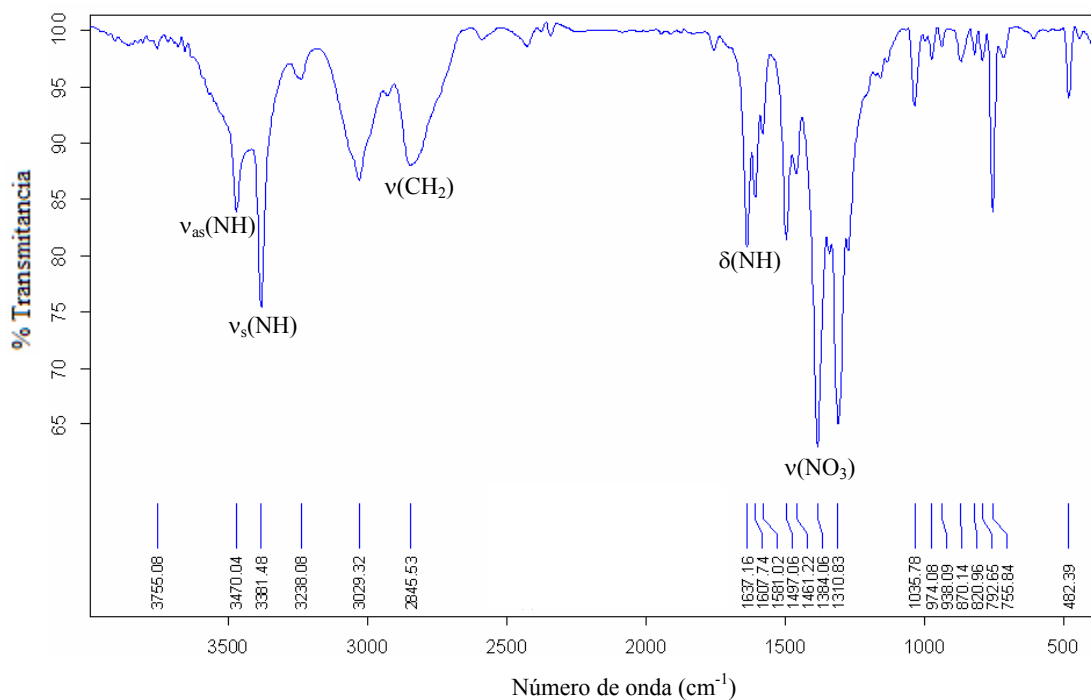


Figura 16. Espectro IR de la sal $[H_2L^1]^{2+} \cdot 2NO_3^-$.

En el espectro infrarrojo obtenido para $[\text{H}_2\text{L}^1]^{2+}\cdot 2\text{NO}_3^-$ (Figura 16) se observan dos cambios muy notorios, respecto al ligando libre, un corrimiento de aproximadamente 70 a 80 cm^{-1} hacia frecuencias mayores de las bandas de vibración de tensión de las aminas primarias y un desdoblamiento en 1637 y 1607 cm^{-1} asignables a las vibraciones de flexión en el plano de aminas primarias con diferente ambiente químico, atribuible, como fue ya expuesto con anterioridad, a las interacciones intra- e intermoleculares por enlaces puente de hidrógeno que forman dichos grupos funcionales. La presencia de la señal en 1384 cm^{-1} es característica de nitratos iónicos.

La sal presenta interacciones C-H- π con distancias entre 3.322 - 3.167 \AA formando cadenas a lo largo del eje c (Figura 17a), el acomodo de iones nitrato entre las cadenas incrementa la estabilidad de la estructura debido a la formación de múltiples enlaces puente de hidrógeno con protones de aminas secundarias (Figura 17b). En la Tabla V se presenta una lista de distancias y ángulos de los enlaces por puente de hidrógeno en la sal $[\text{H}_2\text{L}^1]^{2+}\cdot 2\text{NO}_3^-$.

Uno de los objetivos de la presente tesis era obtener complejos de metales transición con los macroligando poliaza sintetizados. Dado que el complejo $[\text{MnL}^1(\text{NO}_3)_2]$ fue caracterizado por las técnicas tradicionales, se decidió utilizar el resto del complejo en reacciones de transmetalación con iones metálicos de transición.

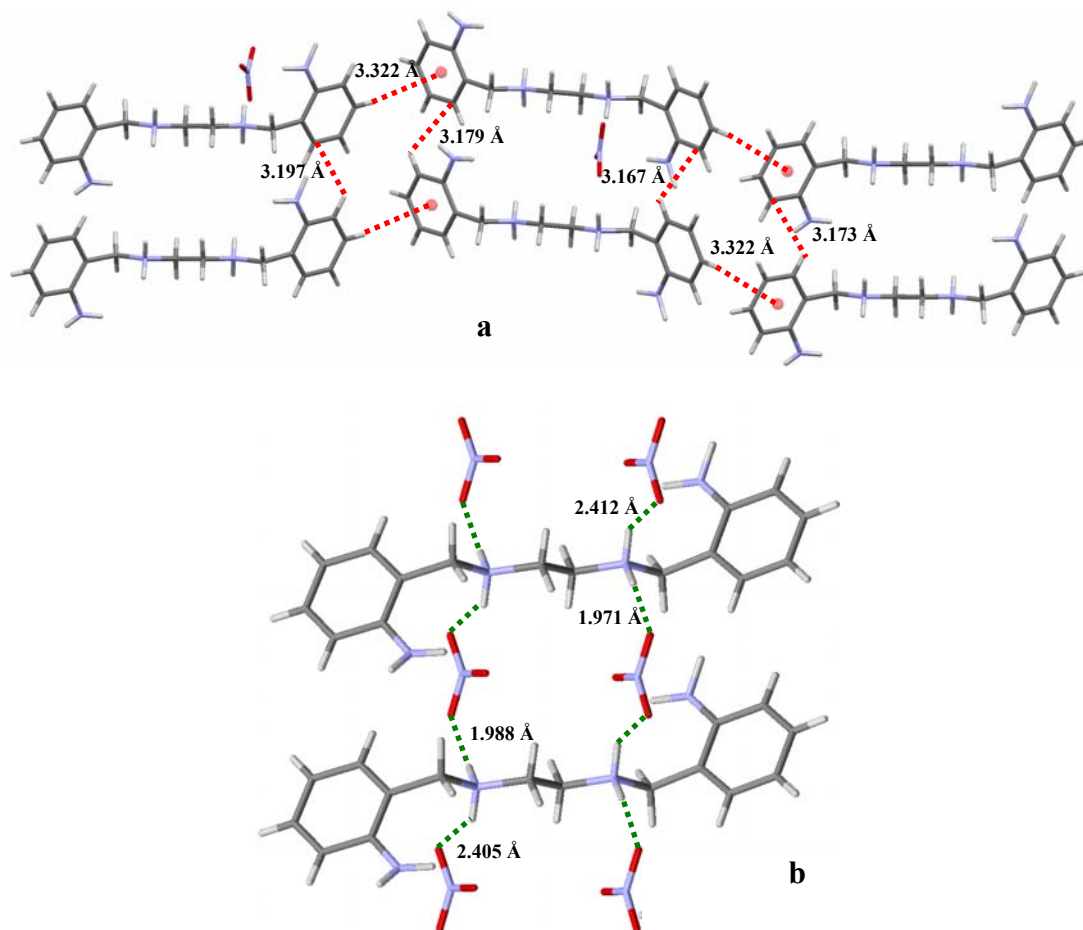


Figura 17. a) Interacciones C-H- π (línea roja) en la sal $[\text{H}_2\text{L}^1]^{2+}\cdot 2\text{NO}_3^-$. b) Asociación de Moléculas de L^1 a Través los Enlaces Puentes de Hidrógeno (Línea Verde) inter- e Intramoleculares Debido a la Presencia entre Cadenas de Iones Nitrato.

TABLA V

Distancias (Å) y Ángulos de Enlace ($^\circ$) de las Interacciones por Enlace de Hidrógeno en $[\text{H}_2\text{L}^1]^{2+}\cdot 2\text{NO}_3^-$.

| D-H...A | d(D-H) | d(H...A) | d(D...A) | <(DHA) |
|----------------------|---------------|-----------------|-----------------|------------------|
| N(1)-H(1B)...O(28)#1 | 0.90(10) | 2.39(10) | 3.268(10) | 164(9) |
| N(9)-H(9A)...O(27)#2 | 0.90 | 1.90 | 2.795(7) | 171.1 |
| N(9)-H(9A)...N(25)#2 | 0.90 | 2.46 | 3.306(8) | 157.2 |
| N(9)-H(9B)...O(28) | 0.90 | 1.99 | 2.878(7) | 170.1 |
| N(9)-H(9B)...N(25) | 0.90 | 2.64 | 3.407(8) | 143.8 |

| D-H...A | d(D-H) | d(H...A) | d(D...A) | <(DHA) |
|------------------------|----------|----------|-----------|--------|
| N(12)-H(12A)...O(24)#2 | 0.90 | 1.97 | 2.861(7) | 169.8 |
| N(12)-H(12A)...N(21)#2 | 0.90 | 2.64 | 3.404(8) | 143.1 |
| N(12)-H(12B)...O(23) | 0.90 | 1.89 | 2.789(7) | 172.2 |
| N(12)-H(12B)...N(21) | 0.90 | 2.46 | 3.311(8) | 156.7 |
| N(20)-H(20B)...O(24)#3 | 0.95(10) | 2.27(10) | 3.201(11) | 166(8) |
| N(20)-H(20B)...N(21)#3 | 0.95(10) | 2.65(10) | 3.511(11) | 151(8) |

Operaciones de simetría utilizadas para generar átomos equivalentes:

#1 $x+1/2, -y+3/2, z$ #2 $x, y+1, z$ #3 $x-1/2, -y+1/2, z$

Como resultado de las reacciones de transmetalación, en uno de los sistemas de reacción empleando iones Ni(II) se obtuvo una mezcla de productos de entre los cuales se pudieron aislar cristales translúcidos con un hábito hexagonal de tamaño y calidad adecuados para su estudio por difracción de rayos X de monocristal. Los cristales correspondieron al complejo $[\text{MnL}^1(\text{NO}_3)_2]$ (Figura 18).

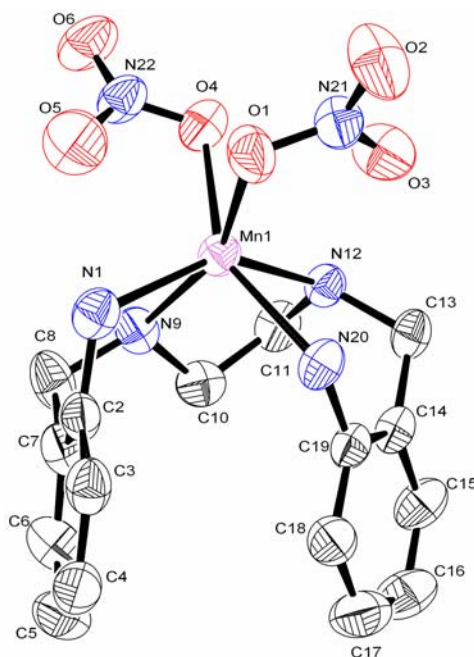


Figura 18. Representación ORTEP de la Estructura Cristalina de $[\text{MnL}^1(\text{NO}_3)_2]$ (Elipsoides Termale al 50%).

Del estudio de difracción de rayos X para el complejo $[\text{MnL}^1(\text{NO}_3)_2]$ se deduce que esta conformado por celdas unidad monoclinicas. En la Figura 18 se presenta un diagrama de la estructura molecular de $[\text{MnL}^1(\text{NO}_3)_2]$, en el que se han dibujado los elipsoides térmicos a un nivel de probabilidad del 50% y se indica la nomenclatura de cada molécula. El ion Mn(II) se encuentra hexacoordinado. Está enlazado a los cuatro nitrógenos del macroligando y a dos oxígenos de nitratos monodentados, las distancias de enlace con los nitrógenos de las aminas secundarias son más cortos $[\text{N(9)-Mn(1)} 2.272 \text{ \AA}$ contra $\text{N(20)-Mn(1)} 2.355 \text{ \AA}]$ lo que indica una mayor fuerza del enlace.

El ion Mn(II) presenta un número de coordinación (N.C.) de 6 enlazado a seis heteroátomos y una geometría prisma trigonal distorsionada (Figura 19). En la Tabla VI se presenta una selección de ángulos de dicha geometría para $[\text{MnL}^1(\text{NO}_3)_2]$.

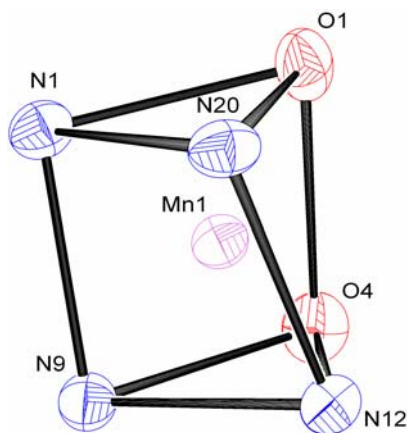


Figura 19. Representación de Geometría Prisma Trigonal Distorsionada de $[\text{MnL}^1(\text{NO}_3)_2]$.

TABLA VI

Ángulos de la Geometría de Coordinación Prisma Trigonal de $[\text{MnL}^1(\text{NO}_3)_2]$.

| | Ángulo (°) | | | Ángulo (°) | |
|------------------|------------|-------|------------------|------------|-------|
| | PTD* | Ideal | | PTD* | Ideal |
| N(1)-N(20)-O(1) | 58.21 | 60 | N(20)-N(12)-N(9) | 80.90 | 90 |
| N(1)-O(1)-N(29) | 62.41 | 60 | N(12)-N(9)-N(1) | 98.38 | 90 |
| O(1)-N(1)-N(20) | 59.37 | 60 | N(9)-N(1)-N(20) | 76.23 | 90 |
| N(9)-N(12)-O(4) | 66.00 | 60 | O(4)-O(1)-N(1) | 82.49 | 90 |
| N(12)-O(4)-N(9) | 55.24 | 60 | O(1)-N(1)-N(9) | 94.75 | 90 |
| O(4)-N(9)-N(12) | 58.76 | 60 | N(9)-O(4)-O(1) | 87.55 | 90 |
| N(1)-N(20)-N(12) | 92.53 | 90 | N(1)-N(9)-O(4) | 83.68 | 90 |

* Prisma Trigonal Distorsionado

Los datos cristalográficos del complejo $[\text{MnL}^1(\text{NO}_3)_2]$ pueden consultarse en el Apéndice B.

En literatura un NO_3^- iónico como el presente en NaNO_3 pertenece al grupo de alta simetría D_{3h} el cual presenta 4 modos vibracionales, de los cuales solamente $\nu_2(830 \text{ cm}^{-1})$, $\nu_3(1390 \text{ cm}^{-1})$ y $\nu_4(720 \text{ cm}^{-1})$ son activos al infrarrojo, la coordinación de los nitratos por iones metálicos modifica su simetría a C_{2v} provocando un desdoblamiento de las señales de mayor y menor energía (ν_3 y ν_4) presentando 6 modos vibracionales, Tabla VII¹⁴⁴.

TABLA VII

Asignación de Frecuencias en el IR de Grupos NO_3^- Iónicos y Coordinados.

| Tipo de NO_3^- | Frecuencias infrarrojas de complejos con iones NO_3^- (cm^{-1}) | | | | | |
|--|---|----------------|-----------------|--------------------------|----------------|----------------|
| Iónico (D_{3h}) | ν_1 (1050)* | ν_2 830 | | ν_3 1390 | | ν_4 720 |
| Coordinado (C_{2v}) | ν_1 1290 | ν_6 820 | ν_2 1000 | ν_4 1400- 1500 | ν_3 740 | ν_5 710 |

* Modo vibracional inactivo en el infrarrojo

Aunque es complicado definir si un nitrato está mono o bidentado, Gatehouse^{145,146} y Curtis¹⁴⁷ estudiaron por espectroscopia infrarroja y difracción de rayos X de monocristal complejos formados con aminas orgánicas y $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, encontrando que los nitratos monodentados usualmente se presentan cuando el valor absoluto de la diferencia entre las frecuencias $|\nu_1 - \nu_4|$ es inferior $120^{148} - 130^{144} \text{ cm}^{-1}$ y bidentado cuando esta el rango $160-200 \text{ cm}^{-1}$. En el espectro del complejo de Mn(II) (Figura 12) ya se había hecho mención a las bandas en 1438, 1318, 1028, 820 y 727 correspondientes a nitratos coordinados. La diferencia entre las frecuencias $(1438 - 1318 \text{ cm}^{-1}) |\nu_1 - \nu_4|$ es de 120 cm^{-1} correspondiendo a nitratos monodentados. Estos resultados concuerdan con la información proporcionada por difracción de rayos X para el complejo $[\text{MnL}^1(\text{NO}_3)_2]$.

Los iones nitrato coordinado presentan enlaces puente de hidrógeno intramoleculares con protones de aminas primarias y secundarias (Figura 20b) así como intermoleculares (Tabla VIII). Además pueden observarse interacciones de apilamiento C-H- π entre los anillos aromáticos vecinos incrementando la estabilidad de la estructura (Figura 20a).

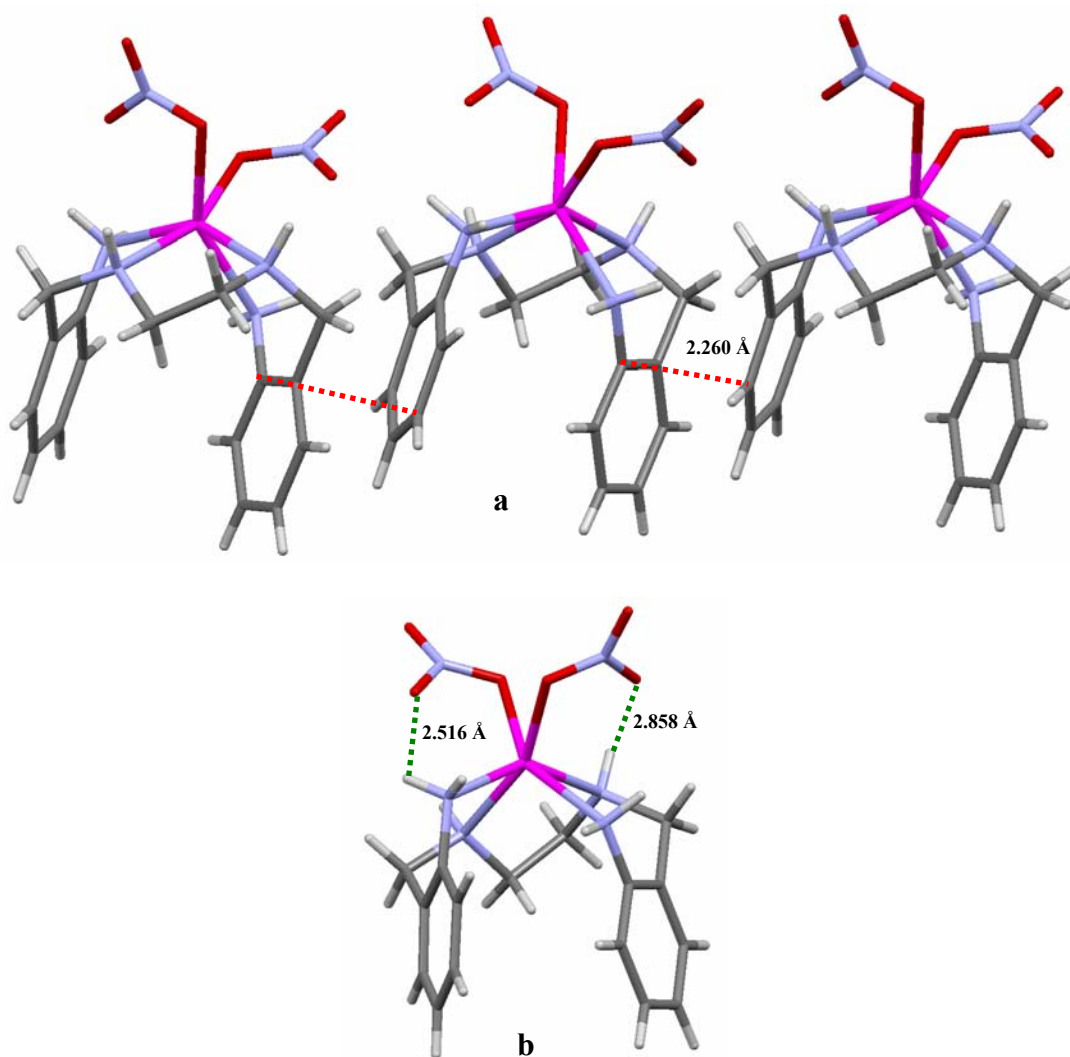


Figura 20. a) Interacciones π - π (línea roja) entre Moléculas del Complejo. b) Asociación por Puente de Hidrógeno Intramoleculares entre Átomos de Nitrógenos con los Protones de las Aminas Primarias y Secundarias (Línea Verde).

Gracias a la obtención de la estructura cristalina fue posible confirmar la obtención de este compuesto al tratar de sintetizar vía platilla el macrociclo L^5 tal y como se sugirió en la sección 4.1.5.1 de este capítulo. Finalmente, los resultados del análisis elemental realizado al compuesto sintetizado por plantilla con Mn(II) coincidieron con la fórmula molecular para $C_{16}H_{22}MnN_6O_6$.

TABLA VIII

Distancias (Å) y Ángulos de Enlace (°) de las Interacciones por Enlace de Hidrógeno en $[\text{MnL}^1(\text{NO}_3)_2]$.

| D-H...A | d(D-H) | d(H...A) | d(D...A) | <(DHA) |
|-----------------------|---------------|-----------------|-----------------|------------------|
| N(1)-H(1A)...O(4)#1 | 0.90 | 2.28 | 3.169(4) | 169.0 |
| N(1)-H(1B)...O(2)#2 | 0.90 | 2.40 | 3.266(4) | 162.1 |
| N(9)-H(9A)...O(1)#3 | 0.91 | 2.41 | 3.256(4) | 153.9 |
| N(12)-H(12A)...O(3)#4 | 0.91 | 2.28 | 3.144(4) | 159.4 |
| N(20)-H(20B)...O(6)#1 | 0.90 | 2.38 | 3.152(4) | 144.4 |

Operaciones de simetría utilizadas para generar átomos equivalentes:

#1 $-x+1, y+1/2, -z+1/2$ #2 $x, -y+3/2, z+1/2$ #3 $-x+1, y-1/2, -z+1/2$

4.2.1.2 Cobre (II) como Agente de Plantilla.

La reacción de condensación fue llevada a cabo mezclando **DAP** y **L¹** en presencia de nitrato de cobre. Se formó un sólido azul intenso, el cual fue aislado y caracterizado como $[\text{CuL}^1(\text{NO}_3)_2]$ mediante espectroscopia infrarroja, espectrometría de masas y análisis elemental.

4.2.1.2.1 Análisis por Espectroscopia Infrarroja. En el espectro IR (Figura 21) obtenido del complejo $[\text{CuL}^1(\text{NO}_3)_2] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ puede apreciarse una banda ancha e intensa en torno a los 3451 cm^{-1} atribuible a los estiramientos $\nu(\text{OH})$ de moléculas de agua en el compuesto, se observa un corrimiento hacia frecuencias menores de las señales en 3261 y 3225 cm^{-1} asignables a las vibraciones de tensión asimétrica $\nu_{\text{as}}(\text{NH})$ y simétrica $\nu_{\text{s}}(\text{NH})$ de aminas primarias indicativas de coordinación del ion metálico central. Las bandas en $1415, 1311, 1037$ y 825 cm^{-1} son atribuibles a las vibraciones de tensión

$\nu(\text{NO}_2)$ de grupos nitrato coordinados, la diferencia entre $1415(\nu_1)$ y $1311(\nu_4)$ cm^{-1} es 104 cm^{-1} lo que indica que se trata de nitratos monodentados, información que está soportado por la resolución de la estructura cristalina del complejo en el 2007 por Elizondo⁹⁰. La señal próxima a los 1620 cm^{-1} corresponde a las vibraciones de deformación en el plano $\delta(\text{NH})$ de aminas primarias.

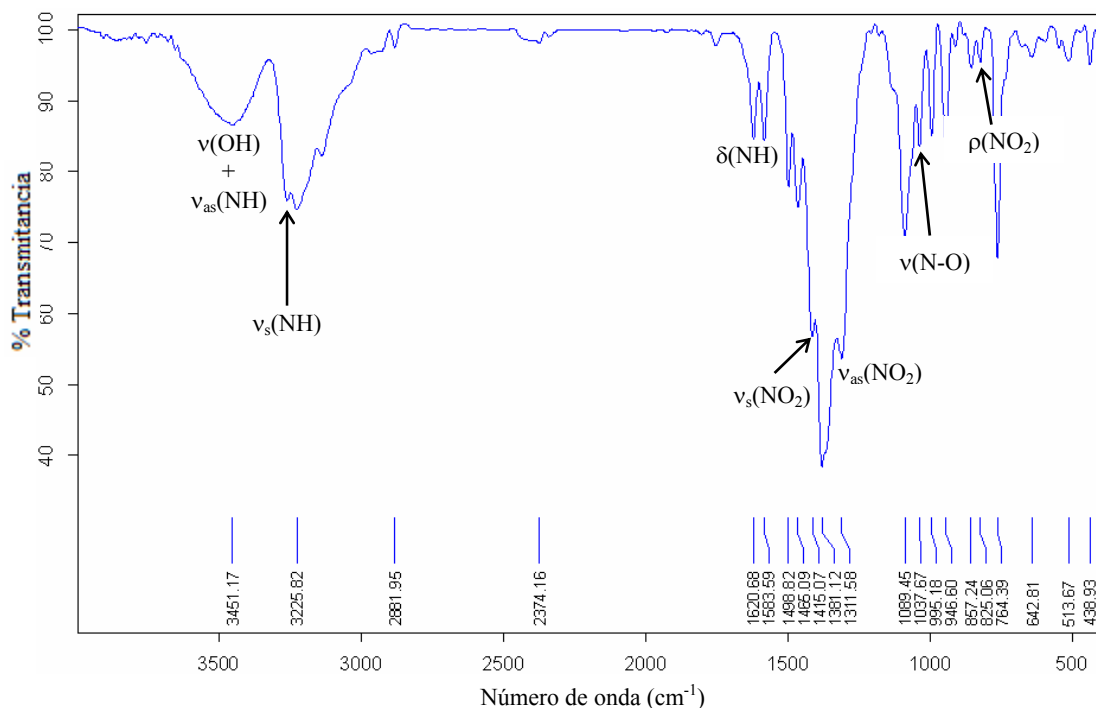


Figura 21. Espectro IR del Complejo $[\text{CuL}^1(\text{NO}_3)_2]$.

Los porcentajes de carbono, hidrógeno y nitrógeno para el compuesto de Cu(II) concuerdan con los esperados para la fórmula molecular teórica $[\text{CuL}^1(\text{NO}_3)_2]$: $\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{CuN}_6\text{O}_6$ % experimental (% teórico): 41.86 (41.97) %C, 4.96 (4.84) %H, 17.87 (18.35) %N⁹⁰.

4.2.1.2.2 Análisis por Espectrometría de Masas. En el espectro de masas obtenido para el compuesto de Cu(II) (Figura 22) se muestra un pico en 360 u.m.a atribuibles al complejo, en 395 se puede asignar considerando la distribución isotópica del Cu(II) a $[\text{CuL}^1(\text{NO}_3)]^+$ y el pico en 332 u.m.a al fragmento $[\text{L}^1(\text{NO}_3)]^{1-}$ el cual ha perdido Cu(II) y un nitrato.

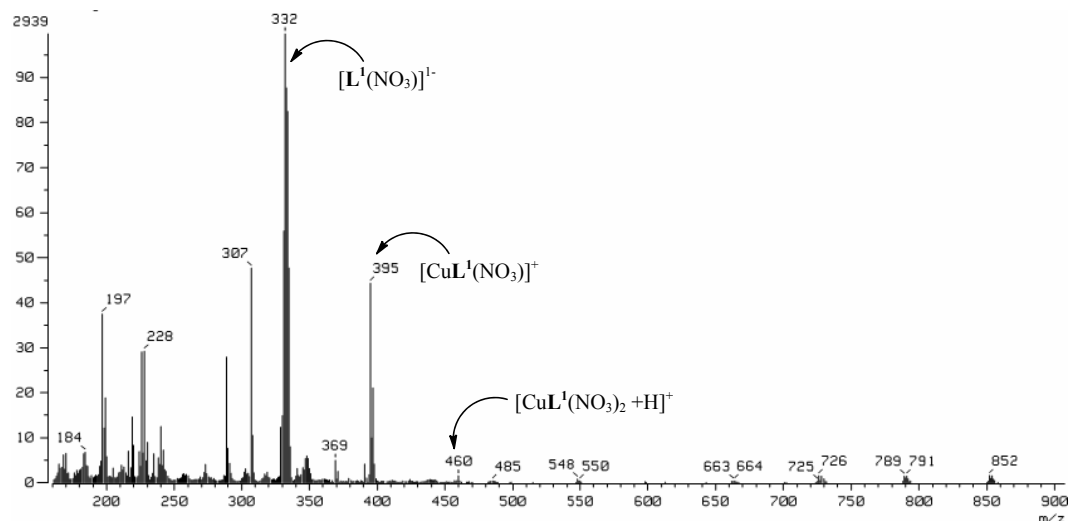


Figura 22. Espectro FAB+ del Complejo $[\text{CuL}^1(\text{NO}_3)_2]$.

Los resultados de la caracterización antes mencionados indican que al igual que el Mn(II), el uso del Cu(II) como agente de plantilla no permitió la ciclocondensación, dichos resultados muestran que en lugar de eso, el compuesto formado fue el complejo de Cu(II) con L^1 .

Los intentos realizados para sintetizar el macrociclo L^5 a través de la condensación entre **DAP** y L^1 en presencia de iones Mn(II) o Cu(II) como agentes de ciclación resultaron sin éxito. Atribuimos estos resultados a la débil interacción de estos iones metálicos hacia la coordinación de los oxígenos carbonílicos presentes en **DAP**. Lo cual causa que estos últimos se encuentren en bajos niveles de reactividad hacia el ataque

nucleofílico por el par de electrones libre en la amina. Por otra parte, existe una elevada preferencia de los iones de transición hacia la formación de enlaces coordinados con los átomos de nitrógeno presentes en el macroligando **L¹**, provocando la estabilización y precipitación de los correspondientes complejos del medio de reacción.

Por otra parte Tsubomura *et al.*¹⁴⁹ y Cabral *et al.*^{150,151} sugieren que el efecto de repulsión estérico entre los átomos de hidrógeno de los metilos en **DAP** y átomos de hidrógeno en grupos aromáticos cercanos impide la ciclocondensación. En la Figura 23 se presenta una simulación minimizada mediante campo de fuerzas (MM2) de una de las posibles conformaciones estructurales del macrociclo **L⁵**, generada a través del software **ChemBio3D 2010** y desplegada con **Mercury v. 2.3**. En la Figura 23 puede observarse una línea azul que denota una distancia típica de 2.431 Å entre átomos de hidrógeno de carbonos vecinos, distancia acorde a los valores esperados en función de los radios de Van der Waals para los átomos de hidrogeno, 1.20 Å, es decir una distancia mínima H...H de 2.40 Å. En cambio la distancia entre los átomos de hidrógeno de los grupos metilo y los correspondientes a los anillos aromáticos (líneas moradas) se encuentran en un rango muy por debajo del mínimo necesario (2.032-2.232 Å), esto sugiere que los efectos estéricos provocados por la presencia de los grupos metilos en la periferia del macrociclo juegan un papel importante sobre la formación de **L⁵**.

4.2.1.3 Cerio(III) como Agente de Plantilla. La reacción de condensación entre **DAP** y **L¹** empleando como agente de plantilla iones Ce(III) dio lugar a un sólido crema con punto de descomposición de 164.0-165.6 °C, identificado como $\text{Ce}(\text{L}^1)_2(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_6$.

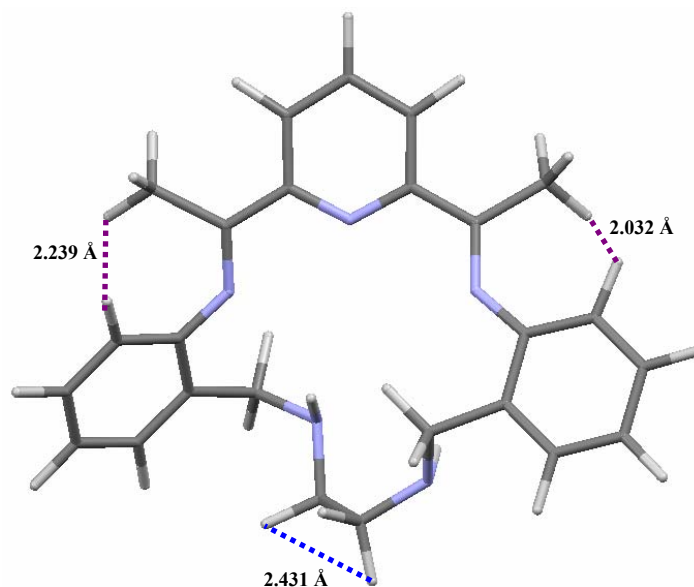


Figura 23. Simulación Mediante **ChemBio3D 2010** de una Posible Conformación Estructural del Macrociclo **L⁵**. Las Líneas en Color Morado Indican la Corta Distancia entre los Protones de Grupos Metilo y Aromático Vecinos.

El espectro IR obtenido (Figura 24) para el compuesto de Ce(III) muestra una banda ancha en torno a los $3500\text{-}3300\text{ cm}^{-1}$ asignable a las vibraciones de tensión $\nu(\text{OH})$ de moléculas de agua dentro de la estructura cristalina, la señal en 3381 cm^{-1} es atribuible a la vibración de tensión $\nu(\text{NH})$ de aminas primarias, el desdoblamiento de las señales en 1638 y 1606 cm^{-1} son asignables a las vibraciones de flexión $\delta(\text{NH})$ de aminas primaria con diferente ambiente de coordinación. Las bandas en 1384 y 1458 , 1315 , 1035 , 818 cm^{-1} corresponden a las vibraciones de grupos nitrato iónicos y coordinados respectivamente. Estos resultados indican que la base de Schiff no se formó y que el producto obtenido corresponde al complejo de Ce(III) con el macroligando poliaza **L¹**.

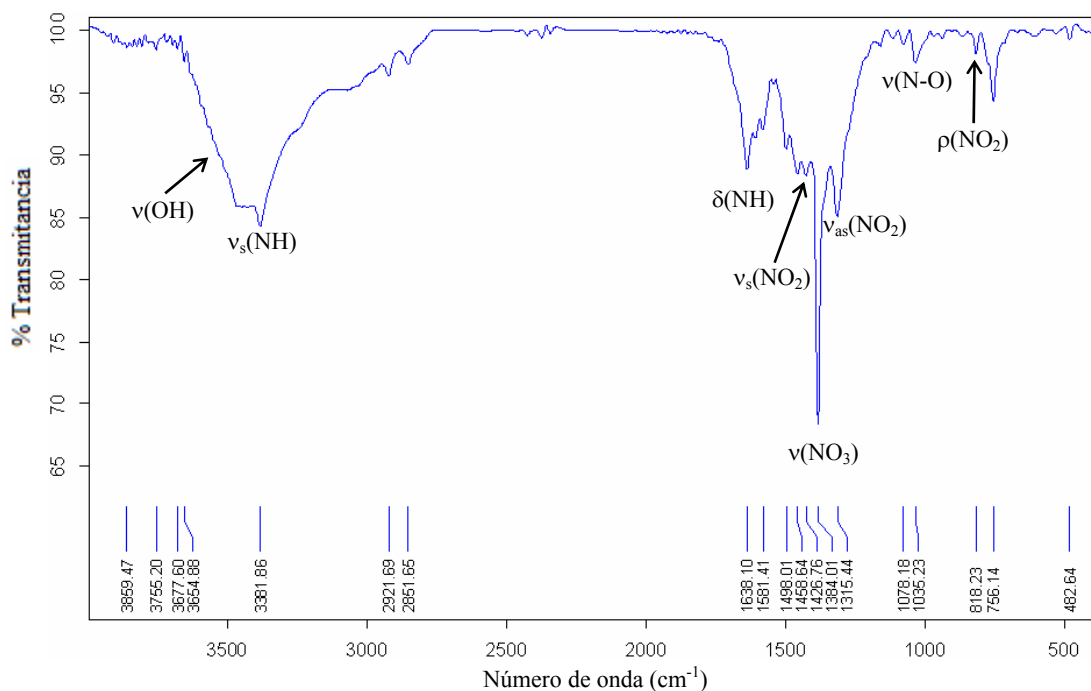


Figura 24. Espectro IR del Complejo $\text{Ce}(\text{L}^1)_2(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_6$.

Los resultados del análisis elemental obtenido para el compuesto de Ce(III) corresponden al complejo de Ce(III) con L^1 , con fórmula molecular: $\text{Ce}(\text{L}^1)_2(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_6$. Además de los iones nitrato, están presentes moléculas de agua como lo sugiere el espectro de infrarrojo.

4.2.1.4 Disprosio (III) como Agente de Plantilla. Se sustituyó al ion Ce(III) ($r_{\text{N.C.8}} = 1.143 \text{ \AA}$) por el ion Dy(III) de menor tamaño ($r_{\text{N.C.8}} = 1.027 \text{ \AA}$) con base en los resultados del estudio realizado por Bombieri *et al.*^{152,153} sobre la obtención del macrociclo poliaza N_6 de 18 miembros **24** empleando iones metálicos lantánidos como agentes de plantilla, en dicho estudio se estableció que los requerimientos geométricos y número de coordinación de los iones lantánidos a través de la serie disminuyen de forma análoga al radio iónico del metal, 12 para La(III), 11 para Ce(III), 10 para Nd(III) y 9 para Lu(III). Sin embargo los resultados de los análisis por espectroscopia infrarroja (Apéndice A) y

análisis elemental del producto de ciclocondensación entre 2,6-diacetilpiridina y L^1 en presencia de Dy(III) indicaron que el compuesto formado corresponde al complejo de Dy(III) con el macroligando L^1 , identificado como $Dy(L^1)_2(NO_3)_3(H_2O)_6$.

En la mayoría de las reacciones por plantilla fue empleado etanol como disolvente, lo que se observó es que al finalizar la adición del macroligando L^1 precipitaba el correspondiente complejo metálico, impidiendo la ciclocondensación. Con la finalidad de evitar la precipitación del complejo metálico de L^1 , en el caso de las reacciones de formación de L^5 con Ce(III) como plantilla, se decidió cambiar el disolvente a metanol. El producto de la reacción generó cristales adecuados para su estudio por difracción de rayos X de monocristal, que tampoco coincidió con el compuesto esperado, este compuesto fue denominado T^1 .

En la Figura 25 se muestra la estructura cristalina de T^1 .

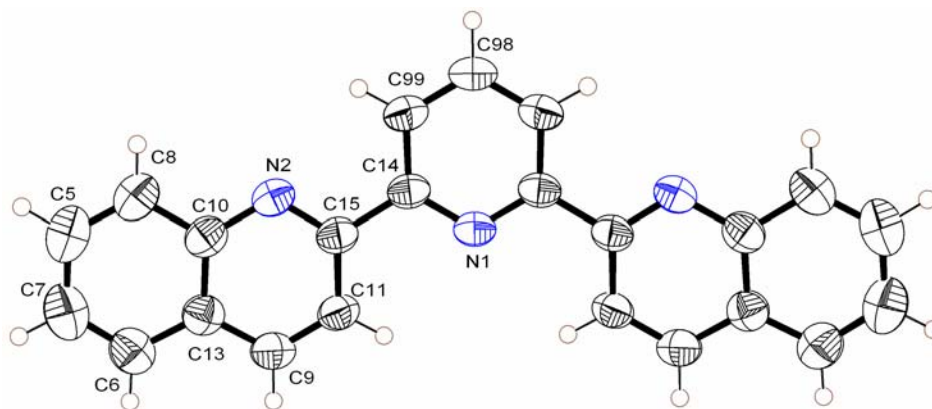


Figura 25. Representación ORTEP de la Estructura Cristalina de T^1 (Elipsoides Termiales al 50%).

Las moléculas en \mathbf{T}^1 se encuentran apiladas sobre el eje c a una distancia promedio de 3.605 Å. Aunque esta separación es corta, es ligeramente mayor a la observada en los planos de las moléculas de grafito (*ca.* 3.36 Å) y es atribuida a las interacciones de apilamiento tipo π - π (Figura 26). Estas interacciones son las responsables de la deformación de las moléculas de la planaridad (Figura 27a).

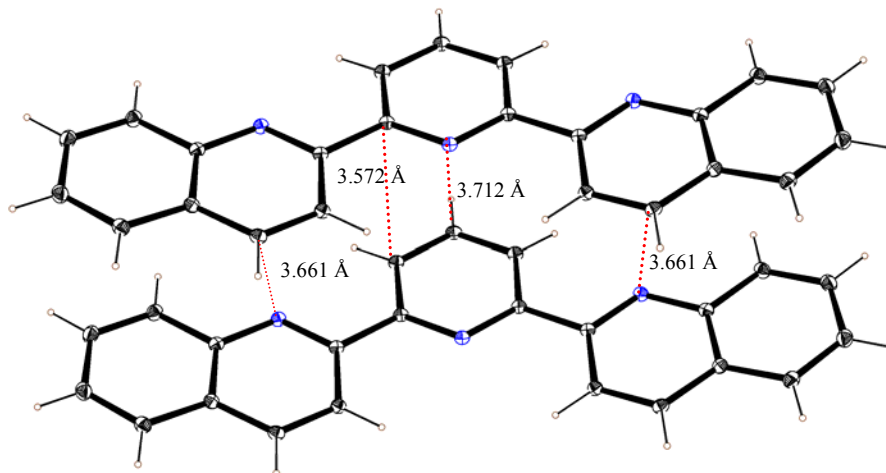


Figura 26. Representación ORTEP de las Interacciones Intermoleculares de Apilamiento π - π entre Moléculas de \mathbf{T}^1 .

El macroligando \mathbf{T}^1 fue reportado por Harris *et al.*¹⁵⁴ en 1969, su obtención fue resultado de la reacción entre 2,6-diacetilpiridina y 2-aminobenzaldehído en medio básico. Este tipo de compuestos, denominados quinolinas, son obtenidos a través de reacciones donde participa 2-aminobenzaldehído con cetonas en presencia de catalizadores ácidos como trifluoroacético,¹⁵⁵ *p*-toluensulfónico,¹⁵⁶ yodo¹⁵⁷ y ácidos de Lewis,^{158,159} dichas reacciones son denominadas: *Síntesis de Friedländer*. El bajo rendimiento obtenido para el macroligando \mathbf{T}^1 (12%) pudiera deberse a que durante la reacción de condensación entre \mathbf{DAP} y \mathbf{L}^1 en presencia de iones Ce(III) había presente pequeñas cantidades del macroligando *N,N'*-bis(2-aminobencilideno)etano-1,2-diamina

(L²), el cual al ser sometido a las condiciones de reacción se descompuso en sus materias primas **en** y **ABA** que en presencia de **DAP** y de Ce(III) (ácido de Lewis) propició la formación del macroligando **T¹**. Es importante resaltar que no obstante que el compuesto **T¹** ya está reportado, no así su estructura cristalina ya que no hay evidencia del mismo en la base de datos de Cambridge.

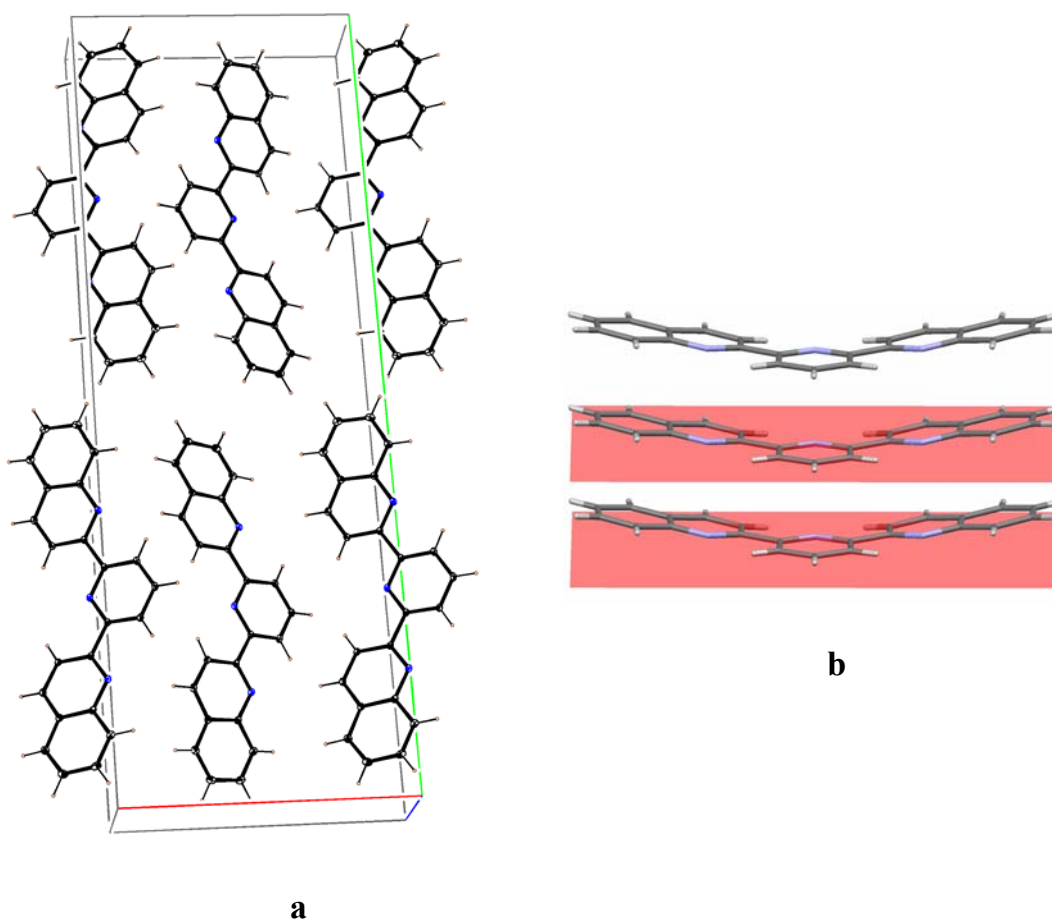


Figura 27. a) Empaquetamiento de la Estructura Cristalina de **T¹** b) Apilamiento sobre el eje *c* de Moléculas de **T¹**, los Planos en rojo Muestran la Desviación de la Planaridad.

El uso de los iones lantánidos como agentes de plantilla no resultó adecuado para formar el macrociclo **L**⁵ no obstante que las publicaciones del grupo de investigación de Bastida *et al.*⁹⁶ reportan la obtención exitosa de los macrociclos polioxaaza asimétricos **27** (15 miembros) y **28** (18 miembros) (Capítulo 2 sección 2.1.1.2.2) en presencia de iones lantánidos, a partir de 2,6-diacetilpiridina (**DAP**) y ambas diaminas de tipo aromático respectivamente. Cabe reiterar que las cetonas y aminas aromáticas presentan la más baja reactividad hacia la condensación de Schiff. El éxito de la obtención de los macrociclos polioxaaza **27** y **28** se puede atribuir a la inclusión del grupo éter sobre la cadena alifática en ambos precursores diamínicos originando dos efectos:

1. Incremento en el número de sitios afines de coordinación para el ion lantánido (oxígenos = bases duras).
2. Comparado con **L**¹, las características de mayor basicidad de los precursores diamínicos que puede traducirse en un aumento del carácter nucleofílico del átomo de nitrógeno, favorece el ataque sobre el átomo del carbono de la cetona. El incremento en la basicidad se atribuye a la presencia en posición *orto*, respecto a la amina primaria, de oxígenos (etéreos) altamente electronegativos. Además, estos átomos son más susceptibles de ser coordinados por los iones lantánidos trivalentes utilizados como plantilla. Provocando su polarización y una mayor deslocalización de la nube electrónica. Lo anterior, aumenta el carácter básico del nitrógeno amínico incrementando la posibilidad de formación del macrociclo base de Schiff deseado.

4.2.2 Síntesis de L⁵ por Reacción Directa

La reacción en condiciones de alta dilución entre **DAP** y **L¹** en etanol generó un aceite rojizo. El aceite fue analizado por espectroscopia infrarroja (Figura 28) en donde se muestran las bandas en 3449 y 3400 cm⁻¹ asignables a las vibraciones de tensión asimétrica $\nu_{as}(\text{NH})$ y simétrica $\nu_s(\text{NH})$ de grupos amino primario, la señal en 1629 cm⁻¹ característica de las vibraciones de deformación en el plano $\delta(\text{NH})$ de aminas primarias y la señal intensa en 1702 cm⁻¹ atribuible a las vibraciones de tensión $\nu(\text{C}=\text{O})$ de grupos carbonilo (**DAP**), lo que indica la presencia de una mezcla de **DAP** y **L¹**. En base a estos resultados y del análisis de la bibliografía se decidió llevar a cabo la síntesis de ciclocondensación por la técnica de catálisis ácida.

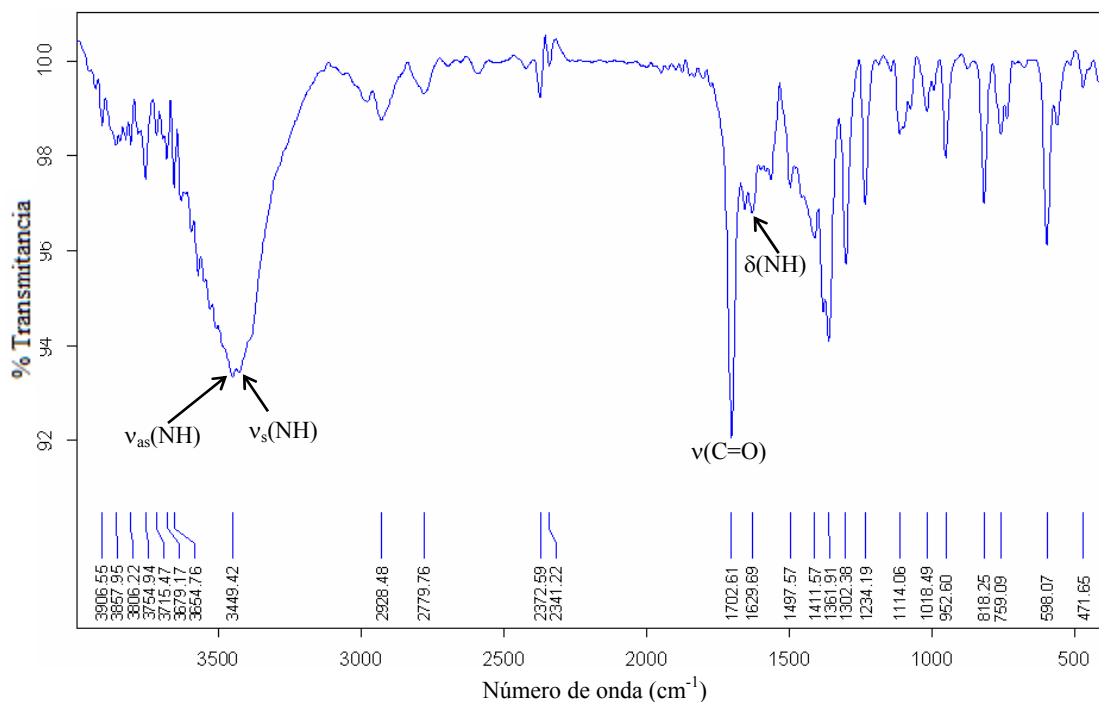


Figura 28. Espectro IR Mezcla L¹ y DAP.

4.2.3 Síntesis de L⁵ por Reacción Catalizada por Ácido

La síntesis L⁵ mediante catálisis ácida consiste en la adición de un ácido inorgánico u orgánico, el ion H⁺ favorece la desprotonación del intermediario de condensación carbinolamina liberando agua. Fueron probados diferentes ácidos y condiciones de reacción tal y como se explica a continuación hasta lograr establecer las mejores condiciones para la síntesis exitosa de L⁵.

4.2.3.1 Reacción Catalizada con H₂SO₄^{98,100}.

La reacción de condensación para la formación de L⁵ se llevó a cabo empleando una relación molar 1:1 entre DAP y L¹.

El espectro infrarrojo (Figura 29) muestra señales anchas en torno a 3000-2450 cm⁻¹ atribuibles a las vibraciones de tensión $\nu(\text{NH}_3^+)$ de aminas primarias protonadas además de interacciones de enlace puente de hidrógeno intra e intermoleculares con el ion sulfato. El sulfato iónico (simetría T_d) presenta vibraciones de tensión y deformación en el plano alrededor de los 1105 y 611 cm⁻¹ respectivamente,¹⁶⁰ el desdoblamiento de dichas señales en torno a los 1148, 1080, 966 y 621 cm⁻¹ se pueden atribuir a los modos de vibraciones de grupo sulfato monodentado¹⁶¹ cuya disminución de simetría (C_{3v}) puede ser explicada por las interacciones inter- y/o intramoleculares anteriormente mencionadas¹⁶². Estos resultados indican que el producto obtenido corresponde a la sal de sulfato de *N,N'*-bis(2-aminobencil)etano-1,2-diaminio.

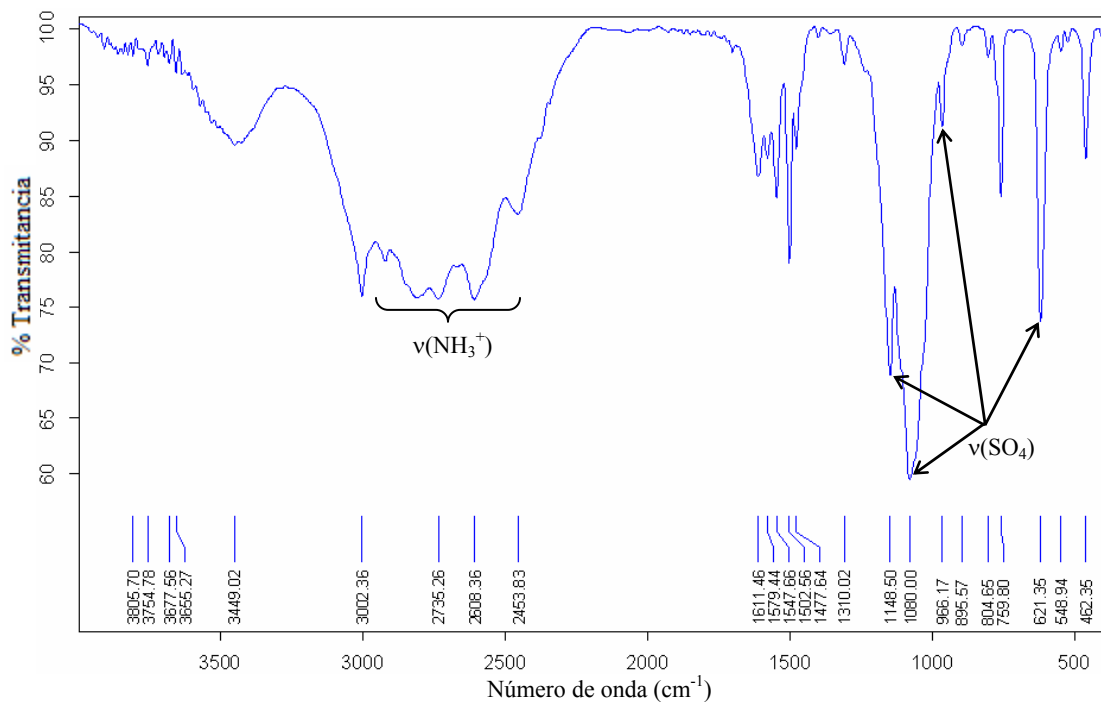


Figura 29. Espectro IR de la sal de Sulfato de L¹.

4.2.3.2 Reacción Catalizada con Ácido *p*-toluensulfónico.

Siguiendo con el método de síntesis catalizada por ácido, se procedió a la síntesis de L⁵ tomando como referencia el trabajo realizado por Ionkin *et al.*¹¹² donde se lleva a cabo la formación de un macroligando poliaza acíclico mediante la condensación de base de Schiff entre 2-aminobenzonitrilo (amina aromática) y **DAP** en presencia de una cantidad catalítica de ácido *p*-toluensulfónico.

Empleando ácido *p*-toluensulfónico fueron probadas dos condiciones, a temperatura ambiente (suaves) y a ebullición con trampa para agua (duras). Los resultados de ambas condiciones son presentados más adelante.

4.2.3.2.1 Condiciones Suaves de Reacción. La reacción de condensación entre **DAP** y **L¹** en relación molar 1:1 en presencia de una cantidad catalítica de *p*-TsOH bajo condiciones suaves de temperatura generó un sólido crema nombrado como $[\text{H}_2\text{L}^1]^{2+}(\textit{p}\text{-TsO}^-)_2$, el cual fue caracterizado por espectroscopia infrarroja, análisis elemental y difracción de rayos X de monocristal.

Derivado del procedimiento de purificación por recristalización de $[\text{H}_2\text{L}^1]^{2+}(\textit{p}\text{-TsO}^-)_2$ se lograron aislar cristales apropiados para su estudio por difracción de rayos X de monocristal. La resolución de la estructura (Figura 30) confirma lo sugerido por los resultados de IR y análisis elemental. Los parámetros cristalográficos de la sal de $[\text{H}_2\text{L}^1]^{2+}(\textit{p}\text{-TsO}^-)_2$ pueden consultarse en el Apéndice B.

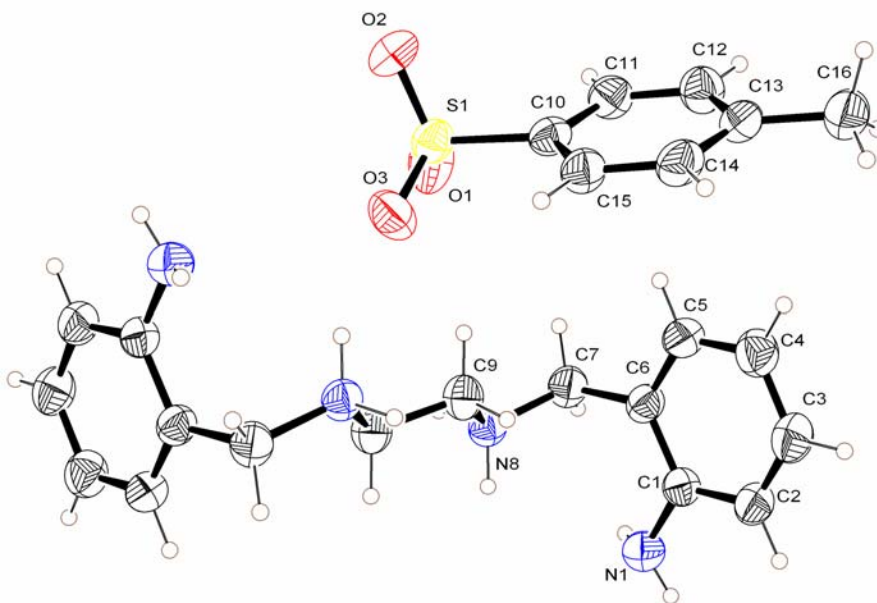


Figura 30. Representación ORTEP de la Estructura Cristalina de $[\text{H}_2\text{L}^1]^{2+}(\textit{p}\text{-TsO}^-)_2$ (Elipsoides Térmicos al 50%).

En la Figura 30 se puede observar, al igual que en la sal $[\text{H}_2\text{L}^1]^{2+}\cdot 2\text{NO}_3^-$, la protonación de los grupos amina secundarias. Además se observa una disposición de los anillos aromáticos en planos prácticamente paralelos (separados 6.365 Å) y con una conformación antiparalela respecto a la disposición relativa de los NH exocíclicos (Figura 31) que también ha sido observada por García-Raso *et al.*¹⁶³ para algunas de las sales del grupo de compuestos poli(2-pirimidil)poliazaalcanos de estructura similar al macroligando L^1 .

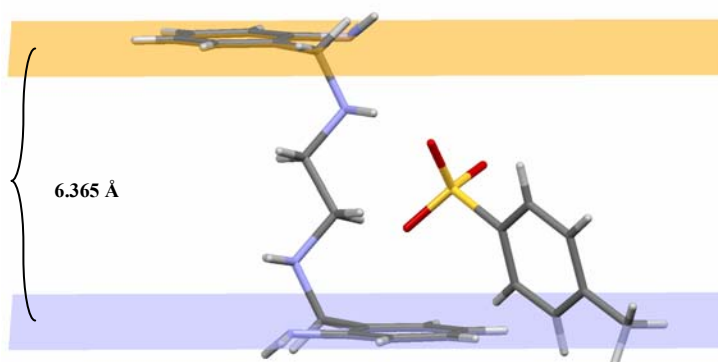


Figura 31. Representación de la Disposición de los Anillos Aromáticos en la sal de la $[\text{H}_2\text{L}^1]^{2+}\cdot(p\text{-TsO}^-)_2$.

En la Figura 32 pueden apreciarse los enlaces puente de hidrogeno intermoleculares formados entre las aminas primarias y los oxígenos de los grupos sulfonato los cuales concuerdan con el desplazamiento hacia números de onda mayores (31 cm^{-1}) observado sobre la banda de deformación en el plano $\delta(\text{NH})$ (Figura 33). En la Tabla IX son presentadas las distancias y ángulos de enlace de los puentes de hidrógeno encontrados en la sal $[\text{H}_2\text{L}^1]^{2+}\cdot(p\text{-TsO}^-)_2$.

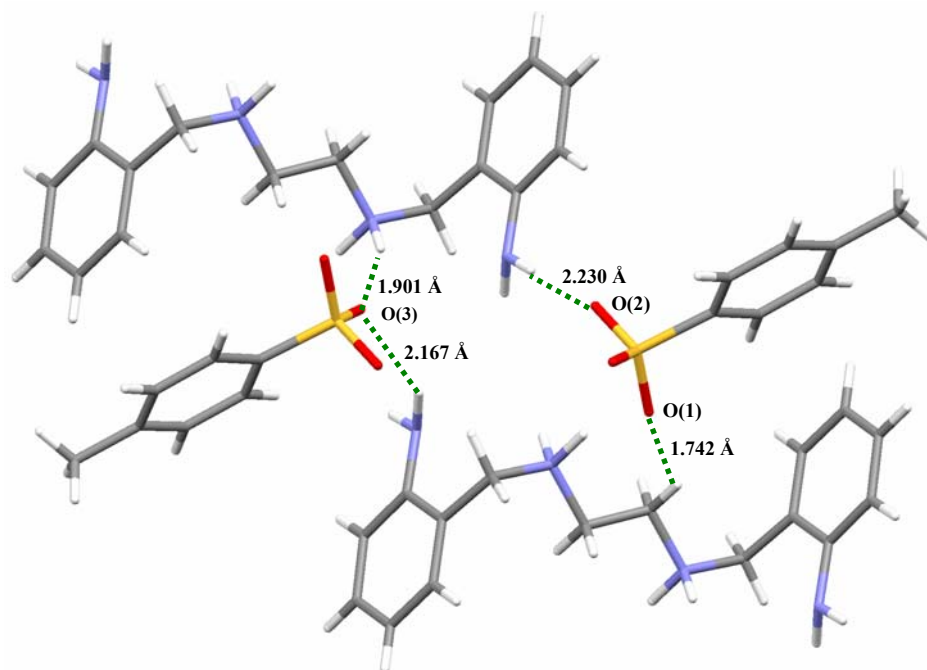


Figura 32. Representación ORTEP de las Interacciones Intra- e Intermoleculares por Puente de Hidrógeno en $[\text{H}_2\text{L}^1]^{2+}(\text{p-TsO}^-)_2$.

TABLA IX.

Distancias (Å) y Ángulos de Enlace ($^\circ$) de las Interacciones por Enlace de Hidrógeno en $[\text{H}_2\text{L}^1]^{2+}(\text{p-TsO}^-)_2$.

| $D\text{—H}\cdots A$ | $D\text{—H}$ | $H\cdots A$ | $D\cdots A$ | $\frac{D\text{—}}{H\cdots A}$ |
|----------------------------------|--------------|-------------|-------------|-------------------------------|
| N1—H11 \cdots O2 ⁱⁱ | 0.83 (4) | 2.18 (5) | 3.000 (4) | 171 (4) |
| N8—H81 \cdots O3 ⁱ | 0.93 (4) | 1.87 (4) | 2.747 (4) | 157 (3) |
| N8—H82 \cdots O1 ^{iv} | 1.01 (4) | 1.74 (4) | 2.730 (4) | 164 (3) |
| N1—H11 \cdots O2 ⁱⁱ | 0.83 (4) | 2.18 (5) | 3.000 (4) | 171 (4) |
| N8—H81 \cdots O3 ⁱ | 0.93 (4) | 1.87 (4) | 2.747 (4) | 157 (3) |

Operaciones de simetría utilizadas para generar átomos equivalentes:
(ii) $x-1, y+1, z$; (iii) $x, y+1, z$; (i) $-x+1, -y+1, -z+2$; (iv) $-x+2, -y+1, -z+2$.

En el espectro IR obtenido para la sal $[\text{H}_2\text{L}^1]^{2+}(\text{p-TsO}^-)_2$ (Figura 33) puede observarse un corrimiento hacia frecuencias menores, respecto a las mostradas por L^1 , de las señales en 3386 y 3352 cm^{-1} asignables a las vibraciones de tensión asimétrica $\nu_{\text{as}}(\text{NH})$ y simétrica $\nu_{\text{s}}(\text{NH})$ de aminas primaria. Este desplazamiento es inducido por las interacciones intermoleculares por puente de hidrógeno con los átomos de oxígeno de los grupos sulfonato (Figura 32).

En el espectro IR del macroligando libre L^1 (Figura 7) se aprecia una banda en 1626 cm^{-1} asignable a las vibraciones de flexión en el plano $\delta(\text{NH})$ de aminas primarias, en el caso de la sal $[\text{H}_2\text{L}^1]^{2+}(\text{p-TsO}^-)_2$, esta se encuentra desplazada a frecuencias mayores (31 unidades) debido a las interacciones intermoleculares por puente de hidrógeno. Las señales en 1124 y 1011 cm^{-1} son asignables a las vibraciones de tensión asimétrica $\nu_{\text{as}}(\text{SO}_3)$ y simétrica $\nu_{\text{s}}(\text{SO}_3)$ de los grupos sulfónicos, en 684 y 569 cm^{-1} a las vibraciones de flexión o deformación en el plano simétrico $\delta_{\text{s}}(\text{SO}_3)$ y asimétrico $\delta_{\text{as}}(\text{SO}_3)$ ¹⁶⁴. Estos resultados y los derivados del estudio por análisis elemental confirman que el compuesto obtenido corresponde a la sal de L^1 con ácido *p*-toluensulfónico con una fórmula molecular teórica: $\text{C}_{30}\text{H}_{38}\text{N}_4\text{O}_6\text{S}_2$.

El gran número de puentes de hidrógeno así como de las interacciones de apilamiento C-H- π (Figura 34) indican una elevada estabilidad de la sal $[\text{H}_2\text{L}^1]^{2+}(\text{p-TsO}^-)_2$.

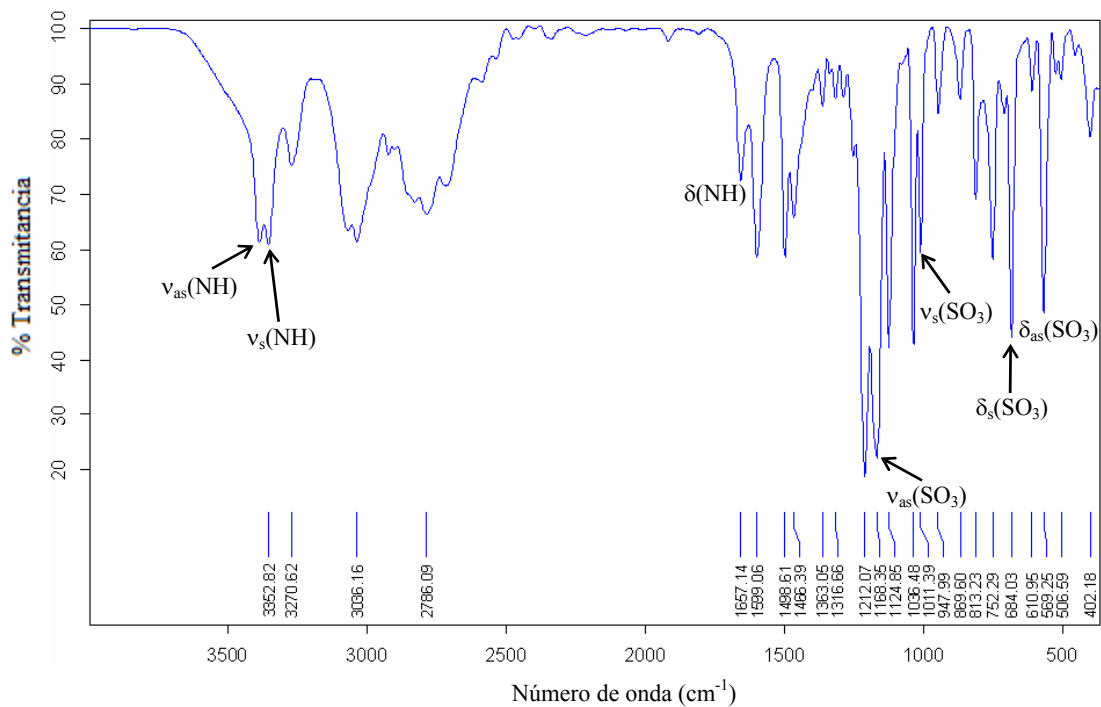


Figura 33. Espectro IR $[\text{H}_2\text{L}^1]^{2+} \cdot (p\text{-TsO}^-)_2$.

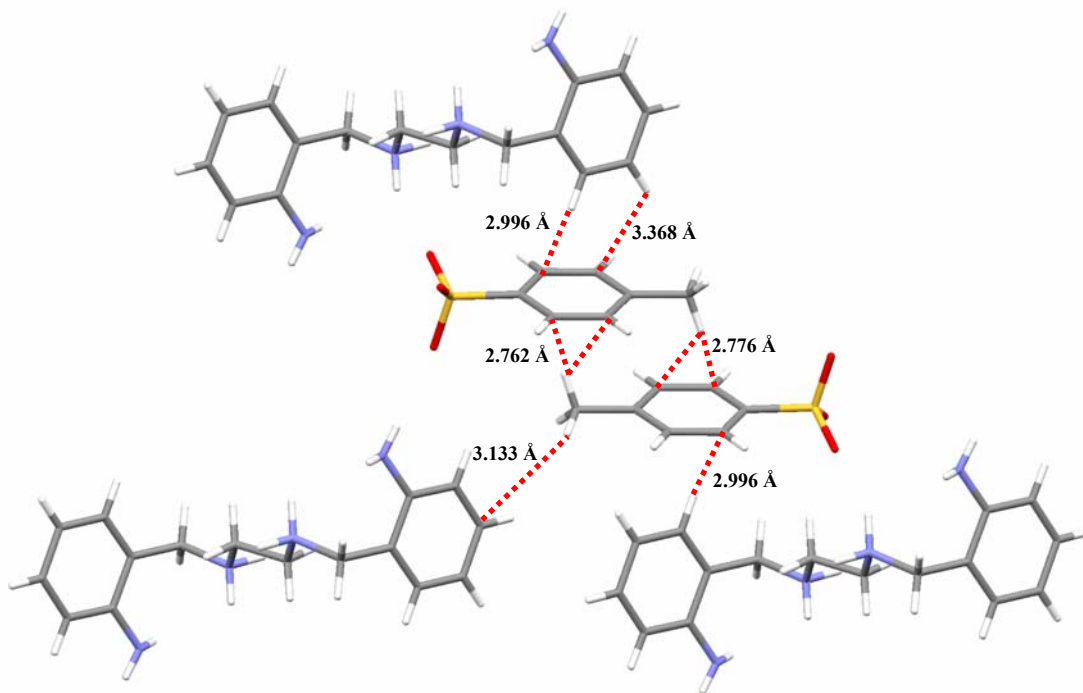


Figura 34. Representación de las Interacciones de Empaquetamiento C-H-π entre los Anillos del Anión *p*-toluensulfonato y del Macroligando L¹.

4.2.3.2.2 Condiciones Duras de Reacción. Los resultados de la aplicación de *p*-TsOH para la obtención del macrociclo **L**⁵ bajo condiciones suaves (temperatura ambiente) generó la sal $[\text{H}_2\text{L}^1]^{2+}(\textit{p}\text{-TsO}^-)_2$. Lo anterior permite concluir que la baja reactividad de los precursores (**DAP** y **L**¹) hacia la formación de la base de Schiff, aun y en presencia de un ácido, requiere condiciones para que termodinámicamente el equilibrio sea favorecido hacia la formación del producto deseado. Según el principio de Le Châtelier la separación o eliminación del agua formada durante la condensación favorecerá la formación de los productos. Varios métodos han sido reportados para lograr dicho objetivo, mallas moleculares,¹⁶⁵ destilación azeotrópica, sulfato de sodio anhidro,¹⁶⁶ destilación con disolventes inmiscibles, entre otros. Se decidió realizar la ciclocondensación entre **L**¹ y **DAP** a ebullición, atmósfera inerte y trampa Dean-Stark, está última elimina el agua formada durante la condensación favoreciendo el equilibrio a productos.

El compuesto **L**⁵ se obtiene como un sólido crema con rendimiento del 58.0 % y punto de descomposición de 151.0-153.0 °C.

4.2.3.2.2.1 Análisis por Espectroscopia Infrarroja. El espectro IR del macrociclo **L**⁵ (Figura 35) muestra una señal amplia en torno a 3398 cm⁻¹ asignable a las vibraciones de tensión $\nu(\text{NH})$ de aminas secundarias y estiramiento $\nu(\text{OH})$ del enlace de moléculas de agua, la frecuencia relativamente alta para aminas secundarias (3398 cm⁻¹) y el aspecto poco pronunciado de dicha señal sugiere la posibilidad de interacciones por puente de hidrógeno entre ambos grupos (NH y OH). La banda en 2976 cm⁻¹ puede atribuirse a los modos de vibración de tensión de grupos $\nu(\text{CH}_3)$ metilo⁹⁴ y las dos

señales próximas a 2923 y 2856 cm^{-1} corresponden $\nu(\text{CH}_2)$ a metilenos. Respecto a la posición en el espectro IR del grupo imino ($-\text{C}=\text{N}$) en sistemas macrocíclicos poliaza similares al macrociclo L^5 , Drew *et al.*¹⁶⁷ reporta su aparición en el rango 1640-1620 cm^{-1} , por otra parte D. St. C. Black *et al.*⁴¹ encontró la señal en el rango de 1610-1600 cm^{-1} . Considerando lo anterior, la presencia de la señal intensa en 1607 cm^{-1} puede atribuirse a las vibraciones de tensión $\nu(-\text{C}=\text{N})$ de los grupos imino. La ausencia de bandas en la región característica de los grupos carbonilos (1720-1680 cm^{-1}) sugiere que la condensación de Schiff fue exitosa.

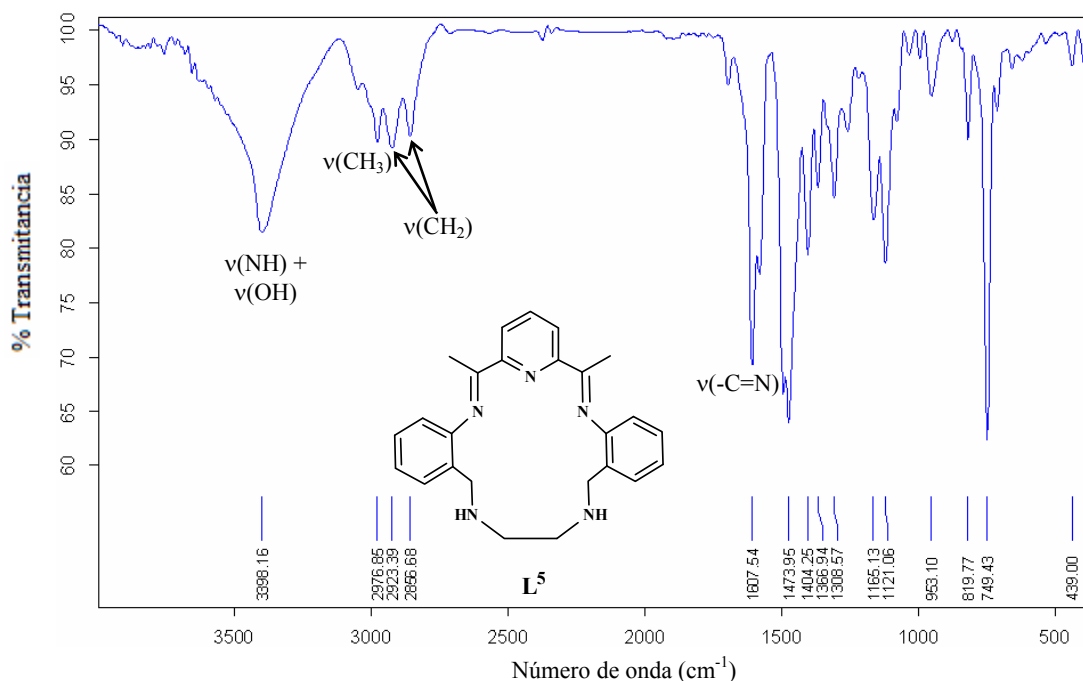


Figura 35. Espectro IR del Macrociclo L^5 .

4.2.3.2.2 Análisis Elemental. Los resultados de los análisis del porcentaje de carbono, hidrógeno y nitrógeno realizados a L^5 concuerdan con los esperados para el macrociclo poliaza hemihidratado, con fórmula molecular teórica: $\text{L}^5 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$,

$C_{25}H_{28}N_5O_{0.5}$ % experimental (% teórico): 73.17 (73.86) %C, 7.02 (6.94) %H, 19.12 (17.23) %N.

4.2.3.2.2.3 Análisis por Difracción de Rayos X de Monocristal. Debido a la escasa solubilidad del macrociclo L^5 en disolventes comunes como MeOH, EtOH, MeCN, acetona y mezclas de los anteriores, fueron llevadas cabo reacciones de protonación con HCl con el objetivo de formar la sal de cloruro correspondiente, para lo cual fueron añadidas lentamente, unas gotas de disolución de HCl concentrado sobre una suspensión de L^5 en EtOH provocando su disolución. Después de reposar a temperatura ambiente por un período de 10 días, pudieron observarse cristales amarillos en forma de agujas los cuales resultaron apropiados para su estudio por Rayos X. La resolución de la estructura cristalina se muestra en la Figura 36 y corresponde a la sal tetracloruro de *N,N'*-bis(2-amonio**bencil**)etano-1,2-diaminio $\{[H_4L^1]^{4+} \cdot 4Cl^-\}$. Estos resultados sugieren que el macrociclo L^5 sufrió una ruptura a través de los grupos imino generando los compuestos de partida. El macroligando L^1 generado de esta descomposición reaccionó en presencia de HCl dando lugar a la formación de la sal correspondiente. Los datos cristalográficos de la sal $[H_4L^1]^{4+} \cdot 4Cl^-$ están recopilados en el Apéndice B.

La protonación del macroligando L^1 se produjo sobre las aminas secundarias y primarias formando el tetracatión $[H_4L^1]^{4+}$, es importante resaltar que la disposición de los cloruros en la red está muy relacionada con la formación de puentes de hidrógeno inter- e intramoleculares, así para las aminas secundarias se obtiene un puente de hidrógeno inter- y otro intramolecular, en el caso de las aminas primarias se forman cuatro puentes de hidrógeno, de los cuales tres perteneces al tipo intermolecular (Figura 37 y Tabla X).

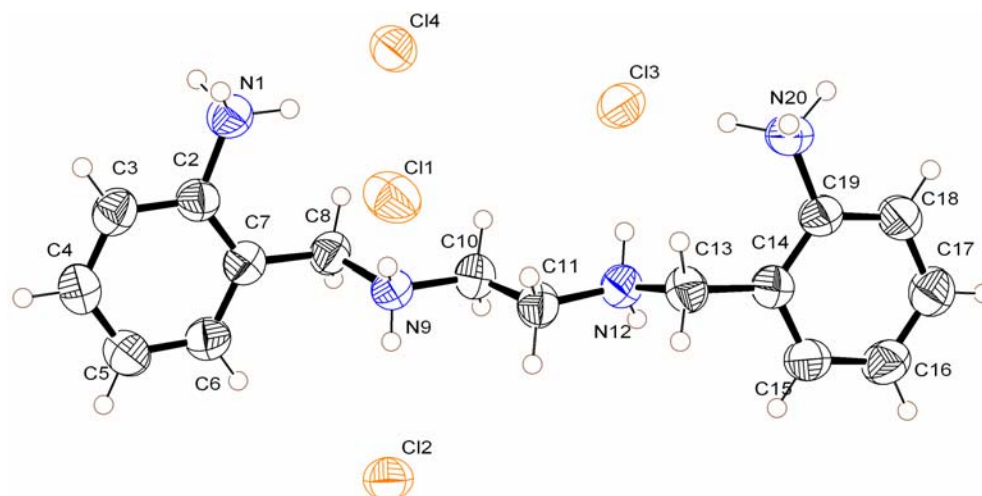


Figura 36. Representación ORTEP de la sal $[H_4L^1]^{4+} \cdot 4Cl^-$ (Elipsoides Termales al 50%).

TABLA X

Distancias (Å) y ángulos de Enlace (°) de las interacciones por Enlace de Hidrógeno en $[H_4L^1]^{4+} \cdot 4Cl^-$.

| D-H...A | d(D-H) | d(H...A) | d(D...A) | <(DHA) |
|------------------------|--------|----------|------------|--------|
| N(1)-H(1A)...Cl(4) | 0.89 | 2.33 | 3.1067(18) | 146.1 |
| N(1)-H(1B)...Cl(1)#1 | 0.89 | 2.30 | 3.1798(18) | 169.9 |
| N(1)-H(1C)...Cl(2)#2 | 0.89 | 2.26 | 3.1301(18) | 167.4 |
| N(9)-H(9A)...Cl(1) | 0.90 | 2.21 | 3.1046(17) | 172.3 |
| N(9)-H(9B)...Cl(2) | 0.90 | 2.22 | 3.0968(17) | 165.1 |
| N(12)-H(12A)...Cl(3) | 0.90 | 2.18 | 3.0333(18) | 158.8 |
| N(12)-H(12B)...Cl(2)#3 | 0.90 | 2.35 | 3.1779(17) | 153.2 |
| N(20)-H(20A)...Cl(1)#4 | 0.89 | 2.29 | 3.1764(19) | 173.3 |
| N(20)-H(20C)...Cl(3) | 0.89 | 2.23 | 3.1139(18) | 172.7 |

Operaciones de simetría utilizadas para generar átomos equivalentes:
 #1 -x+1,-y+2,-z+1 #2 x-1,y,z #3 -x+2,-y+1,-z+1.

Contrario a lo observado en las estructuras cristalinas del macroligando L^1 , las sales $[H_2L^1]^{2+} \cdot 2NO_3^-$ y $[H_2L^1]^{2+} \cdot (p-TsO^-)_2$ donde las disposiciones relativas de los grupos amino primarios se encuentran en posición *trans*, el gran número de interacciones por puente de hidrógeno en la sal $[H_4L^1]^{4+} \cdot 4Cl^-$ provocan el cambio de posición a *cis* (Figura 37).

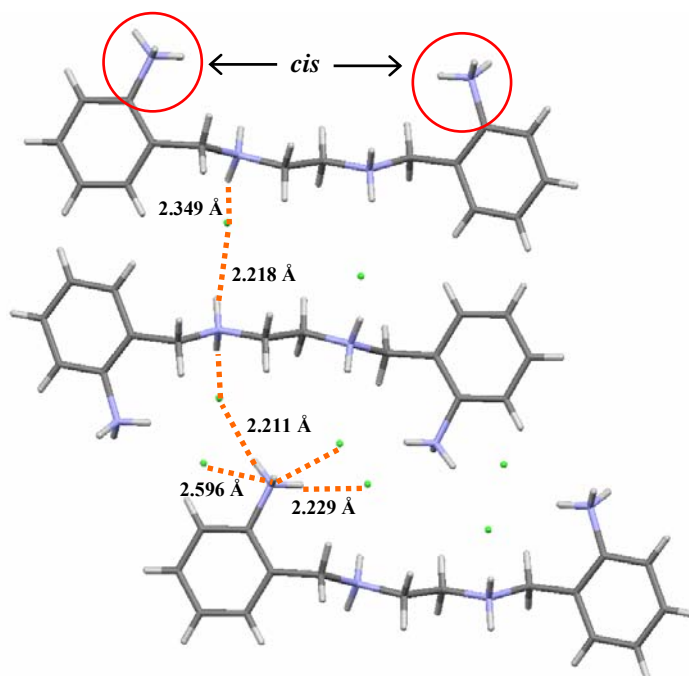
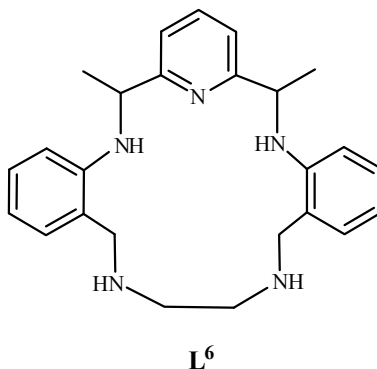


Figura 37. Representación de las Interacciones Intra- e Intermoleculares por Puente de Hidrógeno en $[H_4L^1]^{4+} \cdot 4Cl^-$.

4.2.4 Síntesis Macrociclo Reducido L⁶

2,13-dimetil-3,6,9,12-tetraaza-4,11(1,2)dibenzo-1(2,6)piridinaciclotridecafano L⁶

El macrociclo reducido L⁶ fue sintetizado mediante la reducción del macroligando base de Schiff L⁵ (Capítulo 3, sección 3.1.4.4).



El compuesto L⁶ se obtiene como un sólido rojizo con rendimiento del 67.0 % y punto de descomposición de 152.0 °C.

4.2.4.1 Análisis de Espectroscopia Infrarroja.

En el espectro IR de L⁶ (Figura 38) se puede observar una banda ensanchada alrededor de 3409 cm⁻¹ asignable a las vibraciones de tensión $\nu(\text{OH}) + \nu(\text{NH})$ de grupo hidroxilo y amino secundario, así como las señales en 2970, 2920 y 2852 cm⁻¹ correspondientes a las vibraciones de tensión $\nu(\text{CH}_3)$ y $\nu_s(\text{CH}_2)$ de grupos metilo y metileno respectivamente. La ausencia de la señal en torno a los 1607 cm⁻¹ es indicativa de la exitosa reducción de los grupos imino presentes en L⁵⁹⁰. Los resultados del análisis elemental concuerdan con la fórmula molecular teórica propuesta para el macrociclo hidratado L⁶·2.5H₂O.

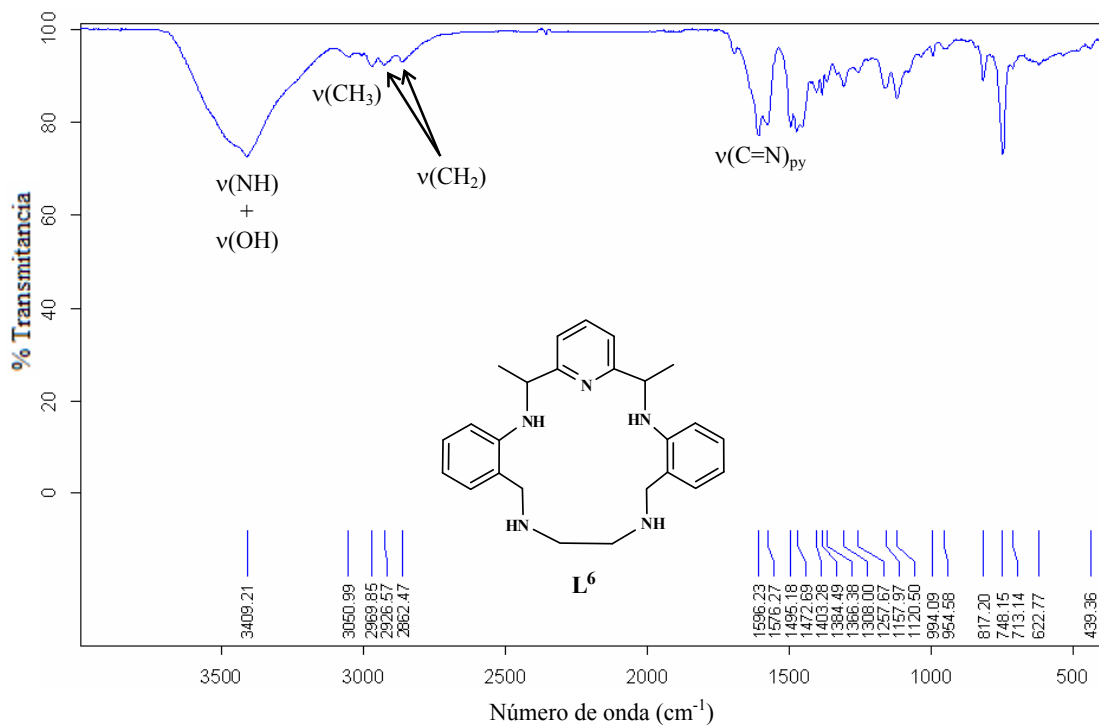
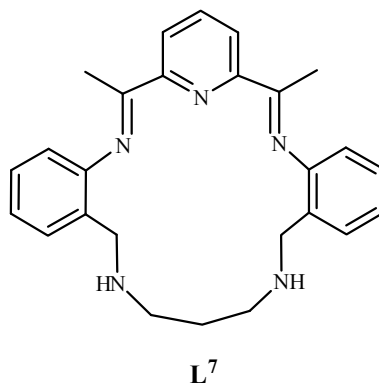


Figura 38. Espectro IR del Macrocielo **L⁶**.

4.2.5 Síntesis Macrocielo **L⁷**

2,14-dimetil-3,13-diimina-6,10-diamino-4,12(1,2)dibenzo-1(2,6)piridinacicotetradecafano **L⁷**



El macrocielo **L⁷** fue sintetizado mediante la condensación entre **DAP** y **L³** en relación molar 1:1. Las primeras reacciones de condensación fueron realizadas empleando Ce(III) como agente de plantilla, el producto de estas reacciones fue el

complejo de Ce(III) con el precursor L^3 . En base a los resultados obtenidos con plantilla se optó por sintetizar el macrociclo L^7 por catálisis ácida, logrando obtenerlo con éxito, la discusión de ambos métodos se aborda a continuación.

4.2.5.1 Síntesis del Macrociclo L^7 por la Técnica de Plantilla.

Como resultado de la reacción se obtuvo un sólido color café claro identificado como $CeL^3(NO_3)_3(H_2O)_{1.5}$.

El espectro infrarrojo de $CeL^3(NO_3)_3(H_2O)_{1.5}$ (Apéndice A) mostró una señal amplia alrededor de los $3500-3250\text{ cm}^{-1}$ asignable a los vibraciones de tensión $\nu(OH)$ de moléculas de agua, las bandas en 3420 y 3384 cm^{-1} aunque ligeramente solapadas por los estiramientos antes mencionados son atribuibles a las vibraciones de tensión asimétrica $\nu_{as}(NH)$ y simétrica $\nu_s(NH)$ de grupos amina primaria, además en torno a las 1625 cm^{-1} se observa una señal correspondiente a la deformación en el plano $\delta(NH)$ de amina primaria, la presencia de estas señales sugiere que la condensación no se llevó a cabo. En el espectro se observan señales características en 1383 cm^{-1} y $1459, 1315, 1034$ y 817 cm^{-1} que indican la presencia de iones nitrato iónicos y coordinados respectivamente. La diferencia entre las frecuencias de los nitrato coordinados $|\nu_1 - \nu_4|$ ($1459 - 1315\text{ cm}^{-1}$) es de 144 cm^{-1} lo cual sugiere que se trata de grupos nitrato bidentados¹⁶². Estos resultados sugieren que el producto de condensación entre **DAP** y L^3 en presencia de Ce(III) corresponde al complejo de Ce(III) con L^3 .

Los resultados del análisis elemental realizado a $CeL^3(NO_3)_3(H_2O)_x$ concuerdan con la fórmula molecular teórica propuesta para $CeL^3(NO_3)_3(H_2O)_{1.5}$ ya que los resultados

experimentales y los teóricos coinciden adecuadamente porque las diferencias entre éstos no difieren en más de una unidad en el porcentaje de cada elemento.

4.2.5.2 Síntesis de L⁷ por Reacción Catalizada por Ácido.

El macrociclo L⁷ fue sintetizado con un rendimiento del 24.9% y punto de descomposición en 125.0-126.8 °C. Es macrociclo es soluble en metanol, etanol, cloroformo y acetona.

4.2.5.2.1 Análisis por Espectroscopia Infrarroja. En el espectro obtenido para el macrociclo L⁷ (Figura 39) se puede apreciar una banda ancha en torno a los 3500-3400 cm⁻¹ asignable a las vibraciones de tensión de ν(NH) de amina secundaria y ν(OH) de moléculas de agua asociadas. En 2976 y 2926, 2861 cm⁻¹ las señales son atribuibles a las vibraciones de tensión ν(CH₃) y ν(CH₂) de grupos metilo y metileno respectivamente. La banda en 1608 cm⁻¹ asignable a las vibraciones de tensión ν(-C=N) de grupos imino y la ausencia de señales alrededor de 1700 cm⁻¹ características de grupos carbonilos sugieren que la reacción de condensación fue exitosa. Los resultados del análisis elemental realizados al macrociclo L⁷ concuerdan para un compuesto de fórmula molecular C₂₆H₂₉N₅ 3H₂O.

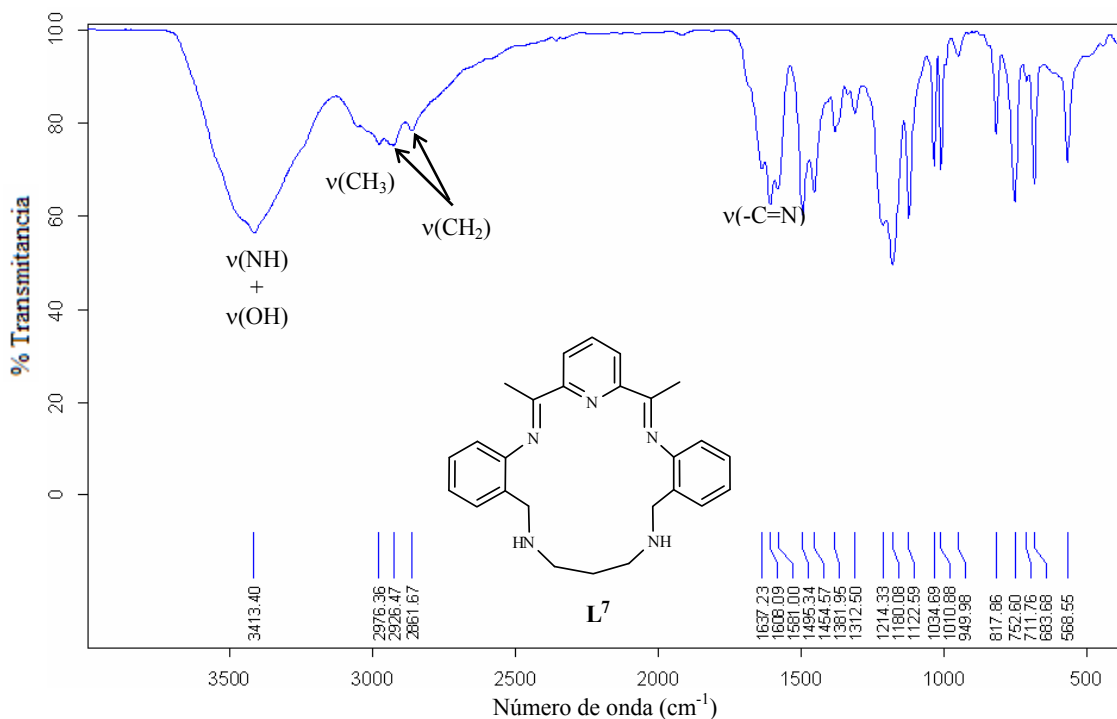
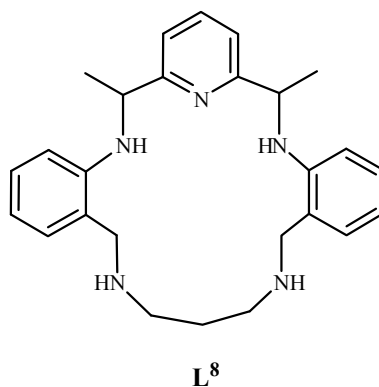


Figura 39. Espectro IR del Macroligando **L⁷**.

4.2.6 Síntesis Macrociclo **L⁸**

2,14-dimetil-3,6,10,13-tetraaza-4,11(1,2)dibenzo-1(2,6)piridinacicotetradecafano **L⁸**



El macrociclo reducido **L⁸** se obtuvo mediante la reducción selectiva de los grupos imino presentes en la base de Schiff **L⁷** (Capítulo 3, sección 3.1.4.6).

El compuesto **L⁸** se obtiene como un sólido rojizo con rendimiento del 26.2 % y punto de descomposición de 132.0 °C.

4.2.6.1 Análisis de Espectroscopia Infrarroja.

En el espectro IR de **L**⁸ (Figura 40) se puede observar una banda alrededor de los 3289 cm⁻¹ asignables a los vibraciones de tensión $\nu(\text{NH})$ de grupo amino secundario, así como las señales en 2970, 2904 y 2854 cm⁻¹ correspondientes a las vibraciones de tensión $\nu(\text{CH}_3)$ y $\nu(\text{CH}_2)$ de grupos metilo y metileno²⁰¹ respectivamente. La desaparición de la señal en 1607 cm⁻¹ es indicativo de la exitosa reducción de los grupos imino presentes en **L**⁷.

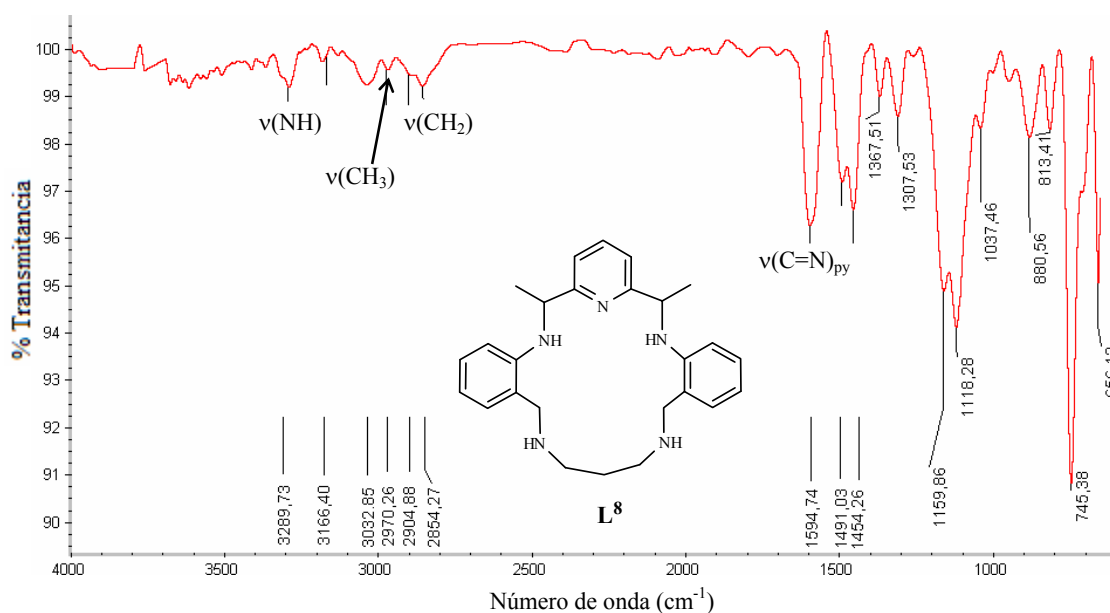


Figura 40. Espectro IR del Macrocielo **L**⁸.

4.2.6.2 Análisis Elemental.

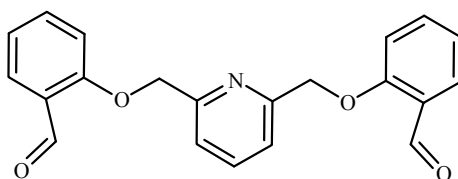
Los resultados del análisis elemental concuerdan con la fórmula molecular teórica para el producto **L**⁸, C₂₆H₃₃N₅ % experimental (% teórico): 74.85 (75.14) %C, 8.02 (8.00) %H, 17.38 (16.85) %N.

4.3 Macroligando Polioxaaza Acíclico

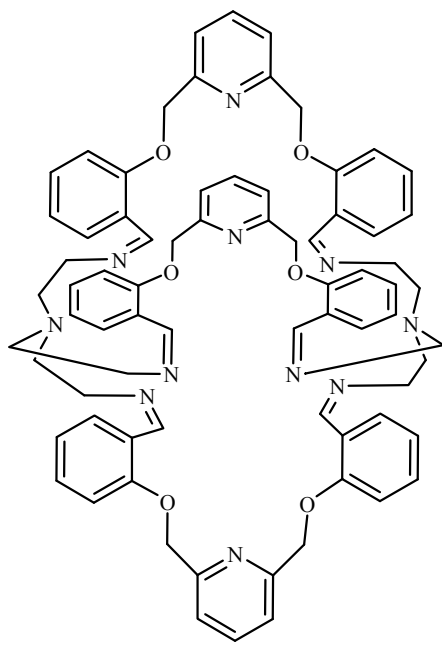
2,6-bis(2-formilfenoximetil)piridina **L**⁹

L¹⁰

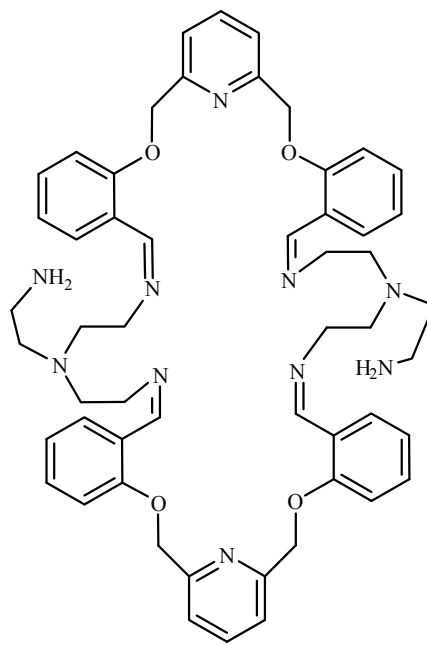
N,N'-9,25-dietilamina-3,15,19,31-tetraoxa-6,12,22,28-tetraimina-1,17(2,6)piridina-4,14,20,30(1,2)tetrabenzociclotriacontafano **L**¹¹



L⁹



L¹⁰



L¹¹

4.3.1 Macroligando Polioxaaza **L**⁹

El macroligando **L**⁹ se obtuvo a partir de la condensación de Williamson entre 2,6-dibromometilpiridina (**B**¹) y 2-formilfenolato de sodio (**SAS**)^{168,169}. El producto se aisló

como un sólido blanco y se caracterizó por espectroscopia infrarroja, análisis elemental y punto de fusión.

4.3.1.1 Caracterización de 2,6-dibromometilpiridina (B^1).

La síntesis de B^1 se obtuvo como un sólido translúcido cristalino con rendimiento máximo de 51% y punto de fusión de 86.0-87.0 °C (84.0-87.0 °C)¹⁷⁰. Los resultados del análisis elemental concuerdan satisfactoriamente con los de la fórmula molecular teórica para $C_7H_7NBr_2$ % experimental (% teórico): 32.03 (31.73) %C, 2.19 (2.66) %H, 5.09 (5.29) %N.

En el espectro infrarrojo de B^1 la ausencia de la señal de vibración de tensión $\nu(OH)$ correspondiente a los grupos hidroxilo y la aparición de una banda en 597 cm^{-1} atribuible a las vibraciones de tensión $\nu(C-Br)$ de los enlaces $C-Br$ ¹⁷¹ indican que la reacción de bromación se llevó a cabo satisfactoriamente. Además, la banda en 1578 cm^{-1} es característica de las vibraciones de tensión $\nu(C=N)_{py}$ de grupos aromáticos, confirmando la presencia del anillo piridínico.

4.3.1.2 Caracterización de Macroligando L^9 .

El macroligando 2,6-bis(2-formilfenoximetil)piridina L^9 se obtiene como un sólido blanco con punto de fusión 142.0-143.0 °C y 68.0% de rendimiento. El ligando se caracteriza por espectroscopia infrarroja, análisis orgánico elemental y difracción de rayos X de monocristal.

4.3.1.3 Análisis por Espectroscopia Infrarroja.

El espectro de IR obtenido de **L⁹** (Figura 41) muestra señales en 2914, 2855 y 2759 cm^{-1} debidas a las vibraciones de tensión $\nu(\text{CH}_2)$ de grupos metileno, una banda en 1687 cm^{-1} correspondiente a las vibraciones de tensión $\nu(\text{C}=\text{O})$ de los grupos carbonilo y en 1241 cm^{-1} de enlaces C-O-C de grupos éter.

4.3.1.4 Análisis Elemental.

Los resultados obtenidos para **L⁹** concuerdan con los esperados para la fórmula molecular propuesta: $\text{C}_{21}\text{H}_{17}\text{NO}_4$ % experimental (% teórico): 72.36 (72.61) %C, 4.82 (4.93) %H, 3.98 (4.03) %N.

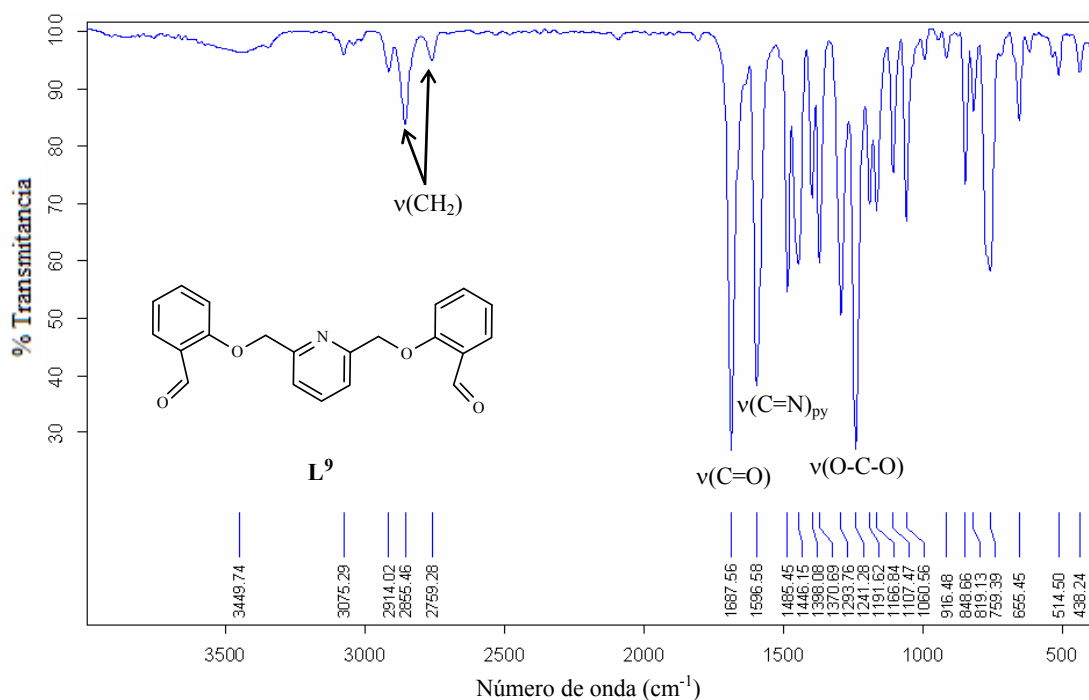


Figura 41. Espectro IR del Macroligando **L⁹**.

4.3.1.5 Estudio por Difracción de Rayos X de Monocristal.

El macroligando 2,6-bis(2-formilfenoximetil)piridina L^9 ha sido estudiado por varios grupos de investigación durante muchos años para la obtención de macrociclos y otros derivados. Sin embargo todos los intentos para obtener cristales adecuados y resolver su estructura cristalina no habían fructificado. Durante el presente trabajo de investigación se obtuvieron cristales adecuados para su estudio por difracción de Rayos X de monocristal. Estos cristales crecieron por evaporación lenta de una disolución donde se había realizado una reacción de complejamiento con la sal de nitrato de Eu(III). La representación de la estructura cristalina de L^9 se muestra en la Figura 42. En el Apéndice B se recogen los datos cristalográficos más relevantes.

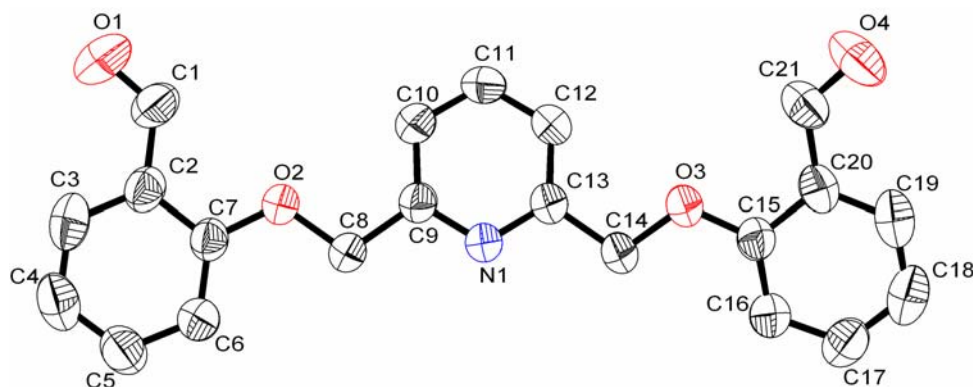


Figura 42. Representación ORTEP de la Estructura Cristalina de L^9 (Elipsoides Termalés al 50%).

La Figura 43 muestra el empaquetamiento a lo largo del eje a de las moléculas de L^9 . En la Figura 44 se observan las interacciones de apilamiento π - π entre moléculas de L^9 , la separación entre los anillos se encuentra dentro de los valores reportados para este tipo de interacciones¹⁷²⁻¹⁷⁴.

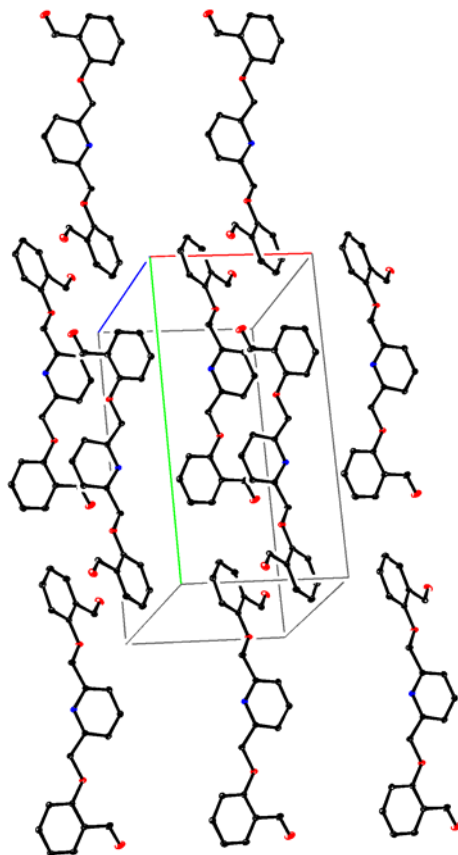


Figura 43. Empaquetamiento de la Estructura Cristalina del Ligando L^9

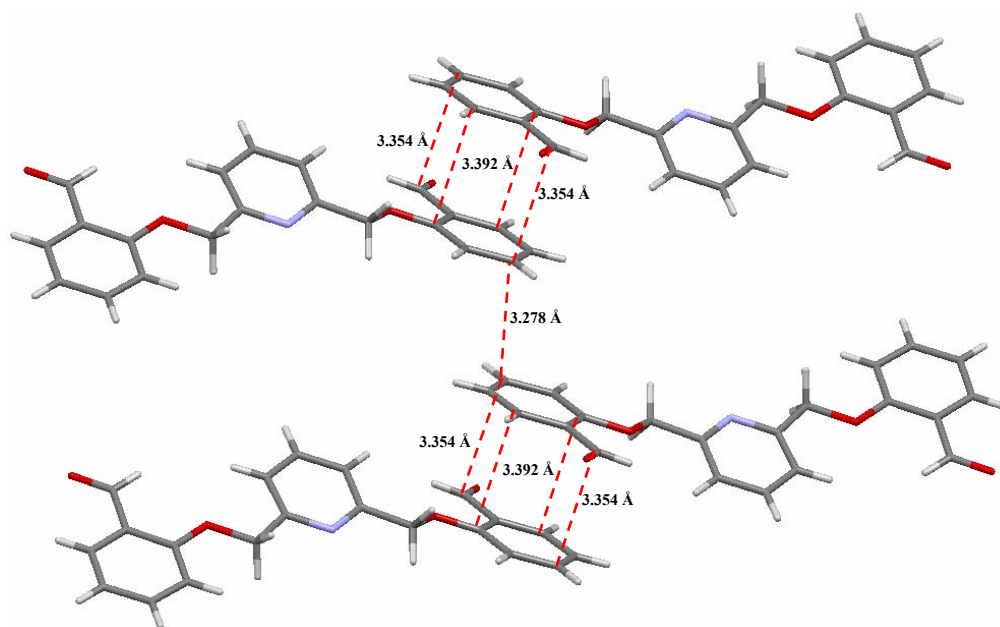


Figura 44. Representación del Empaquetamiento del Macroligando L^9 por Interacciones π - π .

4.4 Macrociclos Polioxaaza

4.4.1 Macrobiciclo tipo Criptando L¹⁰

El macrobiciclo L¹⁰ se sintetiza mediante la condensación de Schiff entre L⁹ y TREN en relación molar 3:2, los intentos realizados mediante la técnica por plantilla utilizando iones Ce(III) y Dy(III) generó compuestos difíciles de purificar y de composición variable. Por vía directa a temperatura ambiente se obtuvo un sólido amarillo claro cuyos datos de espectroscopia IR, análisis elemental y espectrometría de masas confirman la obtención del criptando.

El macrobiciclo L¹⁰ fue aislado como un sólido amarillo claro con rendimiento de 82.0% y punto de fusión de 157 °C (descompone).

4.4.1.1 Análisis por Espectroscopia Infrarroja.

En el espectro infrarrojo del criptando (Figura 45) puede apreciarse una banda ancha en 3424 cm⁻¹ asignable a las vibraciones de tensión $\nu(\text{OH})$ de moléculas de agua asociadas a la estructura del criptando. Las señales en 3071, 3034 cm⁻¹ son atribuibles a los estiramientos de tensión $\nu(\text{CH})_{\text{ar}}$ de grupos aromáticos y en torno a los 2888 y 2834 cm⁻¹ a las vibraciones de tensión $\nu(\text{CH}_2)$ de grupos metileno. La presencia de la señal en 1241 cm⁻¹ correspondiente a los estiramientos de los grupos éter C-O-C confirma su presencia dentro de la composición del macrobiciclo. La banda del grupo imina puede apreciarse en 1636 cm⁻¹ y es consistente con la datos espectroscópicos reportados para sistemas macrobíclicos de naturaleza semejante¹⁷⁵⁻¹⁷⁶. Está última señal y la ausencia de correspondiente al grupo carbonilo sugiere que la condensación fue exitosa.

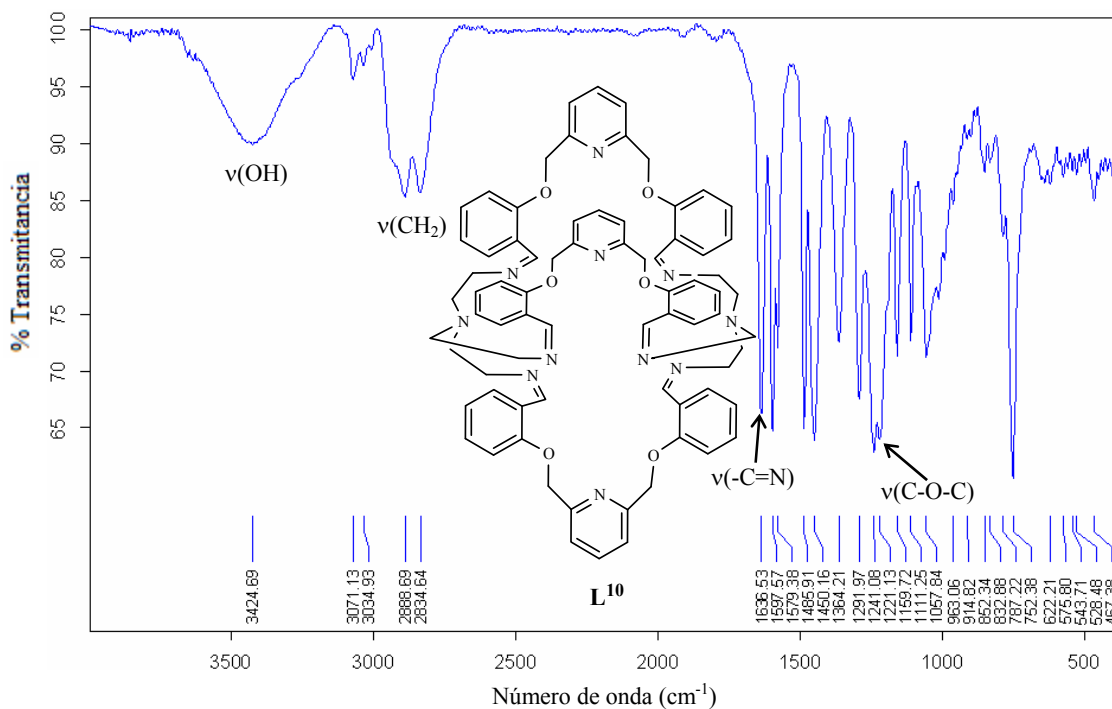


Figura 45. Espectro IR del Criptando L^{10} .

4.4.1.2 Análisis Elemental.

Los resultados del análisis elemental para L^{10} corresponden con la fórmula molecular teórica propuesta para el producto esperado por la condensación entre L^9 y TREN en relación molar 3:2. $L^{10} \cdot 1.5H_2O$. $C_{75}H_{78}N_{11}O_{7.5}$ % experimental (% teórico): 71.79 (71.86) %C, 6.13 (6.27) %H, 11.89 (12.29) %N.

4.4.1.3 Análisis por Espectrometría de Masas.

El espectro de masas FAB de L^{10} (Figura 46) muestra un pico de baja intensidad en 1227 u.m.a que corresponde al peso molecular del criptando más uno $[M+H^+]$, este resultado coincide con los obtenidos por análisis elemental y espectroscopia de IR. Lo que indica la obtención exitosa del compuesto deseado.

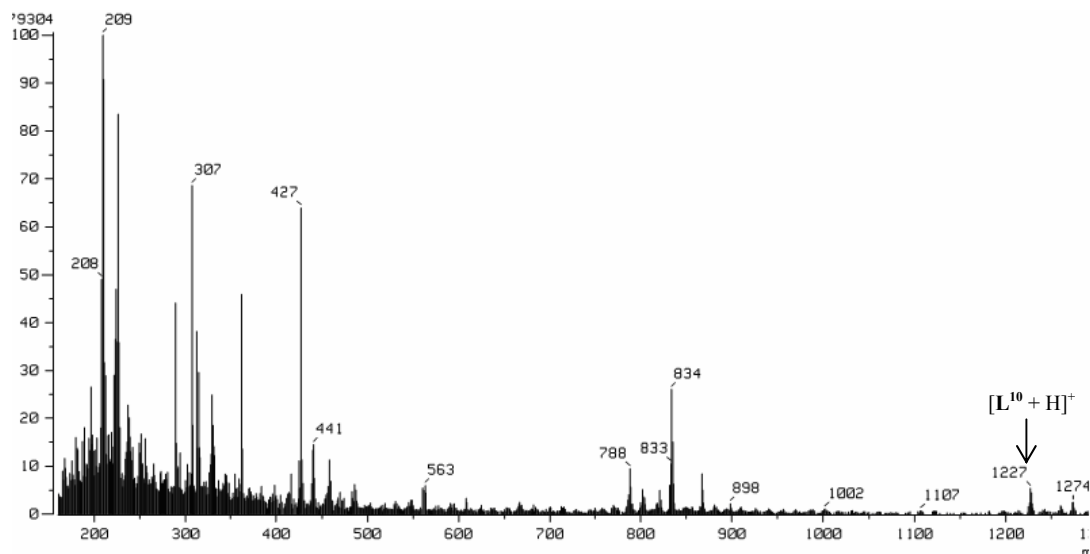


Figura 46. Espectro FAB+ del Criptando L^{10} .

4.4.1.4 Análisis por Espectrometría de Resonancia Magnética Nuclear de Protón.

En el espectro de ^1H NMR (Figura 47) del macrobicyclo L^{10} registrado en cloroformo deuterado, se detectan señales para diez tipos de protones con diferentes ambientes químicos, la integración de las señales se ajusta a los 75 hidrógenos esperados con base en la fórmula molecular propuesta. En la Tabla XI se presentan las señales y sus asignaciones.

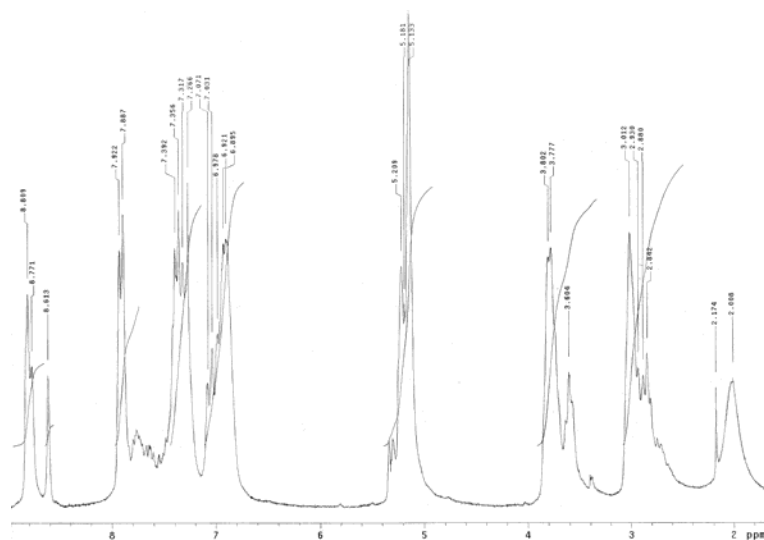
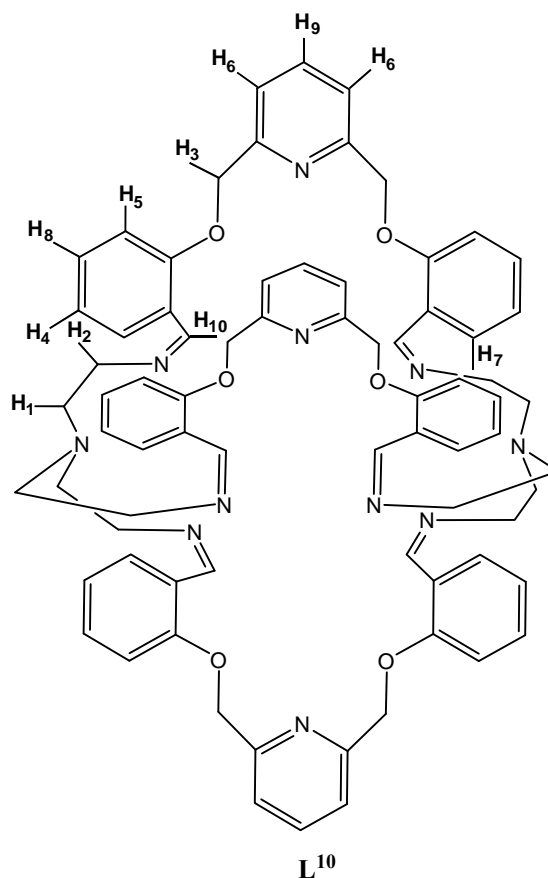


Figura 47. Espectro ^1H NMR en CDCl_3 del Criptando L^{10} .

TABLA XI

Resultados ^1H RMN CDCl_3 de L^{10} .

| Tipo protón | δ (ppm) |
|-------------|----------------------------|
| 1 | 2.9 (12H, CH_2) |
| 2 | 3.7 (12H, CH_2) |
| 3 | 5.18 (12H, CH_2) |
| 4 | 6.92 (6H, H Ar) |
| 5 | 7.31 (6H, H Ar) |
| 6 y 7 | 7.70 (12H, Py H H Ar) |
| 8 | 7.88 (6H, H Ar) |
| 9 | 8.61 (3H, Py H) |
| 10 | 8.80 (6H, H C=N) |



4.4.2 Macrociclo Pendant arm L^{11}

El macrociclo L^{11} fue obtenido mediante la condensación entre L^9 y **TREN** en relación molar 2:2, la reacción fue llevada a cabo por la técnica de plantilla empleando Ag(I) como agente de ciclación. Como se mencionó en el Capítulo 3, sección 3.1.5.3 la reacción se lleva a cabo en completa oscuridad.

El complejo $\text{Ag}_2\text{L}^{\text{II}}(\text{ClO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_6$ fue aislado como un sólido amarillo claro estable a la luz. Con rendimiento de 82.0% y punto de descomposición alrededor de los 183.0-184.0 °C. El complejo es soluble en dimetilformamida y dimetilsulfóxido.

4.4.2.1 Análisis Elemental.

Los resultados del análisis elemental para el complejo de Ag(I) con L^{II} concuerdan con la fórmula molecular teórica para el producto esperado en la reacción de condensación entre L^{I} y **TREN** en relación molar 2:2. $\text{Ag}_2\text{L}^{\text{II}}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. $\text{C}_{54}\text{H}_{82}\text{Ag}_2\text{Cl}_2\text{N}_{10}\text{O}_{18}$ % experimental (% teórico): 44.78 (45.11) %C, 4.93 (5.19) %H, 9.58 (9.74) %N.

4.4.2.2 Análisis por Espectroscopia Infrarroja.

En el espectro infrarrojo obtenido para el complejo $\text{Ag}_2\text{L}^{\text{II}}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Figura 48) en la región comprendida entre los 3600-3350 cm^{-1} se aprecia una banda ancha asignable a las vibraciones de tensión $\nu(\text{OH})$ de moléculas de agua asociadas a la estructura por interacciones de puente de hidrógeno, las señales débiles en 3371 y 3336 cm^{-1} corresponden a las vibraciones de tensión asimétrica $\nu(\text{NH})$ y simétrica $\nu(\text{NH})$ de amina primaria, en torno a 3076, 3037 cm^{-1} y 2916 y 2850 cm^{-1} se observan bandas asignables a las vibraciones de tensión $\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{ar}}$ y $\nu(\text{CH})_{\text{ar}}$ de anillos aromáticos y grupos metilenos respectivamente. La señal próxima a 1635 cm^{-1} es característica de las vibraciones de tensión $\nu(\text{-C}=\text{N})$ de grupos imino. Respecto a las señales en el infrarrojo de los iones percloratos, la literatura reporta que los percloratos iónicos presentan simetría T_d mostrando cuatro bandas vibracionales fundamentales: $\nu_1(933 \text{ cm}^{-1})$ y $\nu_2(462 \text{ cm}^{-1})$ ¹⁷⁷ activas solamente en Raman y $\nu_3(1050-1170 \text{ cm}^{-1})$ y $\nu_4(630 \text{ cm}^{-1})$ ¹⁷⁸ en el infrarrojo. Los

iones percloratos mono o bidentados al igual que los nitratos al coordinarse al ion metálico disminuyen su simetría desdoblado las señales¹⁷⁹. 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 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, por lo cual, puede concluirse que en el espectro del complejo pendant arm las bandas en 1094 y 622 cm^{-1} pueden atribuirse a grupos perclorato iónico. La ausencia de la señal del grupo carbonilo y la presencia de las correspondientes a los grupos imino y amina primaria sugiere que la condensación se llevó a cabo con éxito obteniendo el complejo de Ag(I) con el macrociclo pendant arm propuesto.

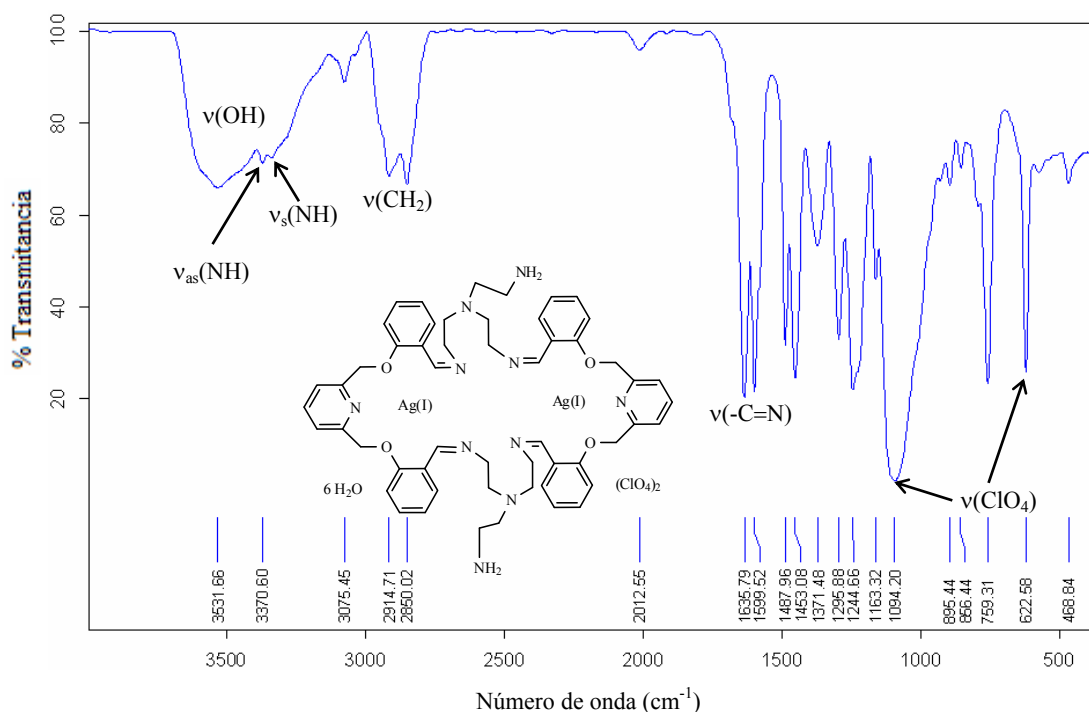


Figura 48. Espectro IR del Complejo de $Ag_2L^{11}(ClO_4)_2(H_2O)_6$.

4.4.3 Macrobiciclo Reducido tipo Criptando L¹²

Dada la baja solubilidad del criptando L¹⁰ en disolventes comunes y la posibilidad de descomposición durante la formación de complejos, optamos por realizar una reducción selectiva de los grupos imino empleando NaBH₄ como agente reductor.

El criptando reducido L¹² fue obtenido con rendimiento del 47.0% y punto de descomposición en 189.0 °C.

4.4.3.1 Análisis por Espectroscopia Infrarroja.

El espectro infrarrojo de L¹² (Figura 49) muestra una señal ancha alrededor de los 3425 cm⁻¹ asignable a las vibraciones de tensión ν(OH) de moléculas de agua asociadas. La banda alrededor de 1594 cm⁻¹ puede atribuirse a las vibraciones de tensión ν(C=N)_{py} de grupos piridínicos y la localizada en 1236 cm⁻¹ a vibraciones de tensión ν(C-O-C) de grupos éter. La desaparición de la señal en 1636 cm⁻¹ indica que la reducción fue exitosa.

4.4.3.2 Análisis Elemental.

Los resultados del análisis elemental concuerdan con la fórmula molecular teórica para el producto L¹²·6H₂O, indicando que el criptando mantuvo su integridad después de la reacción de reducción.

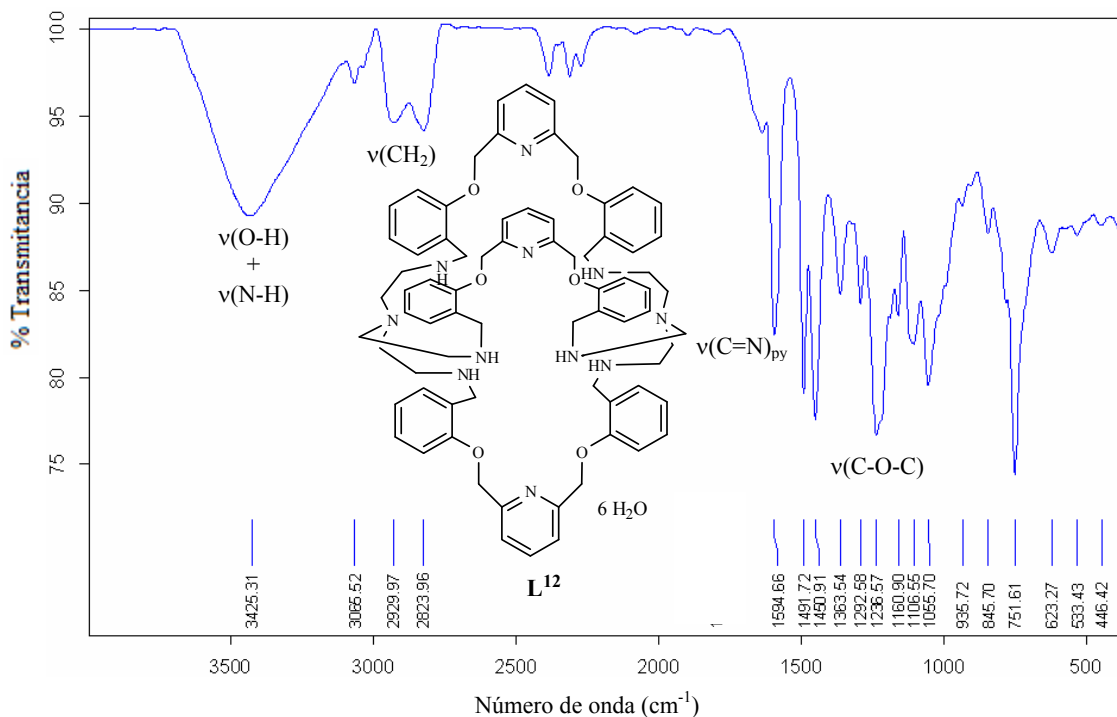


Figura 49. Espectro IR del Criptando Reducido **L**¹².

4.5 Reacciones de Formación de Complejos Poliaza

Este capítulo se organiza en dos secciones, en la primera se discuten los resultados correspondientes a la formación de los complejos de los ligandos poliaza **L**¹-**L**⁶ con los metales de transición Cu(II), Ni(II) y Zn(II). En la segunda sección, los que provienen de los complejos formados con los ligandos polioxaaza **L**⁹ y **L**¹⁰ y los iones metálicos de la serie de los lantánidos. Los complejos obtenidos fueron caracterizados por análisis elemental, espectroscopia de infrarrojo y difracción de rayos X de monocristal, en los casos donde fue posible aislar cristales adecuados para su estudio por esta técnica.

4.5.1 Reacciones de Formación de Complejos del Ligando Poliaza L¹

Derivado de las reacciones de ciclocondensación para la obtención del macrociclo L⁵ en presencia de con iones Mn(II) se obtuvo un sólido café claro cuyos resultados preliminares de caracterización sugerían la exitosa formación del complejo del macrociclo L⁵, por lo cual se decidió llevar a cabo reacciones de transmetalación empleando iones Cu(II), Ni(II) y Zn(II). Posteriormente, los resultados de caracterización del complejo de Mn(II) obtenido durante la reacción de ciclocondensación indicaron que se trataba del complejo [MnL¹(NO₃)₂]. Aunque como parte de los objetivos de esta tesis era formar complejos con los macroligandos obtenidos, la caracterización de los complejos formados por transmetalación indicaba una combinación interesante de contraiones.

Como el objetivo inicial era la obtención de complejos metálicos sintetizados por vía directa, es decir, mediante la interacción del macroligando libre y la sal metálica para el caso particular de L¹ se presentan los resultados de ambos métodos de formación de complejos.

4.5.1.1 Formación de Complejos del Macroligando L¹ vía Transmetalación.

La formación de complejos mediante esta vía fue realizada mezclando disoluciones equimolares del complejo [MnL¹(NO₃)₂] y las sales de perclorato de los iones Cu(II), Ni(II) y Zn(II) en etanol a temperatura ambiente. Los resultados experimentales del análisis elemental realizado a los complejos muestran concordancia con los valores teóricos para las fórmulas moleculares propuestas.

4.5.1.1.1 Análisis por Espectroscopia Infrarroja. En los espectro IR de los complejos de Cu(II) y Zn(II) (Figura 50) con L^1 , puede observarse una disminución de intensidad así como un desplazamiento hacia números de onda mayores de las señales de vibración de tensión asimétrica $\nu_{as}(NH)$ y simétrica $\nu_s(NH)$ de amina primaria, respecto a las presentadas en L^1 , indicando interacción con el ion metálico¹⁴².

En el caso específico de los iones perclorato, ha sido reportado que en algunas sales y complejos que contienen percloratos iónicos, las asociaciones por puente de hidrógeno disminuyen la simetría ($T_d - C_{3v}$ o C_{2v}) provocando un desdoblamiento de las señales en el IR, esto ocasiona confusión sobre la naturaleza iónica o coordinada del anión. En el espectro IR del complejo de Cu(II) (Apéndice A) se presentan señales en torno a 1093 y 622 cm^{-1} de percloratos iónicos, los percloratos en el complejo de Zn(II) (Figura 50) presentan señales desdobladas en 1110, 1075, 1035 y 619 cm^{-1} , lo que pudiera indicar la coordinación de los percloratos al ion metálico o asociaciones por puente de hidrógeno. Dado que los iones perclorato son ligandos débiles, el segundo fenómeno muy probablemente causa el desdoblamiento de las señales. El estudio por difracción de rayos X del complejo de Zn(II) respalda esta afirmación. El análisis del espectro del complejo de Ni(II) (Apéndice A) presentó un comportamiento similar al del Zn(II), mostrando desdoblamiento de las señales del perclorato en 1122, 1084 y 622 cm^{-1} , a falta de una estructura cristalina, solamente podemos indicar su presencia en la misma.

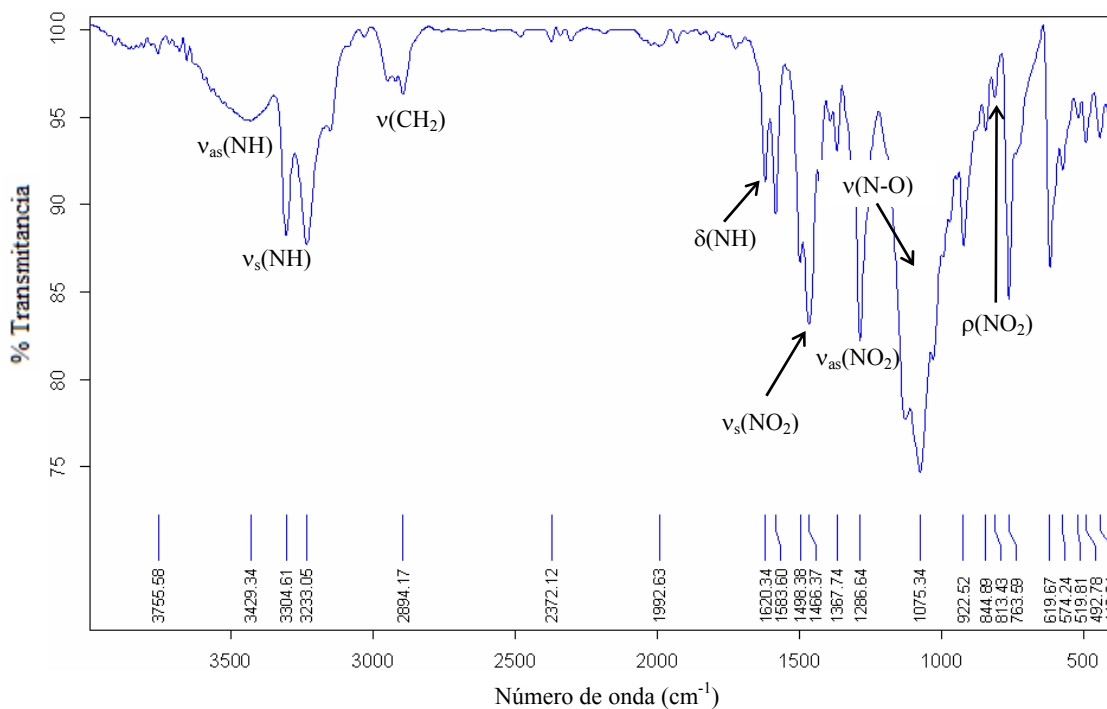


Figura 50. Espectro IR del Complejo $[\text{ZnL}^1(\text{NO}_3)]\text{ClO}_4$.

En los espectros de los complejos de Cu(II) y Ni(II) donde la sal de partida fueron nitratos de los metales, puede apreciarse una señal en 1384 cm^{-1} característica de grupos nitrato iónico, en el caso del espectro del complejo de Zn(II) se observan señales de nitratos coordinados en 1466 , 1286 y 813 cm^{-1} , la diferencia numérica entre las frecuencias $\nu_1(1466\text{ cm}^{-1})$ y $\nu_4(1286\text{ cm}^{-1})$ es de 180 cm^{-1} , esto sugiere la presencia de grupos nitrato bidentados^{144,148} y concuerda satisfactoriamente con lo que se muestra en la estructura cristalina del complejo (Figura 51). En la Tabla XII se resumen las señales más representativas de L^1 y sus complejos.

TABLA XII

Resultados del Análisis de IR de L^1 y sus Complejos.
 $X = NO_3^-$, $Y = ClO_4^-$

| IR* (cm^{-1}) | L^1 | $[ZnL^1(X)]Y$ | $[NiL^1](X)(Y)$ | $[CuL^1](X)(Y)$ |
|--------------------------------|-------|---------------|-----------------|-----------------|
| $\nu_{as}(NH)$ | 3394 | 3429 | 3399 | 3450 |
| $\nu_s(NH)$ | 3309 | 3304 | 3304 | 3271 |
| $\delta(NH)$ | 1626 | 1620 | 1620 | 1620 |
| $\nu(NO_3^-)_{i\acute{o}nico}$ | ———— | ———— | 1384 | 1383 |
| $\nu_s(NO_2)$ | ———— | 1466 | ———— | ———— |
| $\nu_{as}(NO_2)$ | ———— | 1286 | ———— | ———— |
| $\rho(NO_2)$ | ———— | 813 | ———— | ———— |
| $\nu_{as}(Cl-O)$ | ———— | 1075 | 1084 | 1093 |
| $\delta_{as}(O-Cl-O)$ | ———— | 620 | 622 | 622 |

* Realizados en pastilla de KBr

4.5.1.1.2 Análisis por Difracción de Rayos X de Monocristal. Durante la preparación del complejo de Zn(II) por transmetalación de $[MnL^1(NO_3)_2]$ en etanol se lograron obtener cristales adecuados para su estudio por difracción de rayos X de monocristal. La estructura cristalina se muestra en la Figura 51. Los datos cristalográficos pueden consultarse en el Apéndice B.

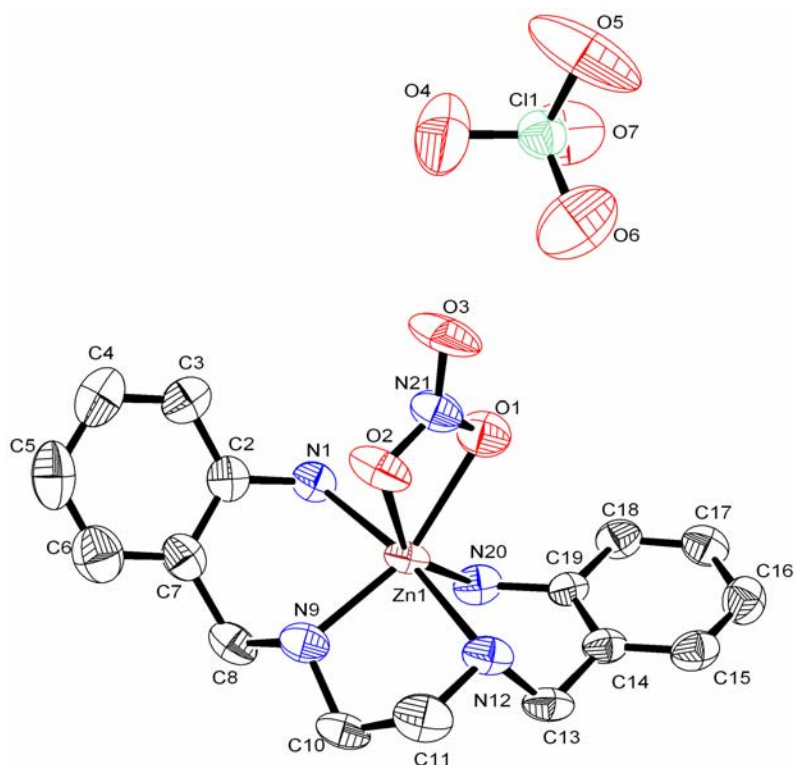


Figura 51. Representación ORTEP) de la Estructura Cristalina de $[\text{ZnL}^1(\text{NO}_3)]\text{ClO}_4$ (Elipsoides Termales al 50%).

De acuerdo con los resultados, el complejo de Zn(II) presenta geometría octaédrica distorsionada. El ion metálico central se encuentra coordinado a los cuatro nitrógeno del ligando y a dos oxígenos del nitrato bidentado. El ion perclorato se encuentra fuera de la esfera de coordinación y forma enlaces puente de hidrógeno inter- e intramoleculares con las amina primarias, la longitud del enlace está en el rango 2.102-2.140 Å (N-H \cdots O) (Figura 52). Estos resultados concuerdan con el desdoblamiento de las señales de los grupos perclorato observados en el espectro infrarrojo (Figura 50).

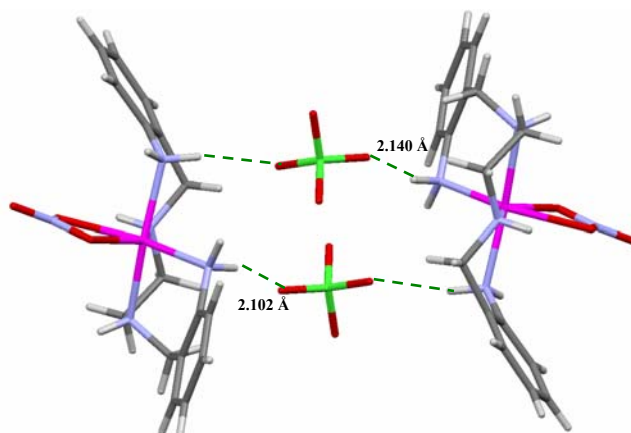


Figura 52. Interacciones por Puente de Hidrógeno entre Oxígenos de Percloratos con Aminas Primarias en el Complejo $[\text{ZnL}^1(\text{NO}_3)]\text{ClO}_4$.

Dada la combinación de aniones que presentaron estos complejos, estos resultados fueron muy interesantes. Inmediatamente se pensó en la posibilidad de utilizarlos para la extracción de iones metálicos, así como de aniones comunes en el ámbito ambiental e industrial (cloruros y nitratos). Teniendo en cuenta lo anterior, durante los experimentos de transmetalación a una de las reacciones (específicamente la utilizada para la obtención del complejo $([\text{CuL}^1](\text{NO}_3)(\text{ClO}_4))$ le fue adicionada una pequeña cantidad de ácido clorhídrico concentrado. Días después fueron aislados pequeños cristales verde oscuro, los cuales fueron aislados y estudiados por difracción de rayos X de monocristal, comprobando la formación de un nuevo complejo, $[\text{CuL}^1][\text{CuCl}_4]$, cuya estructura molecular se presenta en la Figura 53. Los datos cristalográficos están recopilados en el Apéndice B.

En la Figura 53 puede apreciarse que el compuesto está conformado por dos complejos de Cu(II), el catión $[\text{CuL}^1]^{2+}$ y el anión $[\text{CuCl}_4]^{2-}$. El Cu(II) en el catión presenta una geometría cuadrado plana distorsionada mientras que en el anión tetragonal

distorsionado¹⁸⁰. El catión y anión se encuentran conectados por un enlace de semicoordinación entre Cu-1...Cl-1 con una distancia de 2.862 Å¹⁸¹ formando una cadena que corre paralela sobre el eje *a* (Figura 54). La longitud promedio de un enlace entre los átomos de Cu y Cl está entre 2.2-2.4 Å, aunque existe en bibliografía un reporte con una distancias de enlace del orden de 2.853 Å,¹⁸² un estudio del complejo [CuL¹][CuCl₄] por técnicas de espectroscopia UV-Vis podría esclarecer si el Cu-1 presenta geometría cuadrada plana distorsionada o pirámide de base cuadrada. La formación de este complejo en lugar del compuesto esperado, es atribuido a la elevada concentración de iones cloruros que favorecieron el equilibrio hacia la formación de anión [CuCl₄]²⁻ y a la estabilización del catión [CuL¹]²⁺.

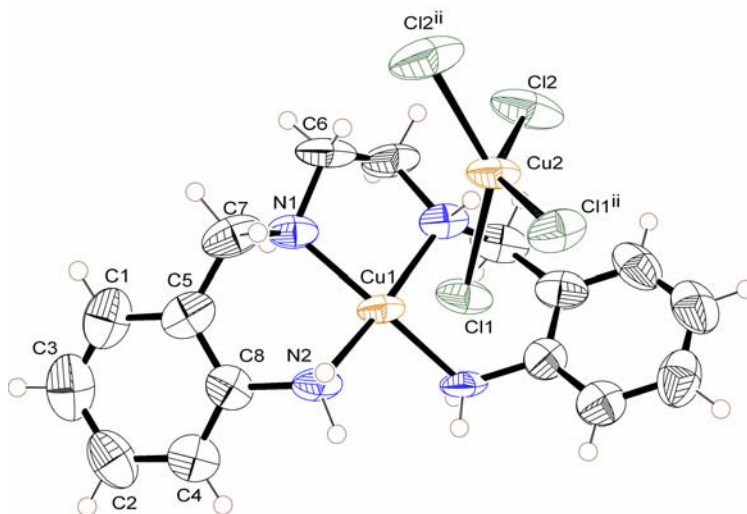


Figura 53. Representación ORTEP de la Estructura Cristalina de [CuL¹][CuCl₄] (Elipsoides Termale al 50%).

En la Figura 55a pueden observarse los enlaces por puente de hidrógeno que forman los átomos de Cl(2) con los protones de las aminas primaras y secundaras en L¹. Es

importante resaltar que las interacciones por puente de hidrógeno y apilamiento (Figura 55b) C-H- π estabilizan la estructura.

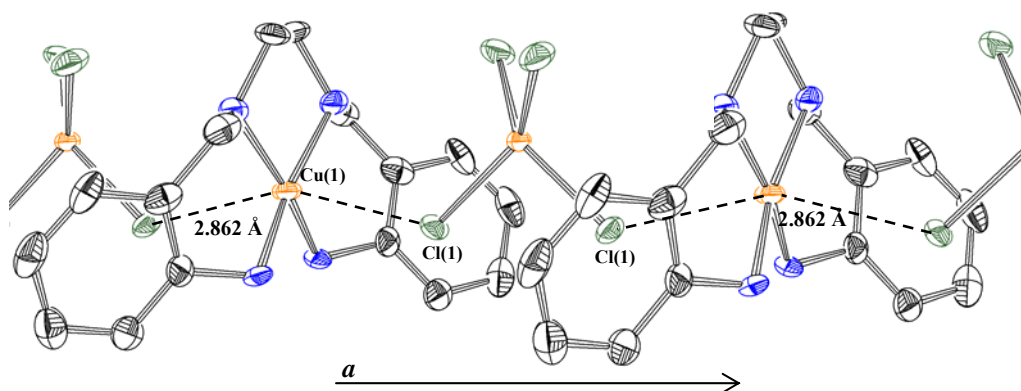
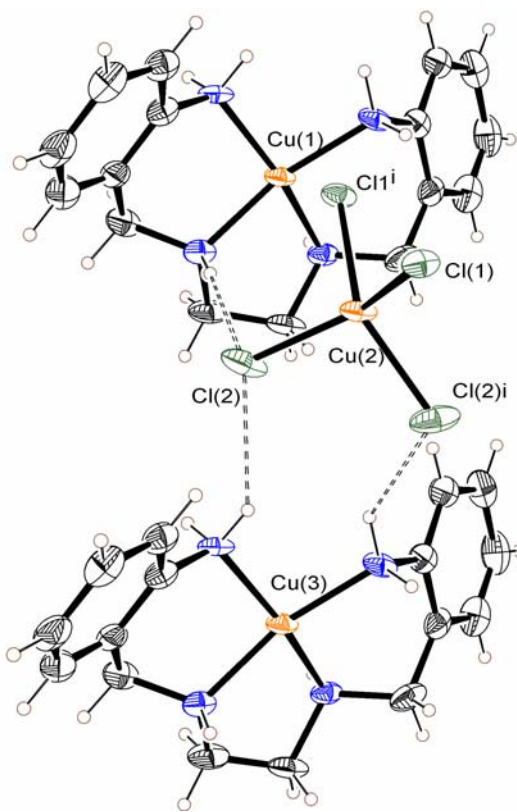


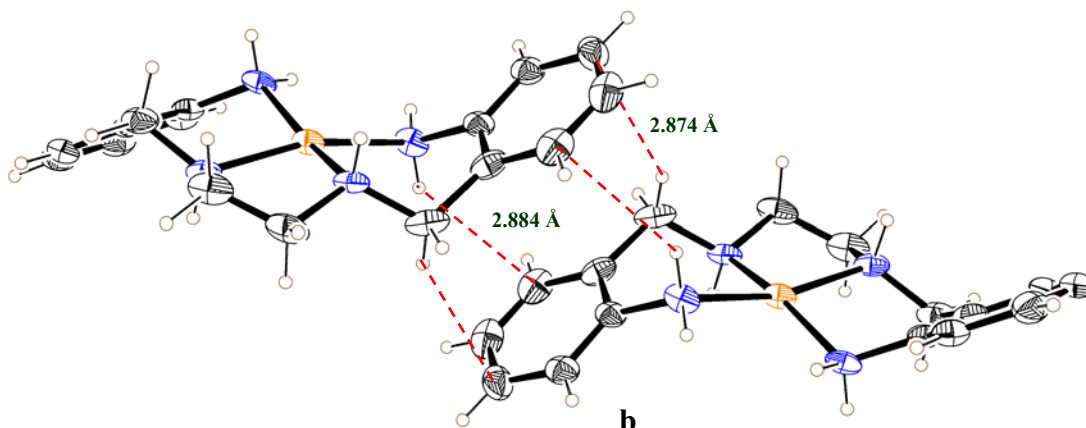
Figura 54. Enlaces de Semicoordinación Cu \cdots Cl Formando Cadenas a lo Largo del eje *a*.

Con el antecedente de la aplicación del complejo de Zn(II) con **L**¹ como catalizador en reacciones de degradación de PET (polietilentereftalato) realizadas por el grupo de investigación⁹⁰ y la síntesis del nuevo complejo [Cu**L**¹][CuCl₄], el cual contiene en su estructura dos átomos de Cu(II) por molécula de ligando, se pensó en sintetizar el correspondiente complejo de Zn(II) y **L**¹ con la plena intención de incorporar el anión tetraclorozincato, [ZnCl₄]²⁻, el cual pudiese presentar un incremento de sus propiedades catalíticas sobre la degradación de polímeros.

De la reacción de transmetalación entre el complejo [Mn**L**¹(NO₃)₂], Zn(ClO₄)₂ y HCl concentrado fueron obtenidos cristales amarillo pálido. El estudio preliminar por espectroscopia infrarroja de estos cristales presentó señales características de grupos nitrato y perclorato así como el ensanchamiento de las señales en torno a los 3000-2400 cm⁻¹ indicando la protonación de aminas.



a



b

Figura 55. a) Enlaces Puento de Hidrógeno en $[\text{CuL}^1][\text{CuCl}_4]$. b) Interacciones de Apilamiento C-H- π en el Complejo $[\text{CuL}^1][\text{CuCl}_4]$.

Los cristales presentaron características apropiadas para su estudio por difracción de rayos X de monocristal. La Figura 56 muestra la estructura cristalina obtenida. De acuerdo con los resultados el compuesto corresponde a la sal doble del macroligando L^1 con los ácidos nítrico y perclórico. Los datos cristalográficos de la sal se recogen en el Apéndice B.

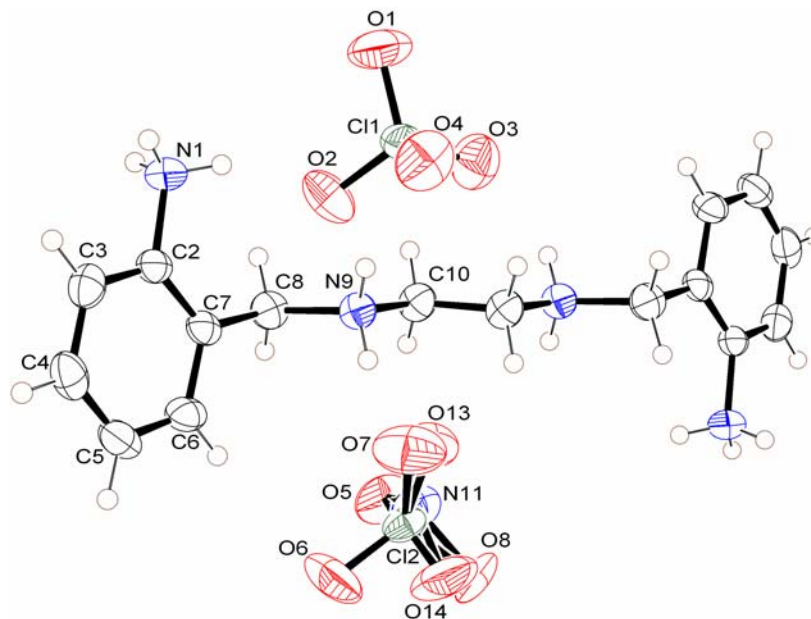


Figura 56. Representación ORTEP de la Estructura Cristalina de $[H_4L^1]^{4+} \cdot 1.5NO_3^- \cdot 2.5ClO_4^-$ (Elipsoides Termalés al 50%).

La formación de la sal $[H_4L^1]^{4+} \cdot 1.5NO_3^- \cdot 2.5ClO_4^-$, en lugar del complejo esperado $[ZnL^1][ZnCl_4]$, puede deberse a factores como velocidad de formación, estabilidad y solubilidad de los complejos. Si se comparan los sistemas de reacción de los complejos de Cu(II) y Zn(II) con L^1 se observó que primero, el complejo $[CuL^1(NO_3)]ClO_4$ precipitó de inmediato del seno de la reacción, la posterior adición de HCl promovió la sustitución de los NO_3^- y ClO_4^- por el dianión $[CuCl_4]^{2-}$ generando el complejo $[CuL^1][CuCl_4]$. En el caso del complejo $[ZnL^1(NO_3)]ClO_4$, se presentó una diferencia,

este complejo precipitó después de transcurridos varios minutos y al adicionar el HCl, es probable que debido a que L^1 contiene grupos amino primario y secundario susceptibles de interaccionar con los protones del HCl añadido compitieron con el ion Zn(II) por los sitios de coordinación (N). Dada la complejidad del sistema (NO_3^- , Cl^- , ClO_4^- y Zn^{2+}) el compuesto más estable que precipitó del sistema fue la sal $[H_4L^1]^{4+} \cdot 1.5NO_3^- \cdot 2.5ClO_4^-$. La presencia de ambos aniones fue confirmado por espectroscopia infrarroja.

En la Figura 56 se puede observar que L^1 esta totalmente protonado formando un catión tetravalente, la carga es balanceada por una mezcla de aniones nitrato y perclorato. Por otro lado tenemos la presencia del anión ordenado perclorato Cl(1), mientras que el otro contiene un combinación de nitratos N(11) y percloratos Cl(2) con ocupaciones de 0.75 y 0.25 respectivamente.

Las interacciones por puente de hidrógeno (Tabla XIII) derivadas de los grupos donadores NH_2^+ y NH_3^+ con los átomos de oxígeno en ambos aniones genera una cadena a lo largo del eje *a* incrementando su estabilidad.

En el espectro del complejo $[CuL^1][CuCl_4]$ (Apéndice A) no se aprecia las bandas atribuibles a las vibraciones de los grupos nitrato y perclorato lo que indica su ausencia. Las señales asignables a las vibraciones de tensión asimétrica $\nu_{as}(NH)$, simétrica $\nu_s(NH)$ y deformación en el plano $\delta(NH)$ de amina primaria están, desplazadas hacia frecuencias menores, respecto al macroligando L^1 libre, lo que sugiere la interacción del Cu(II) con los nitrógenos. Aunque la mayoría de las vibraciones de tensión y flexión de los enlaces Cu-Cl en $[CuCl_4]^{2-}$ se presentan en el infrarrojo lejano, la señal en 433 cm^{-1} puede

atribuirse a las vibraciones de tensión asimétrica $\nu_{as}(\text{Cu-Cl})$ visible en el infrarrojo intermedio¹⁸³.

TABLA XIII

Distancias (Å) y Ángulos de Enlace (°) de las Interacciones por Enlace de Hidrógeno en $[\text{H}_4\text{L}^1]^{4+} \cdot 1.5\text{NO}_3^- \cdot 2.5\text{ClO}_4^-$.

| D-H...A | d(D-H) | d(H...A) | d(D...A) | <(DHA) |
|----------------------|---------------|-----------------|-----------------|------------------|
| N(1)-H(1A)...O(5)#3 | 0.89 | 2.04 | 2.91(3) | 165.2 |
| N(1)-H(1A)...O(12)#3 | 0.89 | 2.05 | 2.920(13) | 164.1 |
| N(1)-H(1B)...O(8)#4 | 0.89 | 1.90 | 2.78(2) | 169.7 |
| N(1)-H(1B)...O(14)#4 | 0.89 | 2.14 | 3.026(11) | 173.6 |
| N(1)-H(1C)...O(1)#5 | 0.89 | 2.39 | 3.207(4) | 153.0 |
| N(9)-H(9A)...O(2) | 0.90 | 2.05 | 2.872(4) | 151.1 |
| N(9)-H(9A)...O(3) | 0.90 | 2.64 | 3.441(4) | 148.6 |
| N(9)-H(9B)...O(13) | 0.90 | 1.98 | 2.836(13) | 157.3 |
| N(9)-H(9B)...O(7) | 0.90 | 2.02 | 2.89(5) | 162.8 |

Operaciones de simetría utilizadas para generar átomos equivalentes:

#1 -x+1,-y+1,-z+1 #2 -x+1,-y+1,-z #3 x-1,y,z
 #4 -x+1/2,y+1/2,-z+1/2 #5 -x,-y+1,-z+1

En el espectro del compuesto $[\text{H}_4\text{L}^1]^{4+} \cdot 1.5\text{NO}_3^- \cdot 2.5\text{ClO}_4^-$ (Figura 57) puede observarse un desdoblamiento de las señales de ambos aniones: nitrato iónicos (1389 cm^{-1}) desdoblamiento: 1453, 1321 y 821 cm^{-1} y para los percloratos iónicos (1084, 630): 1145, 1112 y 941 cm^{-1} lo cual puede ser explicado por la disminución de simetría causada por las interacciones por puente de hidrógeno con las aminas primarias y secundarias. Como se mencionó anteriormente el ensanchamiento de las señales en torno a 3000-2400 cm^{-1} indica la protonación de las aminas primarias y secundarias, estos resultados son congruentes con los obtenidos por difracción de rayos X.

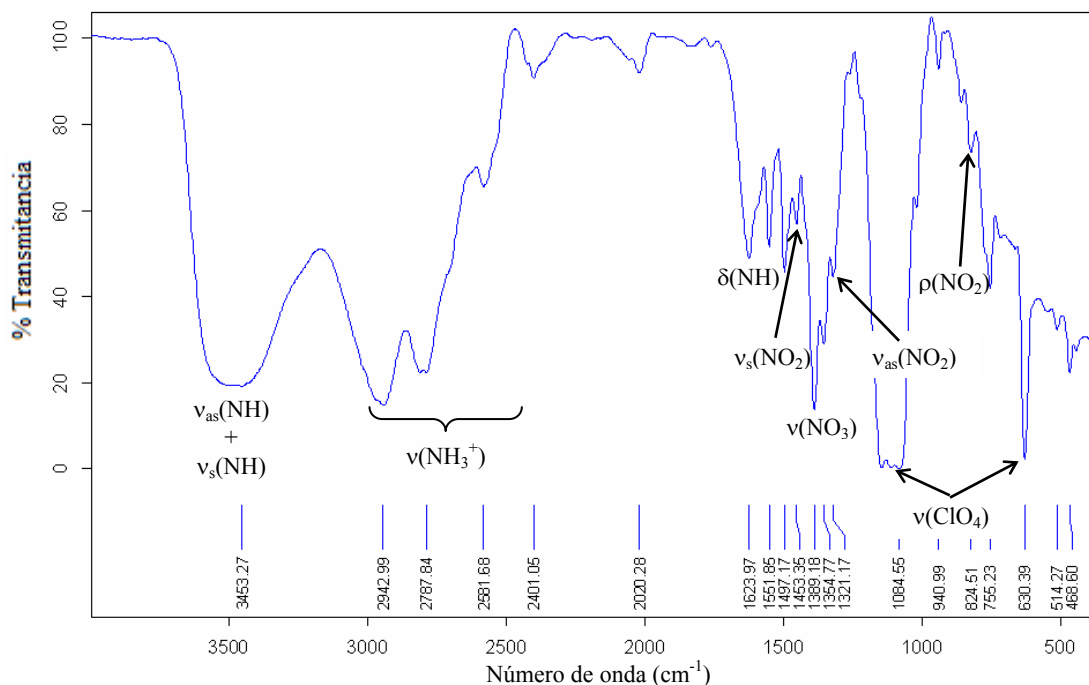


Figura 57. Espectro IR del la sal $[\text{H}_4\text{L}^1]^{4+} \cdot 1.5\text{NO}_3^- \cdot 2.5\text{ClO}_4^-$.

Los resultados del análisis elemental para ambos compuestos corresponde a las fórmulas propuestas $[\text{CuL}^1][\text{CuCl}_4]$ y $[\text{H}_4\text{L}^1]^{4+} \cdot 1.5\text{NO}_3^- \cdot 2.5\text{ClO}_4^-$. Estos resultados son consistentes con lo obtenido mediante IR y difracción de rayos X de monocristal.

4.5.1.2 Formación de Complejos del Macroligando L^1 vía Directa.

Los complejos formados por vía directa son resultado de mezcla equimolar de disoluciones etanólicas de L^1 con los diversos metales generando sólidos de diferentes colores. En el caso de Ni(II) se empleó MeCN y solamente por la técnica de difusión en frío con éter etílico se logró aislar su complejo.

4.5.1.2.1 Estudio por Difracción de Rayos X de Monocristal. Mediante la técnica de difusión con éter etílico se obtuvieron cristales color violeta del complejo $[\text{NiL}^1(\text{MeCN})_2](\text{ClO}_4)_2$ adecuados para su estudio por difracción de rayos X de

monocristal. Los cristales resultaron ser inestables a la irradiación, por lo que sólo fue posible obtener los parámetros de celda (Tabla XIV). La búsqueda en las bases de datos cristalográfica en Cambridge arrojó una estructura cristalina con parámetros de red similares⁸⁵ (Figura 58). La diferencia entre ambos complejos radica en el contraión.

TABLA XIV

Parámetros Cristalográficos de los Complejos $[\text{NiL}^1(\text{MeCN})_2](\text{ClO}_4)_2$ y $[\text{NiL}^1(\text{MeCN})_2](\text{BF}_4)_2$.

| Complejo $[\text{NiL}^1(\text{MeCN})_2](\text{X})_2$ | ClO_4^- | BF_4^- |
|---|------------------|-----------------|
| Sistema Cristalino (Å) | Monoclínico | |
| Gpo. Espacial | C2/c | |
| <i>a</i> | 16.525 (3) | 16.2053 (5) |
| <i>b</i> | 12.658 (2) | 12.6234 (4) |
| <i>c</i> | 13.200 (3) | 13.0175 (4) |
| β | 108.79° | 108.15° |

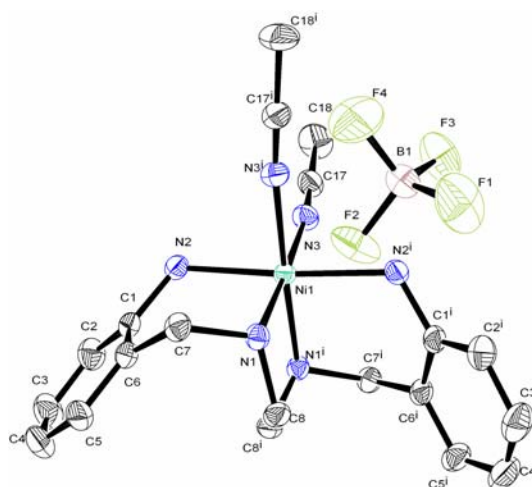


Figura 58. Representación ORTEP de la Estructura Cristalina de $[\text{NiL}^1(\text{MeCN})_2](\text{BF}_4)_2$ (Elipsoides Termalés al 50%).

Dados los resultados, se sugiere que el complejo de Ni(II) bajo estudio presenta una estructura cristalina equivalente a la mostrada para el complejo con $[\text{NiL}^1(\text{MeCN})_2](\text{BF}_4)_2$.

4.5.1.2.2 Análisis por Espectroscopia Infrarroja. En el espectro del complejo $[\text{CuL}^1](\text{ClO}_4)_2$ (Figura 59) se presenta un desplazamiento a frecuencias mayores, con respecto al ligando libre, de las vibraciones de tensión y flexión en el plano de los grupos amino primarios, lo cual indica su interacción con el ion Cu(II). Con respecto al ion perclorato, en el espectro del complejo de Cu(II) puede apreciarse que las señales típicas, 1090 y 625 cm^{-1} , presentan desdoblamientos apareciendo en 1142 , 1116 , 1090 y 627 cm^{-1} , dado el bajo poder coordinante de los iones perclorato, se sugiere que dicho desdoblamiento es provocado por interacciones por enlace puente de hidrógeno entre percloratos y protones de las amina.

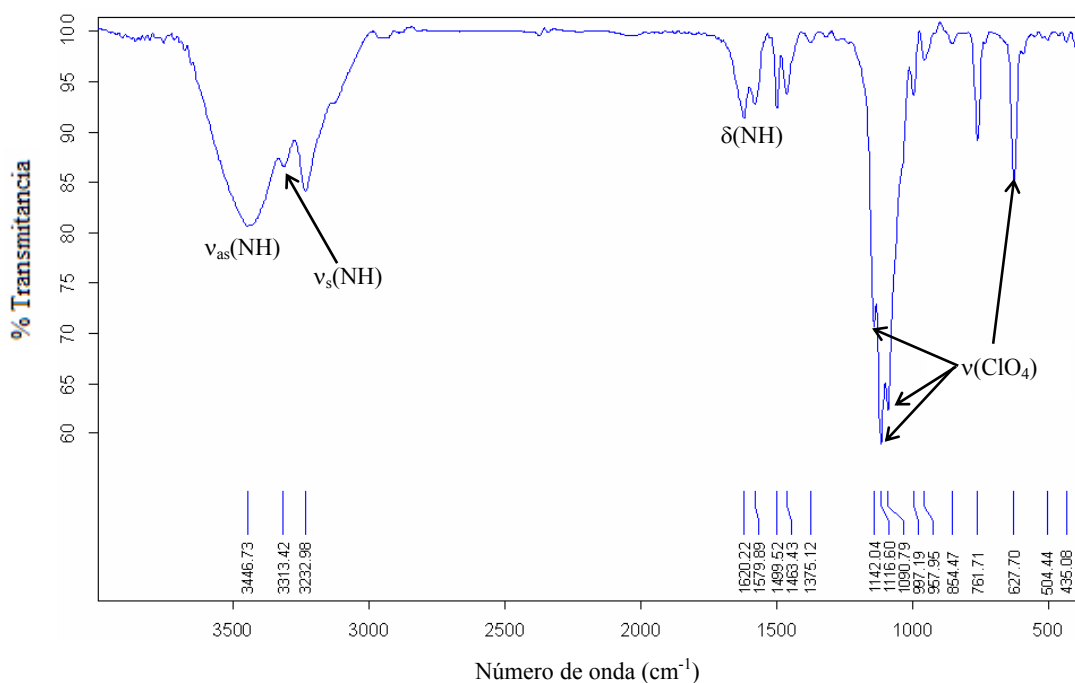


Figura 59. Espectro IR del Complejo $[\text{CuL}^1](\text{ClO}_4)_2$.

En literatura se reporta que las vibraciones de tensión $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ del grupo nitrilo en la molécula de acetonitrilo están en 2258 cm^{-1} (ν_2)¹⁸⁴. Cuando el átomo de nitrógeno coordinado a un ion metálico a través de su par libre de electrones la señal de estiramiento ν_2 es desplazada a frecuencias mayores¹⁸⁵. Este desplazamiento de la banda ν_2 es típicamente del orden de $20\text{-}100\text{ cm}^{-1}$ y depende del poder atrayente de electrones del ion metálico¹⁸⁶. El desplazamiento a números de onda mayores de la banda ν_2 es debida a un fortalecimiento del enlace $\text{C}\equiv\text{N}$ por la rehibridación de los orbitales del átomo de nitrógeno, lo cual esta conectado con un incremento de la fuerza del enlace σ ¹⁸⁷. Para el compuesto $[\text{NiL}^1(\text{MeCN})_2](\text{ClO}_4)_2$ (Apéndice A) se observan dos señales en 2311 y 2285 cm^{-1} asignables a las vibraciones de tensión $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ de grupos nitrilo coordinados¹⁸⁸. Apoyados en la información de la estructura cristalina del complejo análogo de Ni(II) (Figura 58), se asume que el desdoblamiento de las bandas atribuibles a los percloratos en 1147 , 1116 , 1085 y 629 cm^{-1} es debida a formación de enlaces puente de hidrógeno. En la Tabla XV se resumen las señales más representativas del L^1 y los complejos obtenidos por vía directa.

TABLA XV

Resultados del Análisis de IR de L^1 y sus Complejos por vía Directa.

| IR* (cm^{-1}) | L^1 | $[\text{CuL}^1](\text{ClO}_4)_2$ | $[\text{NiL}^1(\text{MeCN})_2](\text{ClO}_4)_2$ |
|-------------------------------------|--------------|----------------------------------|---|
| $\nu_{\text{as}}(\text{NH})$ | 3394 | 3313 | 3418 |
| $\nu_{\text{s}}(\text{NH})$ | 3309 | 3232 | 3269 |
| $\delta(\text{NH})$ | 1626 | 1620 | 1618 |
| $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ | ———— | ———— | 2311 y 2285 |
| $\nu_{\text{as}}(\text{Cl-O})$ | ———— | 1090 | 1085 |
| $\delta_{\text{as}}(\text{O-Cl-O})$ | ———— | 627 | 629 |

* Realizados en pastilla de KBr.

4.5.2 Reacciones de Formación de Complejos del Ligando L²

Las síntesis de los complejos se llevaron a cabo mezclando disoluciones del macroligando L² con sales de nitrato, cloruro y perclorato de Zn(II), Cu(II), Ni(II) y nitrato de Ce(III). Los complejos fueron aislados por centrifugación, lavados con MeOH helado, éter etílico y secados a vacío.

En los resultados del análisis elemental (Capítulo 3 sección 3.1.6.2) realizado a cada uno de los complejos obtenidos, se puede observar que concuerdan satisfactoriamente con los esperados, para las fórmulas moleculares expresadas lo que indica la formación de los compuestos con una relación M-L de 1:1, excepto para el complejo de Zn(II) donde fue 1:2.

4.5.2.1 Análisis por Espectroscopia Infrarroja.

En los espectros de los complejos de Ni(II) y Zn(II) se observan desplazamientos hacia frecuencias menores, respecto al macroligando libre, de las vibración de tensión $\nu_{as}(\text{NH})$ asimétrica, $\nu_s(\text{NH})$ y deformación en el plano $\delta(\text{NH})$ de amina primaria, para los complejos de Cu(II) la correspondiente a $\delta(\text{NH})$ se desplazó hacia números de onda mayores. Estos desplazamientos indican que la fuerza de enlace se modifica debido a la coordinación con el átomo central. El corrimiento hacia números de onda menores revela una interacción entre la amina primaria con el ion metálico [Zn(II) y Ni(II)] que debilita la fuerza necesaria para promover la vibración, el desplazamiento hacia números de onda mayores para el complejo de Cu(II) lo que indica que se requiere una mayor fuerza para promover dicha vibración. Se sugiere que lo anterior puede estar relacionado

con la estabilidad de los complejos según la serie de Irving-Williams Ni(II) < Cu(II) > Zn(II).

También se aprecian las señales características de los aniones. En el espectro del complejo de Ni(II) (Figura 60) se puede observar una banda en 1384 cm^{-1} asignable a nitratos iónicos además de un desdoblamiento de señales característico de nitratos coordinados ($1463, 1351, 1300, 1033$ y 826 cm^{-1}) lo cual sugiere que al menos uno de los nitratos se encuentra dentro de la esfera del coordinación. Las señales de deformación en el plano $\delta(\text{M-Cl})$ de los enlaces M-Cl, con la excepción de las correspondientes a los clorocomplejos, $[\text{CuCl}]^{2-}$ en 440 cm^{-1} (Figura 61), no se presentan en el infrarrojo intermedio. En la Tabla XVI se recogen las señales más importantes para los complejos con el macroligando L^2 .

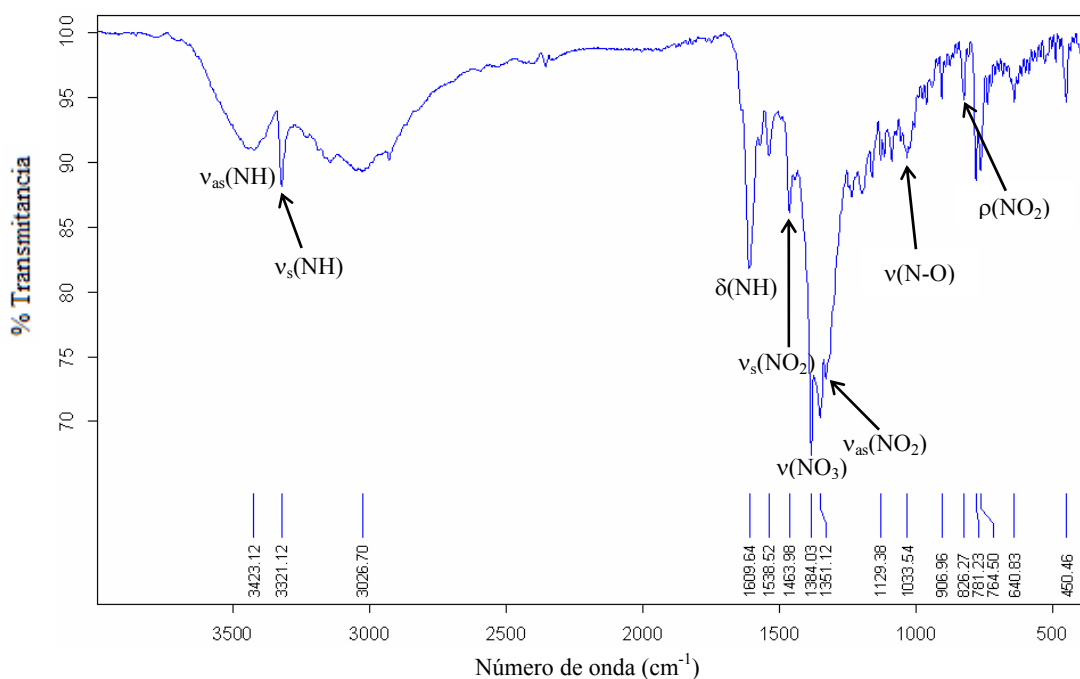


Figura 60. Espectro IR del Complejo $[\text{NiL}^2(\text{NO}_3)](\text{NO}_3)$.

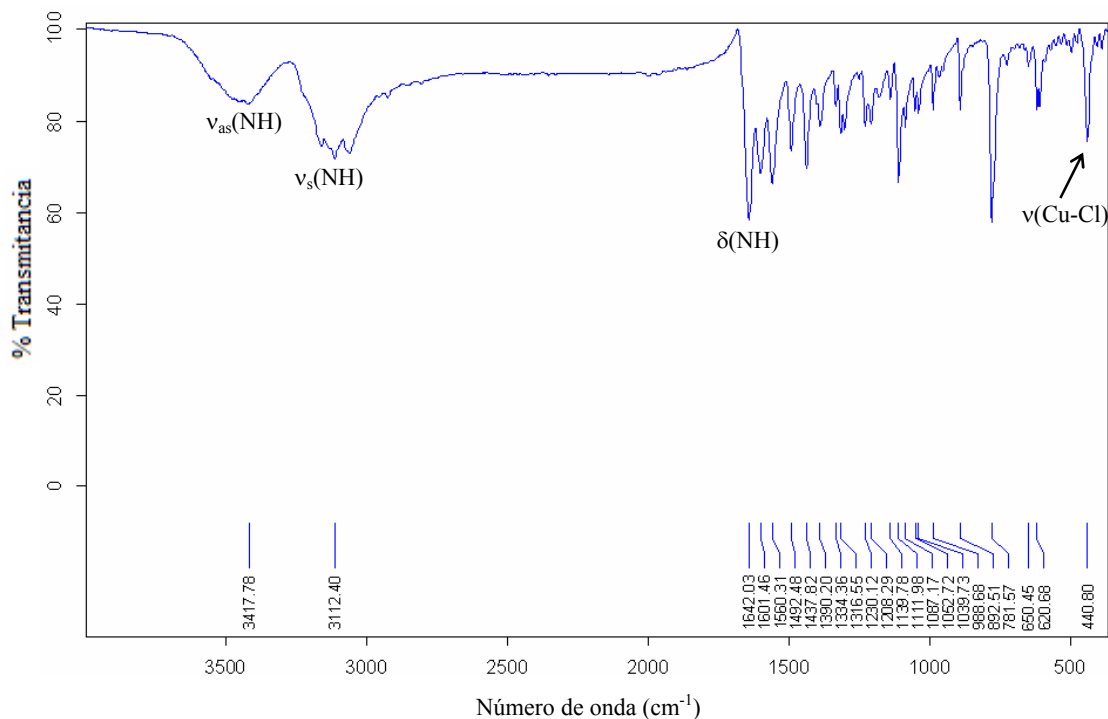


Figura 61. Espectro IR del Complejo $[\text{CuL}^2][\text{CuCl}_4]$.

4.5.3 Reacciones de Formación de Complejos del Ligando Poliaza L^3

Los intentos para la formación de complejos entre iones de metales de transición y L^3 en diferentes disolventes generaron productos aceitosos, difíciles de purificar y caracterizar. Solo fue posible aislar el complejo de Ce(III) como resultado de una reacción de condensación de Schiff entre **DAP** y L^3 vía plantilla (Capítulo 3, sección 3.1.6.3).

4.5.4 Reacciones de Formación de Complejos del Macroligando L^4

Con el macroligando L^4 se lograron formar complejos de Cu(II) y Ni(II) con las sales de cloruro y perclorato, observándose, en todos los casos, que al entrar en contacto se

formaron sólidos coloreados y cristalinos de apariencia y color diferentes a las de los compuestos de inicio, los cuales se identificaron como los complejos de L^4 .

TABLA XVI

Resultados del Análisis de IR de L^2 y sus Complejos.

| IR* (cm ⁻¹) | v(O-H) | v _{as} (N-H) v _s (N-H) | v(-C=N) | v(NO ₃) | v _t (NO ₂), v _{as} (NO ₂), ρ(NO ₂) | v _{as} (Cl-O) δ _{as} (O-Cl-O) | δ(Cu-Cl) |
|------------------------------|--------|---|---------|---------------------|---|--|----------|
| L^2 | — | 3432, 3240 | 1632 | — | — | — | — |
| $[NiL^2](Cl)_2(H_2O)_{1.5}$ | 3473 | 3415, 3289 | 1610 | — | — | — | — |
| $[NiL^2(NO_3)](NO_3)$ | — | 3423, 3321 | 1609 | 1384 | 1463, 1302, 1033, 826 | — | — |
| $[CuL^2](NO_3)_2$ | — | 3453, 3159 | 1645 | 1384 | — | — | — |
| $[CuL^2][CuCl_4]$ | — | 3417 3112 | 1642 | — | — | — | 440 |
| $Zn(L^2)_2(ClO_4)_2(H_2O)_2$ | — | 3398, 3321 | 1610 | — | — | 1192, 1120, 1106, 624 | — |
| $CeL^2(NO_3)_3(H_2O)_{2.5}$ | 3448 | 3324, 3280 | 1627 | 1383 | 1483, 1300, 1029, 814 | — | — |

4.5.4.1 Análisis Elemental.

Los resultados del análisis elemental de los complejos de L^4 concuerdan con las fórmulas moleculares teóricas que se presentan en el capítulo 3.

Para los complejos de L^4 con cloruro de cobre, el análisis elemental indica que su formación depende de la relación molar M:L utilizada, $[CuL^4](Cl)_2(H_2O)_2$ y $[CuL^4][CuCl_4]$ en relación 1:1 y 2:1 respectivamente. Lo que se explica debido a la elevada tendencia del Cu(II) para formar el dianion $[CuCl_4]^{2-}$ en disoluciones que contiene exceso de iones cloruro. En el caso de cloruro de níquel solamente se obtuvo el correspondiente complejo $[NiL^4](Cl)_2(H_2O)_2$, lo cual puede explicarse por las preferencias geométricas del Ni(II) hacia la formación de complejos con N.C. 6 (octaédricos) que hacia geometrías cuadrado plano o tetragonal (N.C. 4).

4.5.4.2 Análisis por Espectroscopia Infrarroja.

En la mayoría de los espectros IR de los complejos de L^4 las señales asignables a las vibraciones de tensión asimétrica $\nu_{as}(NH)$ y simétrica $\nu_s(NH)$ de los grupos amina primaria están desplazadas, respecto a las mostradas por el macroligando libre, a frecuencias menores lo que nos sugiere que se encuentran coordinadas al ion metálico central. La banda correspondiente a las vibraciones de tensión $\nu(-C=N)$ de los grupos imino no sufre desplazamiento, sin embargo, la disminución en intensidad indica que están coordinadas al centro metálico.

En todos los complejos donde se encuentran presentes iones perclorato, puede observarse un desdoblamiento de las señales en torno a 1146, 1115, 1086, 628 cm^{-1} lo

que sugiere que al menos uno de los percloratos podría estar coordinado o formando puentes de hidrógeno.

El espectro IR de la Figura 62 corresponde al complejo $[\text{NiL}^4(\text{MeCN})_2](\text{ClO}_4)_2$, pueden apreciarse tres señales de baja intensidad en 2316 , 2279 y 2258 cm^{-1} atribuibles a las vibraciones de tensión de grupos nitrilo coordinados, lo que indica su coordinación con el Ni(II). El inserto en la Figura 62 representa un acercamiento de las bandas antes mencionada.

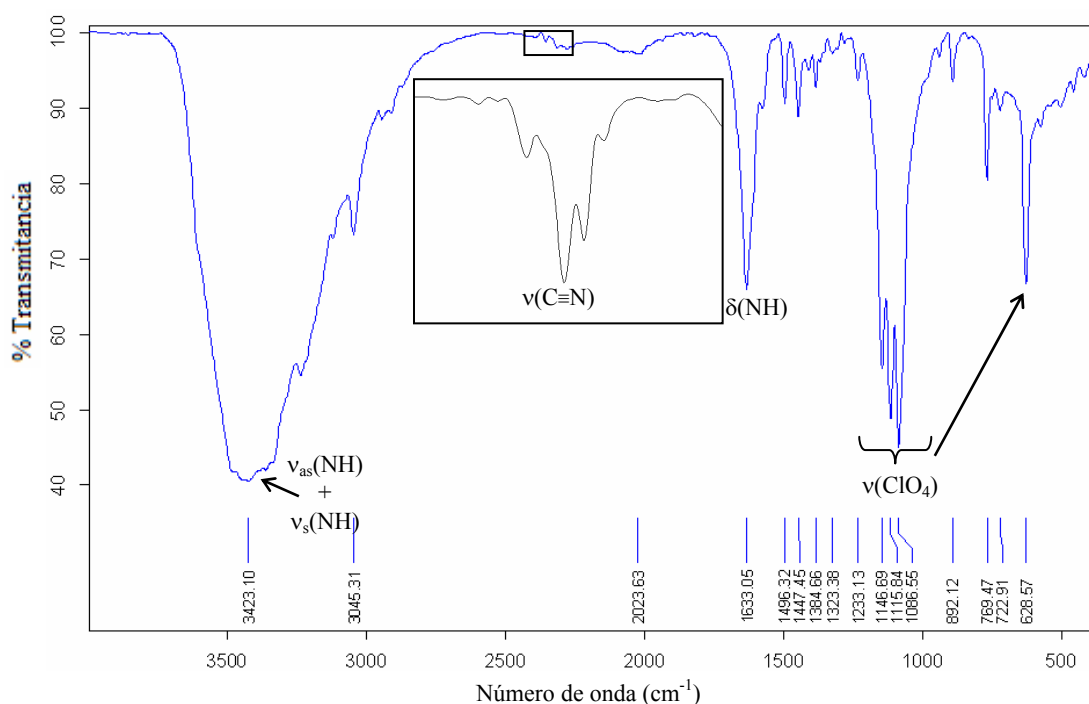


Figura 62. Espectro IR del Complejo $[\text{NiL}^4(\text{MeCN})_2](\text{ClO}_4)_2$.

4.5.4.3 Análisis por Difracción de Rayos X de Monocristal.

Mediante evaporación lenta en acetonitrilo del complejo de perclorato de Ni(II) con L^4 , se obtuvieron cristales verde claro apropiados para su estudio por difracción de rayos

X de monocristal. La estructura molecular se muestra en la Figura 63. El complejo se identificó como $[\text{NiL}^4(\text{MeCN})_2](\text{ClO}_4)_2$.

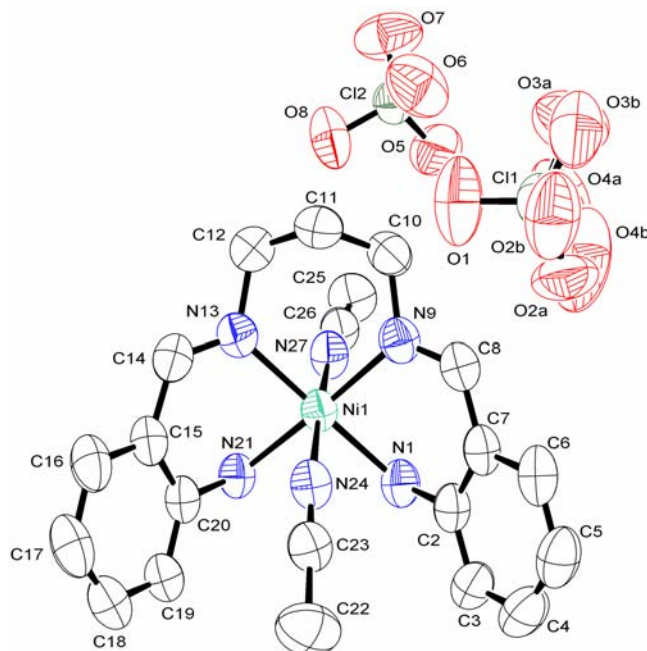


Figura 63. Representación ORTEP de la Estructura Cristalina de $[\text{NiL}^4(\text{MeCN})_2](\text{ClO}_4)_2$ (Elipsoides Termal al 50%).

El ion Ni(II) se encuentra coordinado con los cuatro nitrógeno del macroligando y a dos nitrógenos de las moléculas de acetonitrilo, los ángulos de enlace, 174.29° C(26)-N(27)-Ni(1) y 154.62° C(23)-N(24)-Ni(1) (Figura 64a) le confieren una geometría octaédrica distorsionada, dicha distorsión puede explicarse mejor si se observan las interacciones de empaquetamiento C-H- π (Figura 64b) entre los anillos que presentan un acomodo de pares de moléculas en arreglos de copas (Figura 64c).

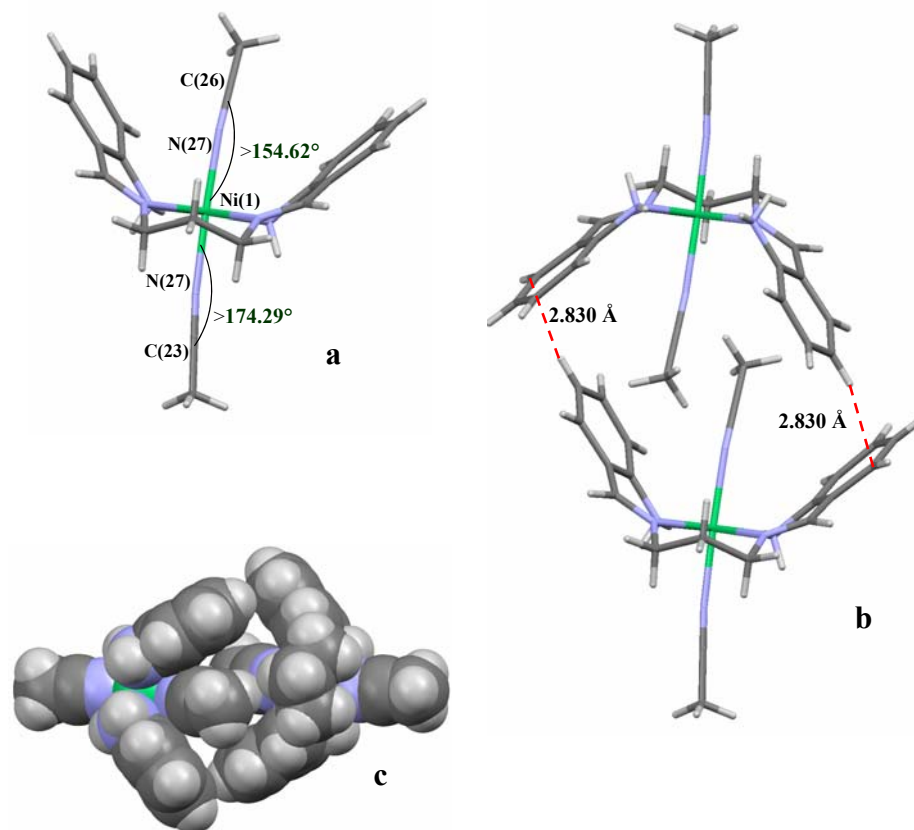


Figura 64. a) Ángulos de las Moléculas de Acetonitrilo Axiales, se puede Apreciar el Grado de Distorsión del Ángulo Ideal ($C-N-Ni = 180^\circ$). b) Interacciones de Empaquetamiento $C-H-\pi$ del Dímero. c) Representación de Esferas CPK del Dímero.

Los datos cristalográficos más relevantes se muestran en el Apéndice B.

Los enlaces más fuertes con el ion metálico [$Ni-N(9)$ 2.120 Å, $Ni-N(13)$ 2.134 Å] pertenecen a las aminas secundarias. Los enlaces puente de hidrógeno intermoleculares (Tabla XVII) formados entre los oxígeno de los percloratos con protones de las amina primarias, explican el desdoblamiento de las señales observado en el espectro de IR (Figura 65), así como la coordinación de los grupos nitrilo con el $Ni(II)$.

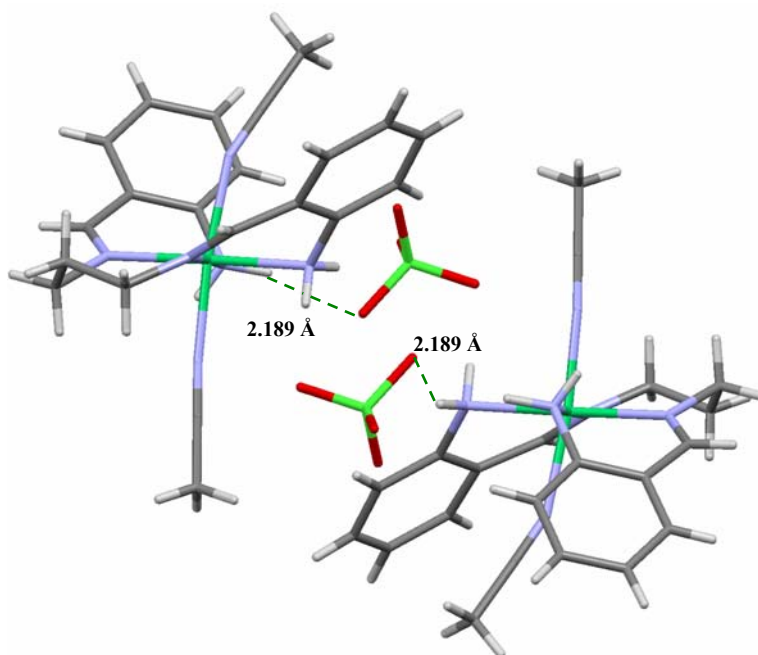


Figura 65. Interacciones Intermoleculares por Puente de Hidrógeno entre los Oxígenos de Percloratos e Hidrógenos de Aminas Primarias.

TABLA XVII

Distancias (Å) y Ángulos de Enlace (°) de las Interacciones por Enlace de Hidrógeno en $[\text{NiL}^4(\text{MeCN})_2](\text{ClO}_4)_2$.

| D-H...A | d(D-H) | d(H...A) | d(D...A) | <(DHA) |
|------------------------|---------------|-----------------|-----------------|------------------|
| N(1)-H(1A)...O(5)#1 | 0.94(6) | 2.35(6) | 3.272(6) | 170(5) |
| N(21)-H(21A)...O(7)#2 | 1.04(5) | 2.18(5) | 3.188(6) | 162(4) |
| N(21)-H(21B)...O(2A)#3 | 0.84(6) | 2.40(6) | 3.158(12) | 150(5) |
| N(21)-H(21B)...O(2B)#3 | 0.84(6) | 2.36(6) | 3.181(10) | 165(5) |

Operaciones de simetría utilizadas para generar átomos equivalentes:

#1 -x+1,-y,-z+1 #2 x-1,y,z #3 x,y-1,z

4.5.5 Reacciones de Formación de Complejos del Macro ciclo L^5

La síntesis de los complejos del macro ciclo L^5 se llevaron a cabo empleando sales de perclorato y nitrato de Zn(II), Cu(II) y Ni(II). Los complejos fueron aislados como

sólidos de colores, para el caso de los nitratos sólo fue posible aislar el complejo de Cu(II).

4.5.5.1 Análisis por Espectroscopia Infrarroja.

Los espectros IR de los complejos con L^5 resultaron similares, en el Figura 66, se muestra el del Cu(II), en donde se puede observar una banda ancha en torno a los 3550-3220 cm^{-1} atribuible a las vibraciones de tensión $\nu(\text{OH})$ de moléculas de agua, la amplitud de esta señal solapa las vibraciones de tensión $\nu(\text{NH})$ de los grupos amina secundaria, además la baja intensidad de esta señal indica que las moléculas de agua se encuentran coordinadas al ion metálico y/o formando puentes de hidrógeno.

En todos los complejos se observan desplazamientos hacia frecuencias mayores de la señal correspondiente a las vibraciones de tensión $\nu(\text{-C=N})$ de grupos imino (1620-1640 cm^{-1}) lo que sugiere que esta coordinado al ion metálico.

En cuanto a las bandas asociadas a los iones perclorato presentes en los complejos de Cu(II), Ni(II) y Zn(II) se puede observar un desdoblamiento de la señal en torno a 1100 cm^{-1} indicativo de la coordinación de al menos uno de los percloratos al ion metálico central o a posibles interacciones por puente de hidrógeno que modifican su simetría, aunque como se comentó anteriormente (Sección 4.5.1.2.2) esta última se sugiere puede ser la responsable del desdoblamiento observado. El nitrato en el complejo de Cu(II) presenta la banda 1384 cm^{-1} característica de nitratos iónicos.

En la Tabla XVIII se presentan las bandas más representativas de los complejos del macrociclo L^5 .

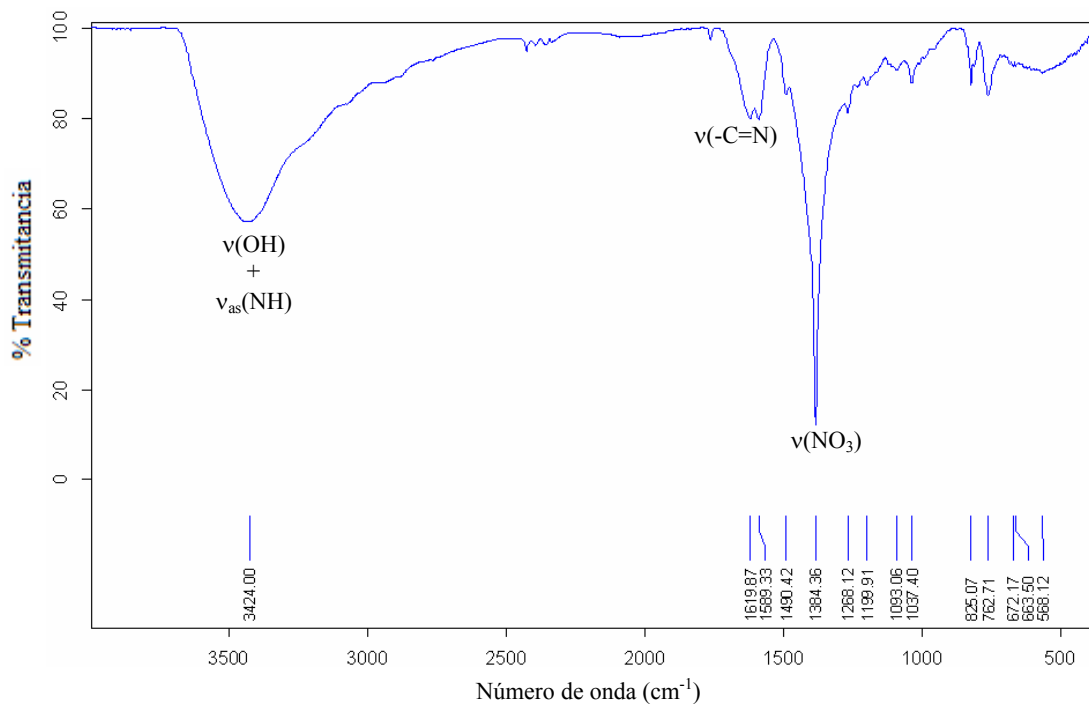


Figura 66. Espectro IR del Complejo $\text{CuL}^5(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_6$.

TABLA XVIII

Resultados del análisis de IR de L^5 y sus complejos.

| IR* (cm^{-1}) | $\nu(\text{OH}) + \nu(\text{NH})$ | $\nu(-\text{C}=\text{N})$ | $\nu(\text{NO}_3^-)$ | $\nu_{\text{as}}(\text{Cl-O})$ $\delta_{\text{as}}(\text{O-Cl-O})$ |
|--|-----------------------------------|---------------------------|----------------------|---|
| L^5 | 3408 | 1607 | — | — |
| $\text{CuL}^5(\text{ClO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2$ | 3446 | 1634 | — | 1146, 1119, 1089, 628 |
| $\text{CuL}^5(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_6$ | 3424 | 1620 | 1384 | — |
| $\text{ZnL}^5(\text{ClO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2$ | 3417 | 1632 | — | 1146, 1114, 1086, 626 |
| $\text{NiL}^5(\text{ClO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_{0.5}$ | 3437 | 1629 | — | 1147, 1118, 1086, 629 |

* Realizados en pastilla de KBr.

4.5.6 Reacciones de Formación de Complejos del Macrociclo L⁶

La síntesis de los complejos del macrociclo L⁶ se llevaron a cabo empleando sales de nitrato de Zn(II), Cu(II) y Ni(II).

4.5.6.1 Análisis por Espectroscopia Infrarroja.

Los espectros de IR de los complejos con L⁶ resultaron similares, en el Figura 67, se muestra el de Ni(II), en donde puede observarse una banda ancha en 3446 cm⁻¹ atribuible a las vibraciones de tensión $\nu(\text{OH})$ de moléculas de agua, la amplitud de esta señal solapa las vibraciones de tensión $\nu(\text{NH})$ de los grupos amina secundaria, la baja intensidad de esta señal sugiere una posible coordinación de la o las moléculas de agua con el ion metálico o también puede deberse a asociaciones por puentes de hidrógeno.

La presencia de las señales en 2975, 2929 y 2864 cm⁻¹ atribuibles a las tensiones de vibración $\nu(\text{CH}_3)$ y $\nu(\text{CH}_2)$ de grupos metilo y metileno respectivamente sugieren la integridad del macrociclo al formar complejos. En el estudio infrarrojo de complejos metálicos con ligandos macrocíclicos derivados de piridinas Avecilla¹⁸⁹ reporta un corrimiento hacia frecuencias mayores de entre 13-18 cm⁻¹ de la señal de tensión $\nu(\text{C}=\text{N})_{\text{py}}$ del anillo piridínico sugiriendo la coordinación del átomo de nitrógeno al ion metálico central,¹⁹⁰ para los tres complejos bajo estudio se observa este mismo comportamiento, el desplazamiento observado es de 13 unidades [$\nu(\text{C}=\text{N})_{\text{py}} = 1596 \text{ cm}^{-1}$ en el macrociclo libre y 1609 cm⁻¹ para los complejos]. En todos los complejos de pueden observarse señales características de estiramientos de grupos nitrato iónico en 1384 cm⁻¹, solamente para los complejos de Zn(II) y Ni(II) se observan bandas de baja intensidad en 1452, 1309, 1038 y 817 cm⁻¹ correspondientes al desdoblamiento de

señales de iones nitrato coordinados, lo que sugiere que al menos uno de estos aniones está enlazado al ion metálico. La diferencia de 143 cm^{-1} obtenida de la resta de las señales en $1452\text{-}1309\text{ cm}^{-1}$ señala una probable coordinación del nitrato en forma bidentada. Para el complejo de Cu(II) se observa solamente la banda en 1384 cm^{-1} característica de nitratos iónicos.

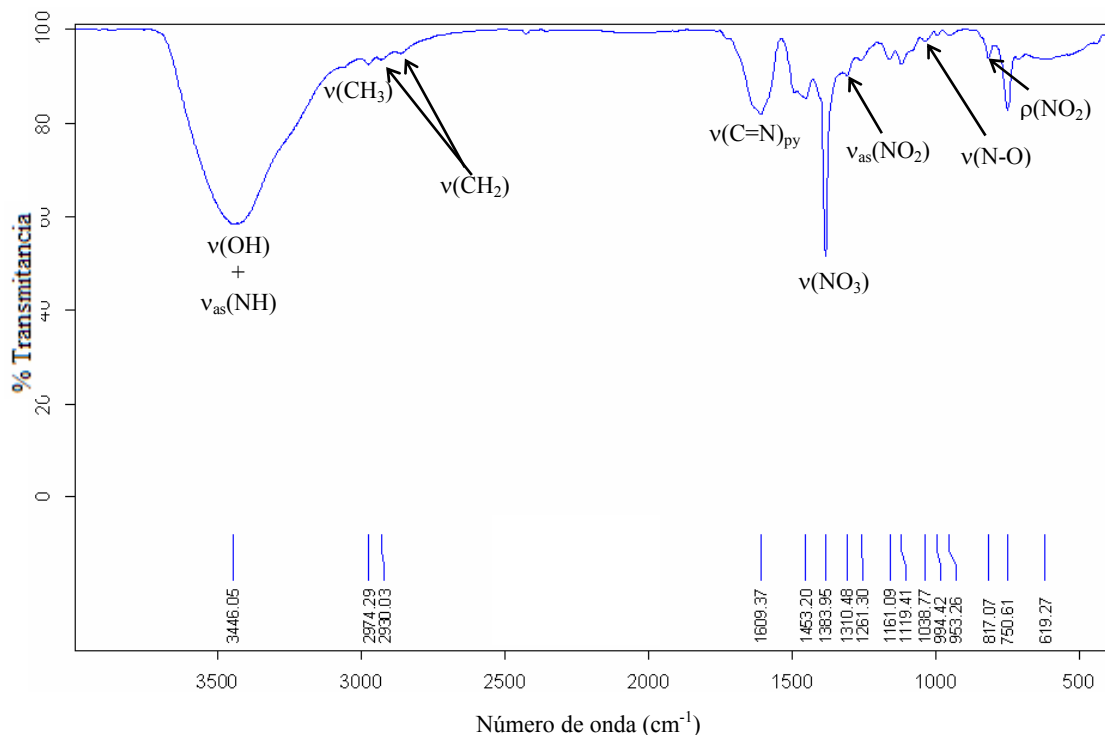


Figura 67. Espectro IR del Complejo $\text{NiL}^6(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})$.

En la Tabla XIX se presentan las bandas más representativas de los complejos del macrociclo L^6 .

TABLA XIX

Resultados del Análisis de IR de **L⁶** y sus Complejos.

| IR* (cm ⁻¹) | $\nu(\text{OH}) +$ $\nu(\text{NH})$ | $\nu(\text{NO}_3^-)_{\text{iónico}}$ | $\nu(\text{NO}_3^-)_{\text{coord.}}$ |
|--|--|--------------------------------------|--------------------------------------|
| L⁶ | 3447 | ———— | ———— |
| [Cu L⁶](NO ₃) ₂ (H ₂ O) | 3445 | 1384 | ———— |
| [Zn L⁶ (NO ₃)](NO ₃)(H ₂ O) | 3450 | 1384 | 1452, 1309, 1029 y 815 |
| [Ni L⁶ (NO ₃)](NO ₃)(H ₂ O) | 3442 | 1384 | 1452, 1309, 1038 y 817 |

* Realizados en pastilla de KBr.

4.5.7 Estudio de Selectividad

Para comprobar la hipótesis sobre la influencia de los grupos metilos sobre la periferia del macrociclo **L⁶**, se realizaron pruebas para la determinación las constantes de estabilidad de sus complejos con los iones metálicos Cu(II), Ni(II) y Zn(II) y compararlas con las ya reportadas por Elizondo⁹⁰ para los complejos del macrociclo análogo **22**.

Para comparar las constantes de estabilidad, éstas deben realizarse bajo las mismas condiciones. El problema es que el macrociclo **L⁶** y sus complejos presentan escasa solubilidad en EtOH, disolvente utilizado por Elizondo para la determinación de constantes de los complejos de **22**. Razón por la cual no fue posible su comparación.

En base a lo anterior se optó por determinar el porcentaje de metal enlazado al macrociclo. El procedimiento se describe en el capítulo 3. Los resultados del por ciento molar de metal enlazado se presentan en la Tabla XX

TABLA XX

Porcentaje de ion Metálico Enlazado a los Macrociclos **22** y **L⁶**

| Ion metálico Radio iónico (Å) ¹⁹¹ | % de ion metálico unido a | |
|---|---------------------------|----------------------|
| | 22 ⁹⁰ | L⁶ |
| Cu(II) 0.73 | 98.56 | 89.20 |
| Ni(II) 0.69 | 94.80 | 74.39 |
| Ag(I) 1.23 | 99.89 | 93.56 |
| Zn(II) 0.78 | 97.11 | 82.75 |

En la Tabla XX claramente puede observarse que el orden de preferencia hacia los iones se mantiene para ambos casos: Ag(I) > Cu(II) > Zn(II) > Ni(II). Un aspecto que es importante destacar es la disminución del porcentaje de metal enlazado que se presenta en todos los complejos de **L⁶**, además de los cambios drásticos de solubilidad del macrociclo y sus complejos en disolventes comunes, pudiéndoselos atribuir a la incorporación de los grupos metilo en la periferia de **L⁶**. Esto provoca que el macrociclo **L⁶** presente un mayor efecto de selectividad hacia iones metálicos con radios iónicos similares al tamaño de la cavidad y bajos requerimientos geométricos. Respecto a este último punto, en literatura se reporta que las preferencias geometrías de los iones Ag(I)

en macrociclos poliaza y polioxaaza asimétricos de 18 miembros son bajos, presentando números de coordinación 4¹⁹² y 5,¹⁹³ para Cu(II) números de coordinación de 4 y 5 son muy comunes, 5 para Zn(II)¹⁹⁴⁻¹⁹⁶ y en la mayoría de los complejos de Ni(II) una marcada preferencia hacia el N.C. 6¹⁹⁷⁻²⁰⁰. Ambos factores (radio iónico y preferencias geometrías) aunados a los efectores estéricos provocados por la presencia de los grupos metilos confieren un incremento de selectividad del **L**⁶, respecto al macrociclo análogo **22**, hacia la coordinación de iones metálicos con radios iónicos cercanos al tamaño de la cavidad y con números de coordinación bajos.

4.6 Reacciones de Formación de Complejos Polioxaaza

4.6.1 Reacciones de Formación de Complejos del Ligando Polioxaaza L⁹

Se lograron formar complejos de **L**⁹ con los iones lantánidos Y(III), Ce(III), Sm(III), Eu(III), Gd(III), Tb(III), Dy(III), Ho(III), Er(III), Tm(III) y Yb(III).

4.6.1.1 Análisis por Espectroscopia Infrarroja.

Los espectros de IR de los complejos resultaron similares. A manera de ejemplo se muestra el espectro del complejo de Ce(III) (Figura 68). La banda en 3458 cm⁻¹ asignable a las vibraciones de tensión $\nu(\text{OH})$ de las moléculas de agua coordinadas al ion metálico central, las señales en torno a 1465, 1304, 1057 y 817 cm⁻¹ corresponden a las vibraciones de tensión simétrica $\nu_s(\text{NO}_2)$, asimétrica $\nu_{as}(\text{NO}_2)$, estiramientos simple $\nu(\text{N-O})$ y balanceo $\rho(\text{NO}_2)$ de grupos nitrato bidentados.

En los complejos se presentaron tres tipos de señales atribuibles a vibraciones de tensión $\nu(\text{C=O})$ de grupos carbonilo. La señal en 1664 cm⁻¹ asignable a los grupos

carbonilo no-coordinados al ion metálico en los complejos con fórmula molecular $[\text{Ln}(\text{L}^9)_2(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ y cuya disminución hacia número de onda menores (21 cm^{-1}), respecto a la presentada por L^9 , es atribuida a la formación de enlaces puente de hidrógeno²⁰¹ intermoleculares con moléculas de agua presentes en la estructura cristalina de los complejos, interacciones ausentes en L^9 (Figura 42-44). La banda en 1634 cm^{-1} corresponde a las vibraciones de tensión $\nu(\text{C}=\text{O})$ de grupos carbonilo enlazados al ion metálico central²⁰². El tercer y último tipo de vibración de carbonilo se presenta en 1686 cm^{-1} y solamente puede observarse en los espectro IR de los complejos de Y(III), Tb(III), Dy(III), Er(III), Tm(III), Yb(III) y Ho(III). En un principio se pensó que esta banda aparecía debido a mezclas de complejo con materia prima de la reacción (L^9). Tiempo después, se lograron aislar cristales del complejo de Tb(III) con L^9 cuya resolución por difracción de rayos X indicaba la presencia de un compuesto con fórmula molecular $[\text{LnL}^9(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_2]\text{L}^9$, la presencia del macroligando L^9 fuera de la esfera de coordinación del ion metálico pero dentro de la conformación del cristal esclarecía la presencia de la banda en 1686 cm^{-1} correspondiente a los grupos carbonilo presentes en moléculas de L^9 libres. En la Tabla XXI se presentan las asignaciones de las bandas de IR más importantes para todos los complejos sintetizados.

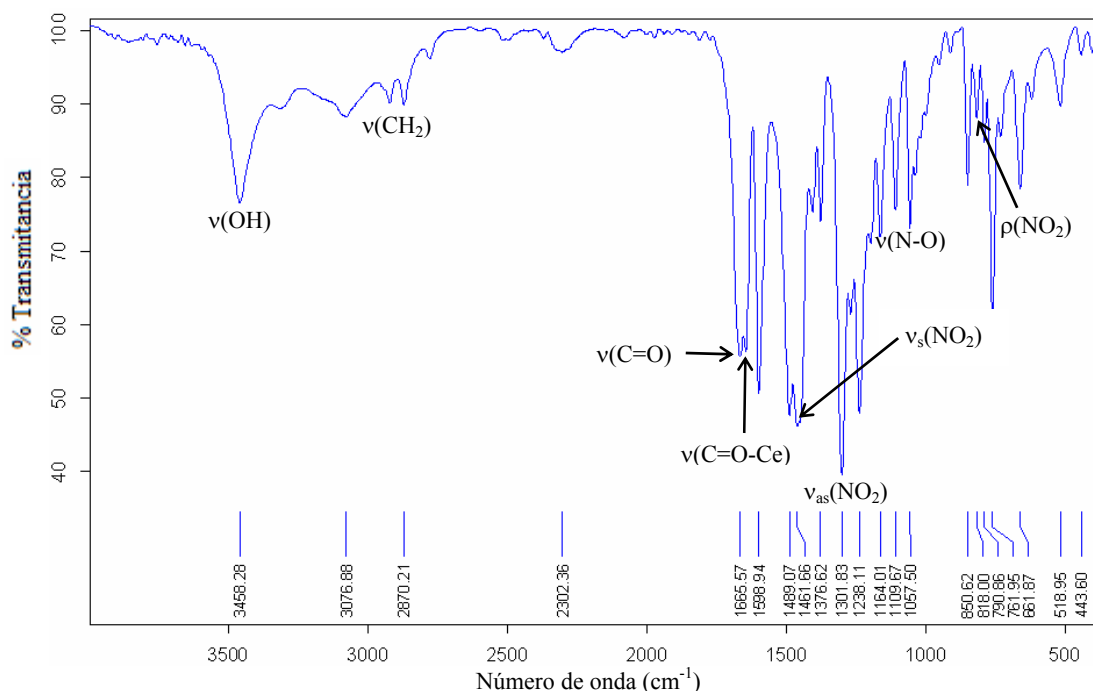


Figura 68. Espectro IR del Complejo $[\text{Ce}(\text{L}^9)_2(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_2]$.

4.6.1.2 Estudio por Difracción de Rayos X de Monocristal.

Como resultado del enfriamiento gradual hasta temperatura ambiente y reposo de las disoluciones empleadas en la formación de complejos de L^9 , fue posible aislar cristales de los complejos $[\text{Ln}(\text{L}^9)_2(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ ($\text{Ln} = \text{Ce}(\text{III}), \text{Sm}(\text{III}), \text{Gd}(\text{III}), \text{Tb}(\text{III})$ y $\text{Tm}(\text{III})$) con características apropiadas para su estudio por la técnica de difracción de rayos X de monocristal. Los datos cristalográficos pueden consultarse en el Apéndice B. Las complejos son isoestructurales y en Figura 69 a manera de ejemplo se presenta una representación ORTEP del complejo de $\text{Ce}(\text{III})$.

Las estructuras cristalinas obtenidas para los complejos de los lantánidos resultaron isoestructurales e isomorfas (Figura 69). Aunque existe un reporte de la estructura cristalina del complejo de $\text{Ce}(\text{III})$,¹¹³ la obtenida durante el presente trabajo presenta mejor refinamiento de datos. La relación metal:ligando 1:2 concuerda con los resultados

obtenidos por análisis elemental. El ion metálico central se encuentra coordinado a 10 átomos de oxígeno: dos de carbonilos de dos moléculas de ligando, dos de moléculas de agua y seis de tres nitratos bidentados. Presenta una geometría antiprisma cuadrado biapuntado distorsionado^{203,204} (Figura 70) aproximándose a una simetría D_{4d}.

TABLA XXI

Resultados del Análisis IR de los Complejos de los Lantánidos con L⁹.

| | IR* (cm ⁻¹) | | | | | | |
|----------------------|-------------------------|---------------------|---------------------|----------------------|----------------------|-------------------------|---------------------|
| | $\nu(\text{OH})$ | $\nu(\text{C=O})^a$ | $\nu(\text{C=O})^b$ | $\nu(\text{C=O-Ln})$ | $\nu_s(\text{NO}_2)$ | $\nu_{as}(\text{NO}_2)$ | $\rho(\text{NO}_2)$ |
| L⁹ | ———— | 1687 | ———— | ———— | ———— | ———— | ———— |
| Y | 3425 | 1686 | 1664 | 1633 | 1445 | 1306 | 814 |
| Ce | 3458 | ———— | 1664 | 1644 | 1461 | 1301 | 818 |
| Sm | 3460 | ———— | 1665 | 1634 | 1466 | 1304 | 817 |
| Eu | 3462 | ———— | 1663 | 1634 | 1446 | 1306 | 816 |
| Gd | 3461 | ———— | 1663 | 1633 | 1446 | 1308 | 816 |
| Tb | 3405 | 1687 | 1656 | 1637 | 1449 | 1292 | 814 |
| Dy | 3425 | 1686 | 1664 | 1634 | 1449 | 1292 | 813 |
| Ho | 3424 | 1687 | 1662 | 1635 | 1448 | 1296 | 814 |
| Er | 3422 | 1687 | 1662 | 1633 | 1446 | 1293 | 811 |
| Tm | 3426 | 1687 | 1664 | 1633 | 1448 | 1289 | 813 |
| Yb | 3424 | 1687 | 1664 | 1635 | 1449 | 1290 | 811 |

*Realizado en pastilla de KBr

a Carbonilo de L⁹ libre

b Carbonilo coordinado al ion metálico central

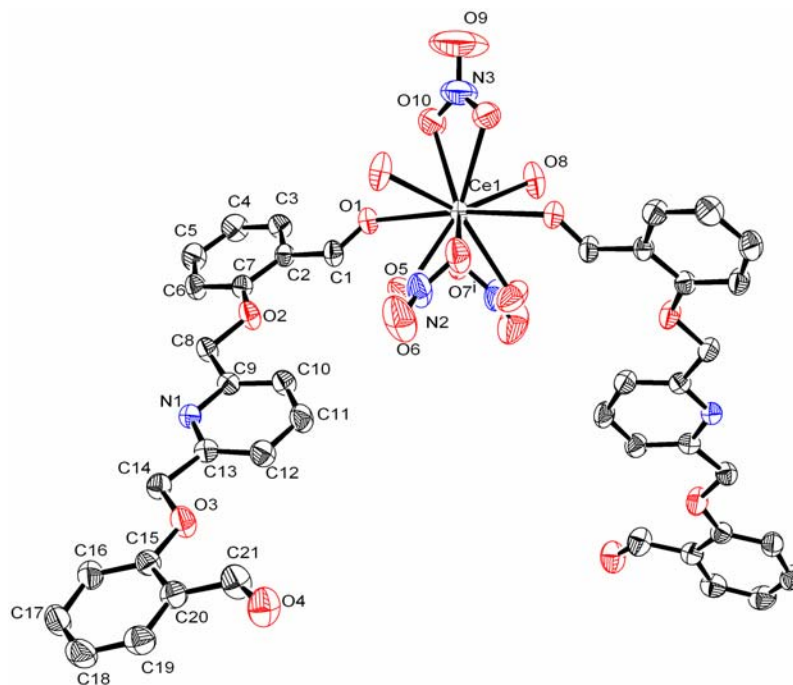


Figura 69. Representación ORTEP de la Estructura Cristalina $[\text{Ce}(\text{L}^9)_2(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ (Elipsoides Termale al 50%).

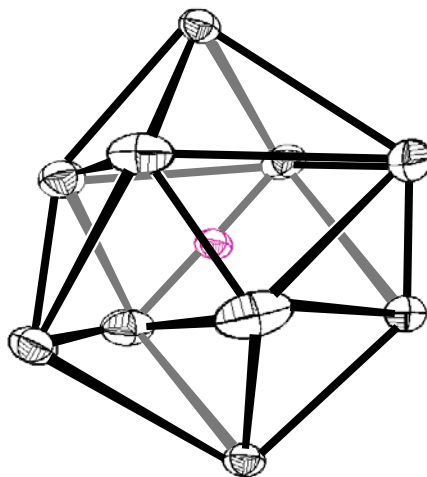


Figura 70. Representación de la Geometría Antiprisma Cuadrado Biapuntado Distorsionado de los Complejos $[\text{Ln}(\text{L}^9)_2(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_2]$, Ln = Ce(III), Sm(III), Gd(III) y Tm(III).

En la Figura 71a se pueden observar las interacciones intermoleculares derivadas de la formación de enlaces puente de hidrógeno entre oxígenos de los aldehídos libres en el ligando ($O\cdots H-O$ 2.013 Å) y los nitrógenos de la piridina ($N\cdots H-O$, 2.003 Å) con hidrógenos de las moléculas de agua coordinadas al ion metálico central. En la Tabla XXII se presenta las distancias de las interacciones por puente de hidrógeno en el complejo de L^9 y Ce(III).

El ligando L^9 , coordina al ion metálico a través de uno de los oxígenos del grupo aldehído actuando como ligando monodentado, no obstante ser polidentado. Un estudio de la conformación estructural del complejo revela que ambos grupos aldehído libre se encuentran en planos con un ángulo de 88.75° (Figura 71) lo cual explica porqué no forman complejos con relación molar 2:2.

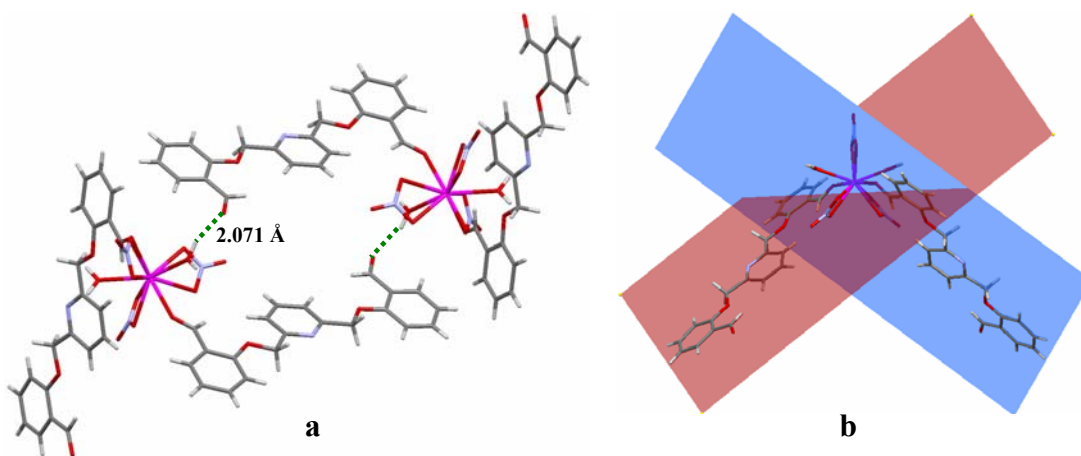


Figura 71. a) Interacciones Puente de Hidrógeno entre los Grupos Carbonilo Libres en $[Ln(L^9)_2(NO_3)_3(H_2O)_2]$ y Moléculas de agua de un Complejo Adyacente. b) Los Planos en azul y rojo Representan el Ángulo de Separación que Existe entre los Carbonilos en el Complejo $[Ln(L^9)_2(NO_3)_3(H_2O)_2]$.

Además, se realizó un análisis del comportamiento de la longitud de enlace de los oxígenos del carbonilo al ion metálico central $C=O-Ln$ (Figura 72), la tendencia de la

curva muestra una disminución de 0.102 Å desde La(III) (O—La 2.642 Å) a Tm(III) (O—Tm 2.54 Å) el cual es similar al valor obtenido al restar los radios iónicos de ambos iones metálicos (N.C.=8)²⁰⁴ [$\Delta r = 1.16 (\text{La}^{3+}) - 0.994 (\text{Tm}^{3+}) = 0.166 \text{ Å}$], estos valores son consistentes a lo esperado por el efecto del poco apantallamiento de los orbitales 4f (contracción lantánida)²⁰⁶.

TABLA XXII

Distancias (Å) y Ángulos de Enlace (°) de las Interacciones por Enlace de Hidrógeno en $[\text{Ce}(\text{L}^9)_2(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_2]$.

| D-H···A | d(D-H) | d(H···A) | d(D···A) | <(DHA) |
|---------------------|-----------|-----------|----------|--------|
| O(8)-H(81)···O(4)#2 | 0.845(10) | 2.014(13) | 2.852(4) | 172(5) |
| O(8)-H(82)···N(1)#3 | 0.847(10) | 2.003(11) | 2.848(3) | 175(5) |

Operaciones de simetría utilizadas para generar átomos equivalentes:
 #1 $-x+1, y, -z+3/2$ #2 $x+1/2, -y+1/2, z+1/2$ #3 $x, -y+1, z+1/2$

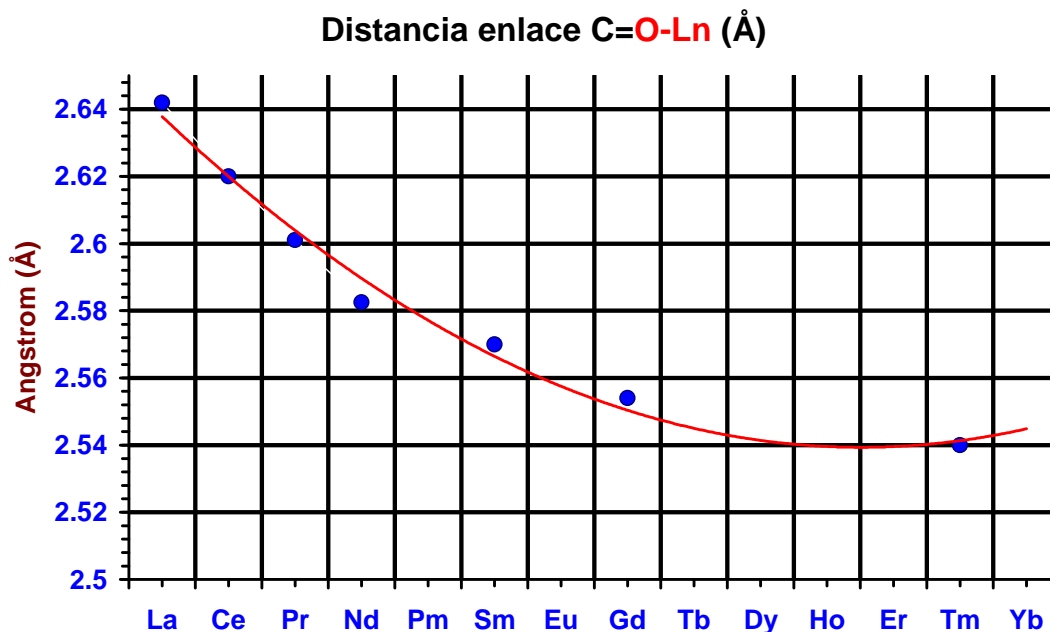


Figura 72. Comportamiento de la Longitudes de Enlace C=O-Ln en los Complejos $[\text{Ln}(\text{L}^9)_2(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ a lo Largo de la Serie Lantánida.

El estudio preliminar por difracción de rayos X de monocristal realizado a los cristales de los complejos de Ho(III) y Er(III) presentaron parámetros de celda (Tabla XXIII) diferentes a los mostrados por los miembros de la serie de los lantánidos ya descritos. Dada la información colectada por difracción se pensó en una modificación del ligando suscitada durante la reacción de formación del complejo, sin embargo, los resultados del análisis elemental para ambos complejos corresponden con la fórmula molecular para el complejo esperado $[\text{Ln}(\text{L}^9)_2(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_2]$. No fue posible ampliar el estudio debido a que los cristales del complejo de Ho(III) resultaron ser inestables a la irradiación de rayos X, mientras que los de Er(III) fueron muy pequeños para su estudio por esta técnica.

Cuando fueron obtenidos cristales del complejo de Tb(III) adecuados para su estudio por difracción de rayos X, se descubrió que poseía el mismo sistema cristalino así como parámetros de red similares a los reportados para los complejos de Ho(III) y Er(III). En la Figura 73 se muestra la estructura cristalina del complejo de Tb(III). Los datos cristalográficos del complejo $[\text{TbL}^9(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_2]\text{L}^9$ se encuentran en el Apéndice B.

En la Figura 73 se observa que la estructura contiene un ion Tb(III), tres nitratos, dos moléculas de agua y dos del ligando L^9 , de estas últimas, solamente una está coordinada al ion Tb(III).

TABLA XXIII

Comparación de Parámetros Cristalográficos de los Complejos Ho(III), Tb(III) y Sm(III) con L⁹.

| Sistema Cristalino (Å) | Triclínico | | Monoclínico |
|------------------------|------------|-------------|--------------|
| Complejo | Ho* | Tb* | Sm** |
| <i>a</i> | 7.816(6) | 7.8247(14) | 20.676(6) |
| <i>b</i> | 16.126(5) | 16.176(3) | 9.223(3) |
| <i>c</i> | 17.653(7) | 17.788(4) | 22.603(7) |
| α | 76.06(6)° | 75.819(16)° | |
| β | 85.37(4)° | 85.702(16)° | 103.766(18)° |
| γ | 87.62(4)° | 87.570(16)° | |

* [LnL⁹(NO₃)₃(H₂O)₂]L⁹

** [Ln(L⁹)₂(NO₃)₃(H₂O)₂]

El complejo presenta relación metal:ligando de 1:1, el Tb(III) se encuentra coordinado a nueve átomos de oxígeno (N.C.= 9) presentando una geometría prisma trigonal triapuntado distorsionada²⁰⁷ (Figura 74). La dispersión de distancias Tb-O, desde 2.332 Å a 2.470 Å ($\Delta = 0.138$ Å) indican el grado de distorsión del poliedro²⁰⁸.

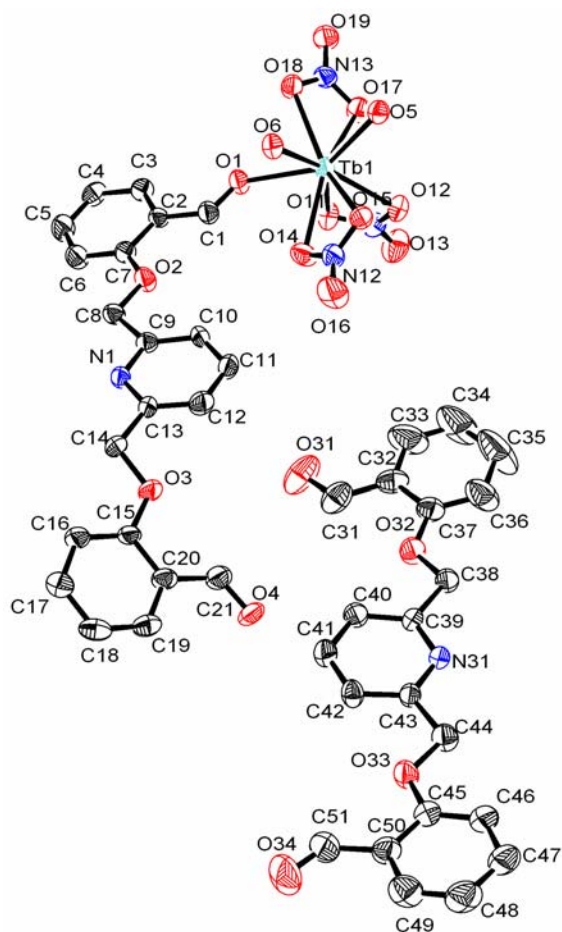


Figura 73. Representación ORTEP de la Estructura Cristalina del Complejo $[\text{TbL}^9(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_2]\text{L}^9$ (Elipsoides Termale al 30%).

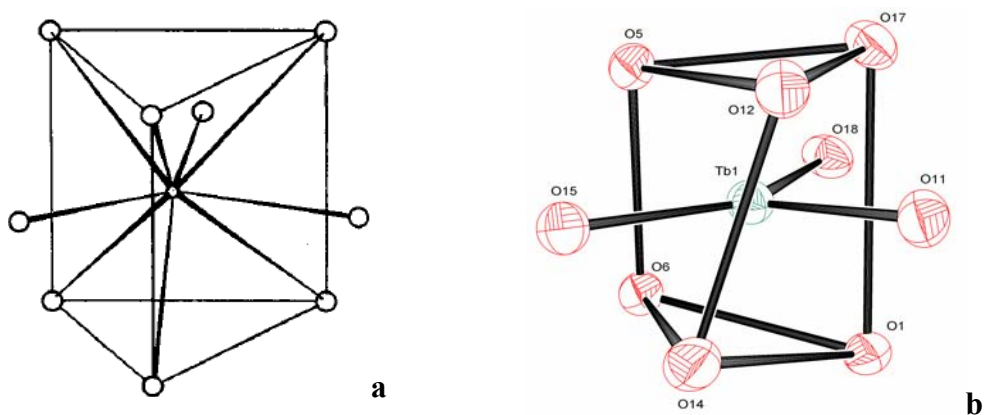


Figura 74. a) Geometría Prisma Trigonal Triapuntado²⁰⁹. b) Representación de la Geometría Prisma Trigonal Triapuntado Distorsionada Presentada por el ion Tb(III) en el $[\text{TbL}^9(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_2]\text{L}^9$.

En la Tabla XXIV las distancias y ángulos de las interacciones por puente de hidrógeno.

TABLA XXIV

Distancias (Å) y Ángulos de Enlace (°) de las Interacciones por Enlace de Hidrógeno en $[\text{TbL}^9(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_2]\text{L}^9$.

| D-H...A | d(D-H) | d(H...A) | d(D...A) | <(DHA) |
|----------------------|---------------|-----------------|-----------------|------------------|
| O(5)-H(5B)...O(4)#1 | 0.857(10) | 1.99(3) | 2.814(8) | 160(7) |
| O(5)-H(5C)...N(31)#2 | 0.857(10) | 1.90(3) | 2.727(8) | 162(9) |
| O(6)-H(6B)...O(13)#3 | 0.852(10) | 2.13(3) | 2.913(10) | 153(5) |
| O(6)-H(6B)...O(11)#3 | 0.852(10) | 2.59(4) | 3.333(8) | 147(6) |
| O(6)-H(6B)...N(11)#3 | 0.852(10) | 2.69(3) | 3.520(10) | 165(9) |
| O(6)-H(6C)...N(1)#4 | 0.851(10) | 1.90(2) | 2.740(8) | 171(10) |

Operaciones de simetría utilizadas para generar átomos equivalentes:
 #1 $x, y+1, z$ #2 $-x+1, -y+1, -z+1$ #3 $x+1, y, z$ #4 $-x+1, -y+1, -z+2$

La resolución de la estructura $[\text{TbL}^9(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_2]\text{L}^9$ fue determinante para concluir que los complejos de Ho(III), Er(III) y Tb(III) presentan la misma fórmula molecular que los otros complejos, con la diferencia de que solo uno de los ligandos se encuentra coordinado. La razón del porqué el análisis elemental arroja la obtención del mismo tipo de complejos se explica si consideramos que los porcentajes de carbono, nitrógeno e hidrógeno para ambos complejos $[\text{Ln}(\text{L}^9)_2(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ y $[\text{LnL}^9(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_2]\text{L}^9$ son los mismos.

4.6.1.3 Análisis por Espectroscopia de Fluorescencia.

Dadas las propiedades de fluorescencia inherentes a los iones lantánidos y a pruebas preliminares de luminiscencia realizadas con una lámpara UV a los complejos de L^9 , se investigaron dichas propiedades, para lo cual fueron escogidos los complejos formados

por los iones lantánidos que la literatura reporta como los más representativos debido a que presentan espectros de emisión con señales en el visible. Los complejos bajo estudio son: Eu(III) (Figura 75), Tb(III) (Figura 76), Dy(III) (Figura 77) y Sm(III) (Figura 78). El estudio fue realizado en estado sólido a temperatura ambiente.

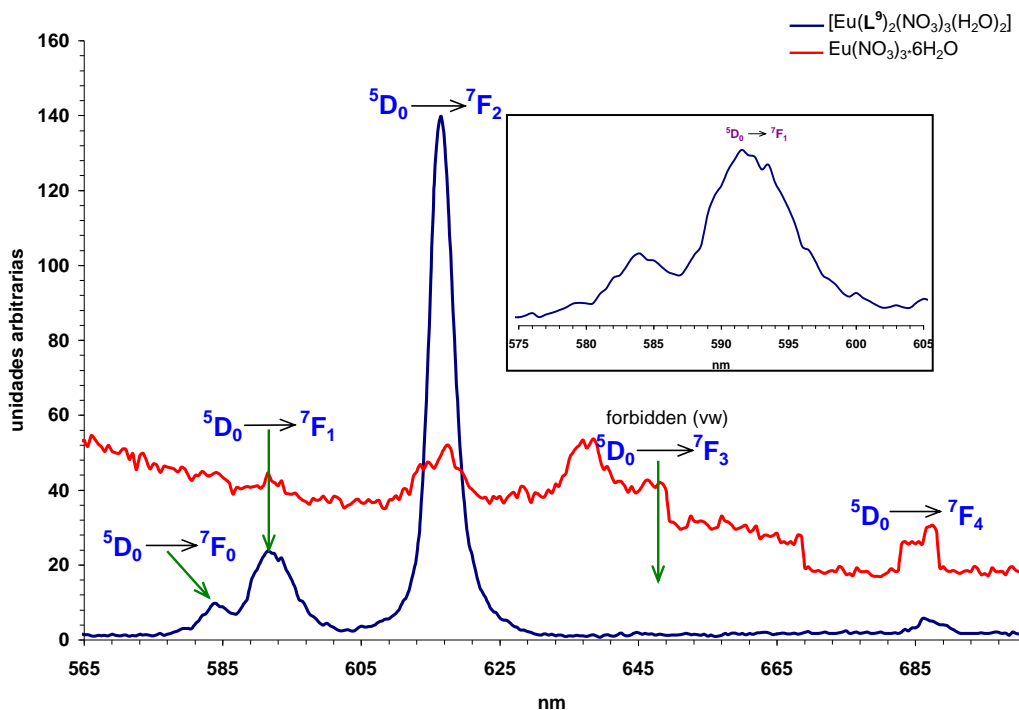


Figura 75. Comparación de los Espectro de Emisión del Complejo $[\text{Eu}(\text{L}^9)_2(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ (Línea azul) y de la sal $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Línea roja). Para ambos $\lambda_{\text{ex}} = 350 \text{ nm}$, Ranura = 2.5 nm, Velocidad de Barrido 100 nm/min. Inserto: Desdoblamiento de la Transición ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ Debida a la Simetría D_{4d} de Antiprisma Cuadrado Biapuntado.

En el espectro obtenido para el complejo de Eu(III) (Figura 75) se pueden observar los picos de emisión correspondientes a las transiciones ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_J$ ($J = 0, 1, 2, 3, 4$) (Tabla XXV). La presencia de la banda en 585 nm asignable a la transición ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ es indicativo de la baja simetría (e.g. el ion metálico no se encuentra en un centro de inversión). La señal ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ (592 nm) es la segunda más intensa²¹⁰ y presenta un

desdoblamiento (doblete) (Inserto Figura 75) consistente con una simetría D_{4d} de la geometría antiprisma cuadrado biapuntado distorsionado,²¹¹ la transición hipersensible ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ (616 nm) es la transición más intensa, lo que indica una simetría relativamente baja del ion metálico. Dicha señal también explica el porqué del color rojo de la luz emitida al exponerlo a radiaciones UV, la transición ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_3$ es prohibida mientras que la ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$ está compuesta de un pico de media a baja intensidad.

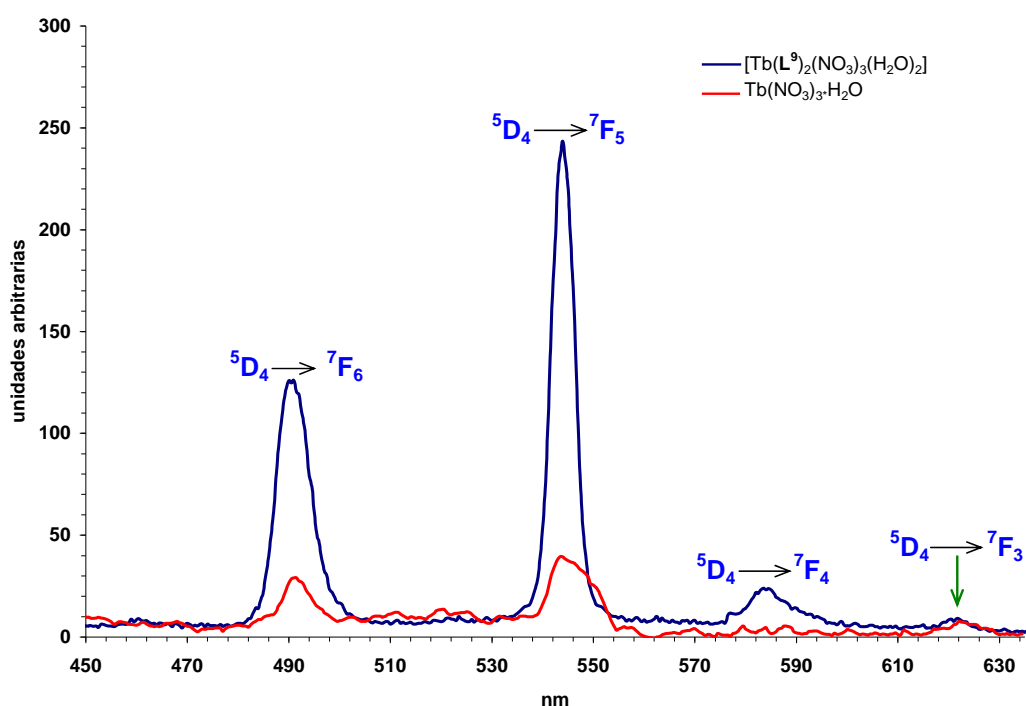


Figura 76. Comparación de los Espectro de Emisión del Complejo $[Tb(L^9)_2(NO_3)_3(H_2O)_2]$ (Línea azul) y de la sal $Tb(NO_3)_3 \cdot H_2O$ (Línea roja). Para Ambos $\lambda_{ex} = 290$ nm, Ranura = 2.5 nm, Velocidad de Barrido 100 nm/min.

El espectro de emisión del complejo de Tb(III) (Figura 76) está compuesto por dos picos intensos a 491 y 544 nm asignables a las transiciones ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_6$ y ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$, dos bandas débiles en 584 y 622 nm atribuibles a las transiciones ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_4$ y ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_3$

respectivamente. El incremento de intensidad respecto a las bandas de la sal de nitrato indican una excelente transferencia de energía a través del ligando.

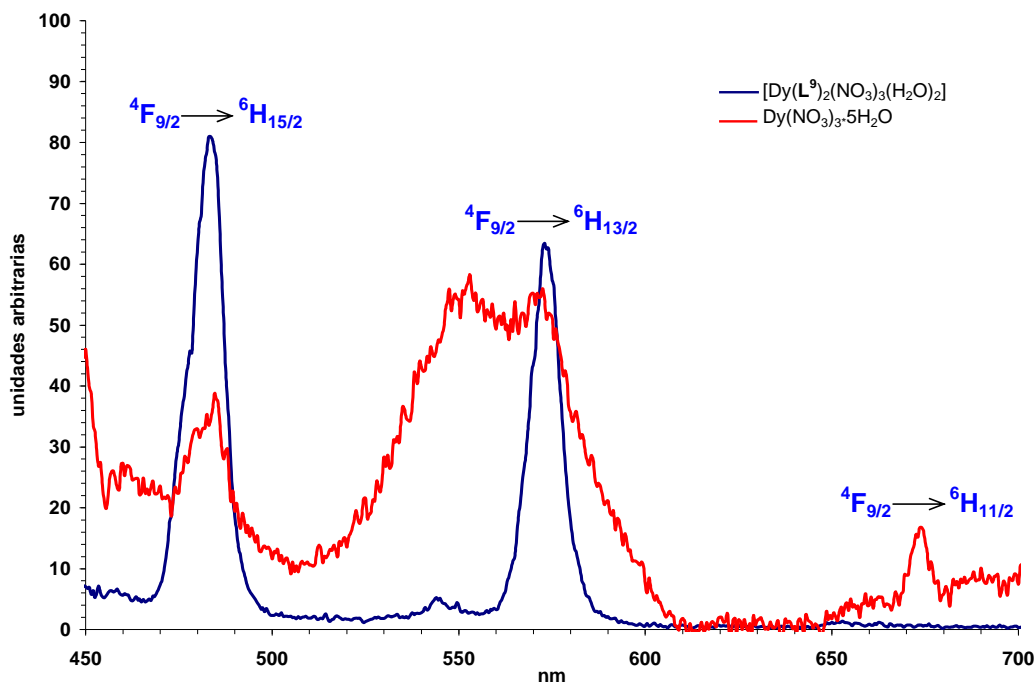


Figura 77. Comparación de los Espectro de Emisión del Complejo $[\text{Dy}(\text{L}^9)_2(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ (Línea azul) y de la sal $\text{Dy}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (Línea roja). Para Ambos $\lambda_{\text{ex}} = 370 \text{ nm}$, Ranura = 2.5 nm, Velocidad de Barrido 100 nm/min.

El complejo de Dy(III) presenta dos bandas en 483 y 573 nm de intensidad similar asignables a las transiciones ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{15/2}$ y ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{13/2}$, en 675 nm se observa una señal débil atribuida a ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{11/2}$. La señal en el amarillo (573 nm) corresponde a la transición ${}^6\text{H}_{13/2} \rightarrow {}^4\text{F}_{9/2}$ considerada hipersensible al ambiente de coordinación y es la preferida de los materiales luminiscentes que contiene Dy(III),²¹² la excitación del complejo Dy(III) bajo la luz de una lámpara de UV permite observar emisión de luz verde-azul consistente con la señal intensa observada en 483 nm (transición entre azul y

verde en el visible). En la mayoría de las publicaciones la transición hipersensible es la dominante (más intensa) y se localiza alrededor de los 573 nm (amarillo) como en el caso de sal $\text{Dy}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (Figura 77 línea roja),^{213,214} por el contrario en el espectro de emisión del complejo de Dy(III) (Figura 77 línea azul) lo es la señal en 483 nm (azul), lo que sugiere que la presencia del ligando sensibiliza dicha transición. Es importante mencionar los reportes que indican que la transición ${}^6\text{H}_{13/2} \rightarrow {}^4\text{F}_{9/2}$ (573 nm) es la más intensa cuando el ion metálico metal no se presenta en un centro de inversión respecto a su ambiente de coordinación,^{215,216} si se observan las estructuras cristalinas de los complejos Ce(III), Sm(III), Ho(III) y Tb(III) con L^9 se puede apreciar la ausencia de dicho operador de simetría, sin embargo Dy(III) exhibe la señal en el azul ligeramente más intensa. La forma estrecha de las bandas es indicativo de alta pureza del color²¹⁷.

En el espectro de emisión del complejo de Sm(III) (Figura 78) se pueden observar dos bandas características en 560 y 595 nm correspondientes a las transiciones ${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{5/2}$ y ${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{7/2}$ respectivamente. Estas señales pueden observarse en la sal de nitrato con menor intensidad comparadas con el complejo, lo que indica que L^9 sensibiliza al Sm(III) incrementando la intensidad de emisión.

En la Tabla XXV se recogen los resultados de las longitudes de onda y asignación de las transiciones de los complejos de Sm(III), Eu(III), Tb(III) y Dy(III) con L^9 .

El incremento en intensidad de emisión mostrado en los espectros de luminiscencia de los complejos de Sm(III), Eu(III), Tb(III) y Dy(III) con L^9 comparada con sus respectivas sales (Figuras 75-78) indica una transferencia de energía desde el

macroligando hacia el centro metálico central, lo que sugiere que el macroligando en cuestión es un buen agente sensibilizador (efecto antena).

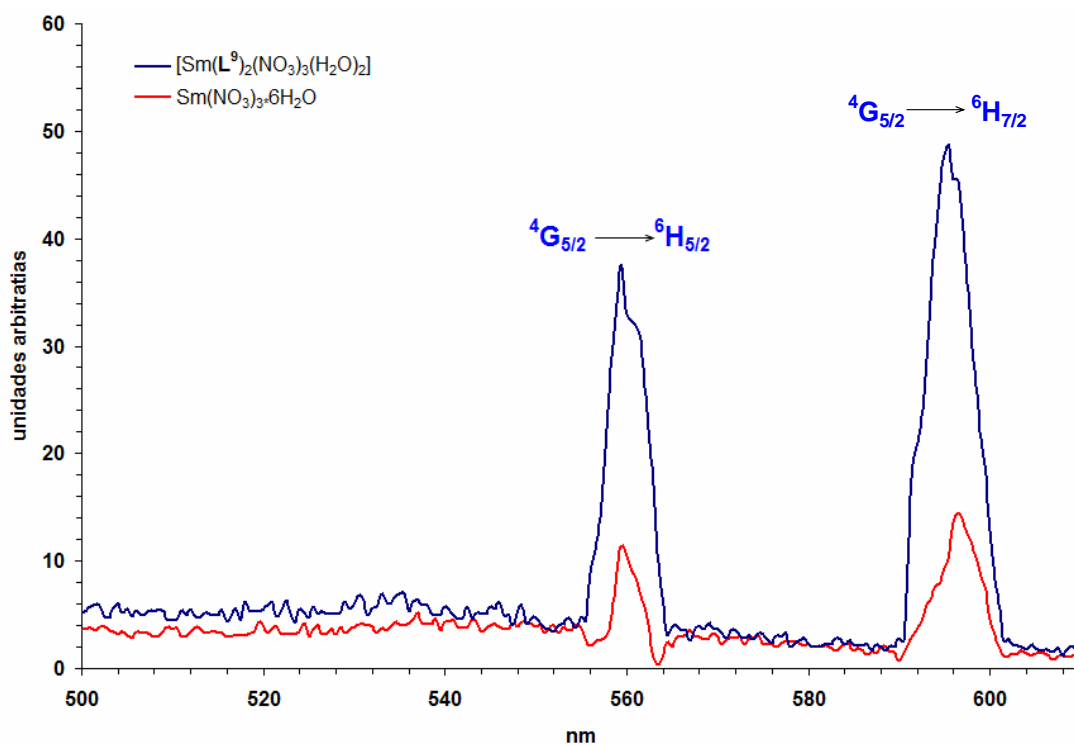


Figura 78. Comparación de los Espectros de Emisión del Complejo [Sm(L⁹)₂(NO₃)₃(H₂O)₂] (Línea azul) y de la sal Sm(NO₃)₃·6H₂O (Línea roja). Para Ambos $\lambda_{\text{ex}} = 355 \text{ nm}$, Ranura = 2.5 nm, Velocidad de Barrido 100 nm/min.

TABLA XXV

Resumen de Transiciones, Longitudes de onda de Excitación e Intensidades de las Señales más Representativas de los Complejos de Sm(III), Eu(III), Tb(III) y Dy(III) con L^2 .

| Complejo | $\lambda_{Ex.}$ (nm) | Transición | $\lambda_{Em.}$ (nm) | Intensidad (a.u.) |
|----------|-------------------------|------------------------------------|-------------------------|----------------------|
| Sm | 355 | $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{7/2}$ | 560 | 37.6 |
| | | $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{9/2}$ | 595 | 48.7 |
| Eu | 350 | $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ | 584 | 9.80 |
| | | $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ | 592 | 23.20 |
| | | $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ | 616 | 139.85 |
| | | $^5D_0 \rightarrow ^7F_3$ | Prohibida | |
| | | $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ | 686.5 | 5.55 |
| Tb | 290 | $^5D_4 \rightarrow ^7F_6$ | 491 | 125.90 |
| | | $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ | 544 | 243.49 |
| | | $^5D_4 \rightarrow ^7F_4$ | 584 | 23.85 |
| | | $^5D_4 \rightarrow ^7F_3$ | 622 | 7.64 |
| Dy | 370 | $^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{15/2}$ | 483 | 80.33 |
| | | $^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{13/2}$ | 573 | 64.45 |
| | | $^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{11/2}$ | 675 | 15 |

4.6.2 Reacciones de Formación de Complejos del Macrobiciclo L¹⁰

Los complejos se obtuvieron haciendo reaccionar una suspensión de L¹⁰ en MeCN con la sal de nitrato del metal correspondiente [Ce(III), Sm(III), Eu(III), Tb(III) y Dy(III)] mantenido una relación metal:ligando 2:1.

4.6.2.1 Análisis por Espectroscopia Infrarroja.

Los espectros IR obtenidos para los complejos resultaron ser similares, a manera de ejemplo se muestra el del complejo de Dy(III) (Figura 79), la señal en torno a los 3448 cm⁻¹ es asignable a las vibraciones de tensión $\nu(\text{OH})$ de moléculas de agua dentro de la estructura cristalina, por la forma en que se presenta y en concordancia con la información del análisis elemental se sugiere que pueden existir interacciones intra- e intermoleculares. La disminución de intensidad de la banda en 1636 cm⁻¹, respecto a la presentada en el criptando libre, atribuible a las vibraciones de tensión $\nu(\text{-C=N})$ de los grupos imino sugiere la coordinación hacia el ion metálico. La señal en 1383 cm⁻¹ correspondiente a estiramientos de grupos nitrato iónicos y la ausencia de desdoblamiento de bandas en torno a los 1500, 1300, 1030 y 750 cm⁻¹ indica que todos los grupos nitrato se encuentran en forma iónica.

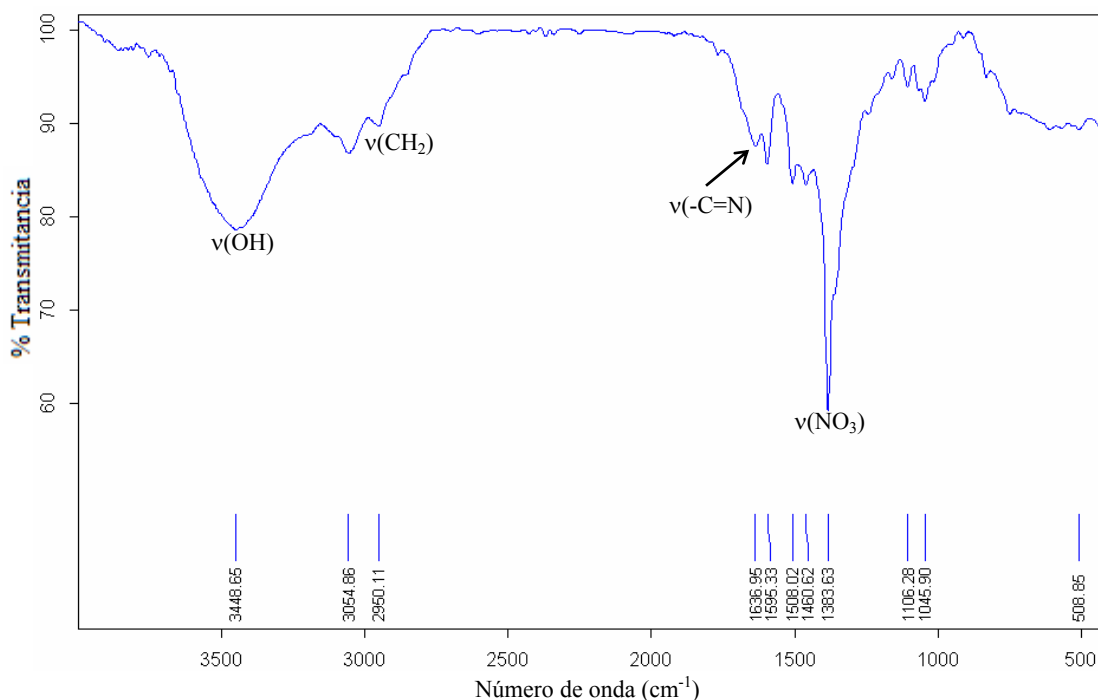


Figura 79. Espectro IR del Complejo $\text{DyL}^{10}(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_{10}$.

4.6.2.2 Análisis por Espectroscopia de Fluorescencia.

Las propiedades fotoluminiscentes fueron realizadas en estado sólido y a temperatura ambiente. La Figura 80 se muestra la emisión del macrobicyclo L^{10} excitado a 350 nm. Se presenta una banda en la región comprendida entre 400-500 nm con un máximo alrededor de los 438 nm.

En la Figura 80 se presenta la comparación entre los espectros de emisión de L^{10} (línea azul) y el del complejo con Eu(III) (línea naranja). En el del complejo se observan señales de baja intensidad en 589, 594 y 618 nm atribuibles a las transiciones del Eu(III) en $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$, $J = 0, 1$ y 2 respectivamente. Así mismo en la región comprendida entre 400-525 nm se aprecia parte de la emisión de L^{10} , lo que refleja una baja transferencia de energía de la antena (L^{10}) hacia el ion metálico, esto explica las bajas intensidades observadas. La disminución de intensidad presentada por la banda de emisión de L^{10} en

el complejo puede atribuirse a procesos de desactivación vibracional (*quenching*) de las moléculas de agua presentes en el compuesto.

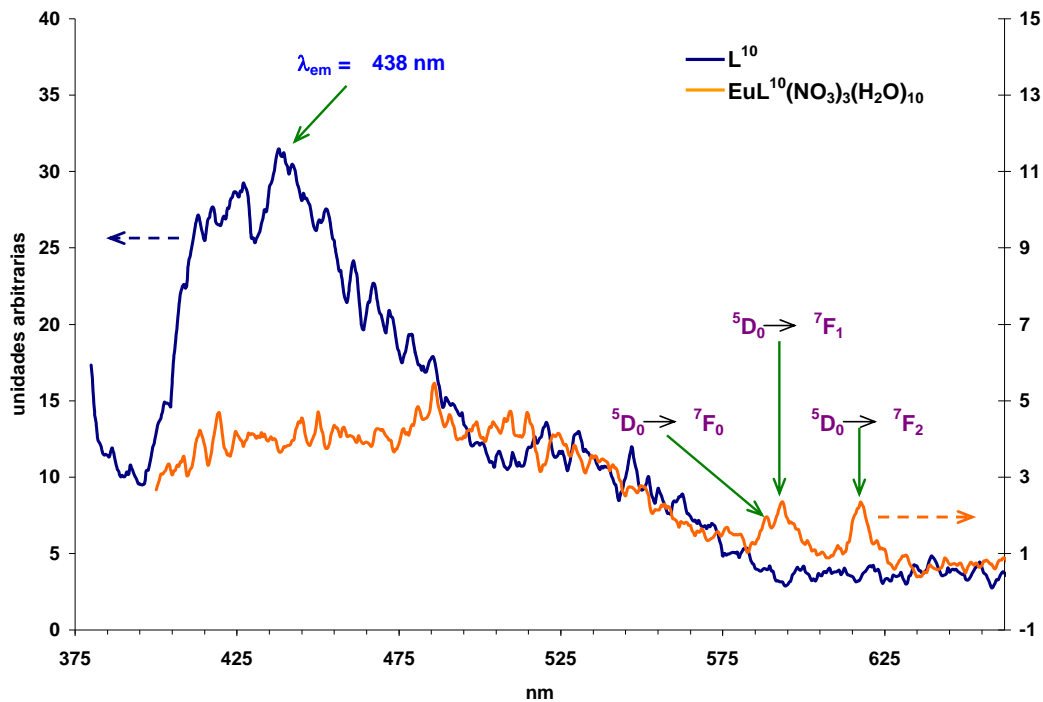


Figura 80. Comparación de los Espectro de Emisión del Complejo $EuL^{10}(NO_3)_3(H_2O)_{10}$ (Línea Naranja) y del Ligando L^{10} (Línea azul). Para Ambos $\lambda_{ex} = 350 \text{ nm}$, Ranura = 2.5 nm, Velocidad de Barrido 100 nm/min.

Capítulo 5

5.1 CONCLUSIONES

1. Se lograron sintetizar los macroligandos L^1 y L^3 mediante dos rutas sintéticas, tradicional y alterna. A través de esta última se obtuvieron mayores rendimientos 85-90%, así como una disminución del 52% y 70% en los tiempos y costos de síntesis respectivamente. Además, por la ruta alterna se formaron los compuestos intermediarios L^2 y L^4 con características estructurales apropiadas para su uso como ligandos en la formación de complejos con metales de transición. Esta aportación sirvió de base para la síntesis de nuevos ligandos precursores para el grupo de investigación.
2. Los intentos por ciclocondensar 2,6-diacetilpiridina (**DAP**) con L^1 en presencia de los agentes de plantilla Mn(II), Cu(II), Ce(III) y Dy(III) y con L^3 utilizando Ce(III) resultaron en la obtención de los correspondientes complejos de L^1 y L^3 . Esta afirmación se apoya en los resultados de análisis elemental y estudio por difracción de rayos X.
3. La reacción en un solo paso entre **DAP** y el correspondiente precursor diamínico L^1 y L^3 en presencia de una cantidad catalítica de ácido *p*-toluensulfónico condujo a la exitosamente obtención de los macrociclos L^5 y L^7 respectivamente. En presencia de ácido sulfúrico se obtuvo la sal de hidrosulfato de L^1 .

4. Derivado de las reacciones de formación del macrociclo \mathbf{L}^5 por catálisis ácida se obtuvieron las sales $[\mathbf{H}_2\mathbf{L}^1]^{2+} \cdot (p\text{-TsO}^-)_2$ y $[\mathbf{H}_4\mathbf{L}^1]^{4+} \cdot 4\text{Cl}^-$ derivadas del macroligando precursor \mathbf{L}^1 . La resolución de las estructuras cristalinas confirma la presencia de los cationes $[\mathbf{H}_2\mathbf{L}^1]^{2+}$ y $[\mathbf{H}_4\mathbf{L}^1]^{4+}$. El cambio de la disposición de los grupos amina primarias de *trans*, en \mathbf{L}^1 , a *cis* en la sal $[\mathbf{H}_4\mathbf{L}^1]^{4+} \cdot 4\text{Cl}^-$ puede atribuirse a efectos estéricos y enlaces por puente de hidrogeno entre los aniones cloruros y protones de aminas primarias y secundarias.
5. La reducción con borohidruro de sodio de los grupos imino en \mathbf{L}^5 y \mathbf{L}^7 resultó con éxito dando lugar a la formación de los macrociclos \mathbf{L}^6 y \mathbf{L}^8 respectivamente.
6. Se obtuvieron los complejos de los macroligandos acíclicos $\mathbf{L}^1\text{-}\mathbf{L}^4$ con Mn(II), Cu(II), Ni(II) y Zn(II). El estudio por difracción de rayos X de monocristal confirmó las estructuras de los complejos: $[\text{Mn}\mathbf{L}^1(\text{NO}_3)_2]$, $[\text{Cu}\mathbf{L}^1][\text{CuCl}_4]$, $[\text{Zn}\mathbf{L}^1(\text{NO}_3)]\text{ClO}_4$ y $[\text{Ni}\mathbf{L}^4(\text{MeCN})_2](\text{ClO}_4)_2$, todos los complejos presentan número de coordinación 6, excepto el Cu(II) donde ambos, el catión y anión, tiene preferencia por un número de coordinación 4.
7. Se resolvieron las estructuras cristalinas $[\mathbf{H}_2\mathbf{L}^1]^{2+} \cdot 2\text{NO}_3^-$ y $[\mathbf{H}_4\mathbf{L}^1]^{4+} \cdot 1.5\text{NO}_3^- \cdot 2.5\text{ClO}_4^-$ y $[\mathbf{H}_4\mathbf{L}^1]^{4+} \cdot 4\text{Cl}^-$ de las sales derivadas del macroligando \mathbf{L}^1 . Del estudio comparativo de éstas sales con \mathbf{L}^1 se observa que las sales presentan un aumento en la distancia de separación de los planos de los anillos aromáticos derivado de efectos estéricos así como de interacción puente de hidrógeno.

8. Se logró sintetizar con éxito los complejos de los macrociclos **L**⁵ y **L**⁶ con Cu(II), Ni(II) y Zn(II). Las pruebas de caracterización realizadas a los complejos sintetizados fueron consistentes con las estructuras propuestas.
9. El estudio comparativo sobre la selectividad de los macrociclos **L**⁶ y **22** hacia la formación de los complejos con sales de nitrato de Cu(II), Zn(II), Ni(II) y Ag(I), sugiere en base a la preferencia observada, Ag(I) > Cu(II) > Zn(II) > Ni(II), que el impedimento estérico causado por la presencia de los grupos metilo en la periferia de **L**⁶ favorece la coordinación de iones metálicos con un radio iónico similar al tamaño de la cavidad y con requerimientos geométricos bajos. Estos resultados confirman la hipótesis planteada.
10. Dentro de los macroligando tipo oxaaza se logró obtener la estructura cristalina de **L**⁹ la cual no había sido reportada previamente.
11. Por reacción en un solo paso se obtuvo por condensación vía directa entre **L**⁹ y tris-(2-aminoetil)amina (**TREN**) en relación molar 3:2 el macrociclo tipo criptando de estructura expandida **L**¹⁰. La reducción de **L**¹⁰ llevó a la formación de **L**¹². Los resultados de la caracterización por espectrometría de masas, análisis elemental y espectroscopia infrarroja indican que se obtuvieron los compuestos deseados.
12. Se sintetizó con éxito el macrociclo brazos colgantes **L**¹¹ por reacción entre **L**⁹ y **TREN** en relación molar 2:2 utilizando Ag(I) como agente de plantilla. Estos resultados y los obtenidos en el punto 11 comprueban la hipótesis planteada.

13. Se sintetizaron con éxito los complejos de los lantánidos con el macroligando precursor \mathbf{L}^9 , $[\text{Ln}(\mathbf{L}^9)_2(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ $\{\text{Ln}=\text{Y}(\text{III}), \text{Ce}(\text{III}), \text{Sm}(\text{III}), \text{Eu}(\text{III}), \text{Gd}(\text{III}), \text{Tb}(\text{III}), \text{Dy}(\text{III}), \text{Er}(\text{III}), \text{Ho}(\text{III}), \text{Tm}(\text{III}) \text{ y } \text{Yb}(\text{III})\}$. La relación M:L para todos los casos fue 1:2, número de coordinación 10 y geometría antiprisma cuadrado biapuntado distorsionado. Además para el Tb(III) se aisló el compuesto $[\text{TbL}^9(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_2]\mathbf{L}^9$ confirmado por rayos X de monocristal. En base a los resultados de IR, se sugiere que Y(III), Dy(III), Er(III), Ho(III), Tm(III) y Yb(III) también pudieran formar el compuesto con fórmula molecular $[\text{LnL}^9(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_2]\mathbf{L}^9$, los cuales presentan variaciones en la relación M:L de 1:1, número de coordinación 9 y geometría prisma trigonal triapuntado distorsionada.
14. Se sintetizaron con éxito los complejos de Ce(III), Sm(III), Eu(III), Tb(III) y Dy(III) con el criptando \mathbf{L}^{10} . Los resultados del análisis elemental sugieren la formación de complejos mononucleares en todos los casos.
15. Se determinaron con éxito las propiedades luminiscentes de los complejos Sm(III), Eu(III), Tb(III) y Dy(III) con \mathbf{L}^9 en estado sólido y temperatura ambiente. La comparación de los espectros de emisión de los complejos con sus respectivas sales metálicas, indican que \mathbf{L}^9 es un excelente agente sensibilizador de los iones lantánidos dada la mayor intensidad observada de las transiciones $f-f$ comparada con las de la sal metálica correspondiente.
16. En los espectros de emisión de los complejos de los lantánidos con \mathbf{L}^{10} no se observa una diferencia importante en la intensidad comparada con la de los

espectros de las sales correspondientes debido a procesos de desactivación vibracional.

BIBLIOGRAFIA

1. Pedersen, C. J. Cyclic polyethers and their complexes with metal salts *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 2495, 7017-7036, (1967).
2. Izatt, R. M.; Bradshaw, J. S.; Nielsen, S. A.; Lamb, J. D.; Christensen, J. J.; Sen, D. Thermodynamic and kinetic data for cation-macrocyclic interaction *Chem. Rev.*, **85**, 271-339, (1985).
3. Vögtle, F.; Sieger, H.; Müller, W. M. Complexation of uncharged molecules and anions by crown-type host molecules *Top. Curr. Chem.*, **98**, 107-161, (1981).
4. Lehn, J. M. Supramolecular Chemistry - Scope and Perspectives Molecules, Supermolecules, and Molecular Devices (Nobel Lecture) *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **27**, 89-112, (1988).
5. Dietrich, B.; Lehn, J. M.; Sauvage, J. P. Diaza-polyoxa-macrocycles et macrobicycles *Tetrahedron Lett.*, **10**, 34, 2885-2888, (1969).
6. Cram, D. J.; Helgeson, R. C.; Sousa, L. R.; Timko, O. J. M.; Newcomb, M.; Moreau, P.; de Jong, F.; Gokel, G. W.; Hoffman, D. H.; Domeier, L. A.; Peacock, S. C.; Khorshed, M.; Kaplan, L. Chiral recognition in complexation of guests by designed host molecules *Pure Appl. Chem.*, **43**, 327-349, (1975).
7. Magill, F. N., Ed. *Nobel Prize Winners: Chemistry*, Salem Press: Pasadena, California, Vol. 3, 1165-1198, (1990).
8. Uhleman, E.; Plath M. Metallselektivitat von o-Aminoarylketonen und ihrer Schiffischen Basen mit 1,2-diaminen *Z. Chem.*, **9**, 234-235, (1969).
9. Calligaris, M.; Randaccio, L. *Comprehensive Coordination Chemistry, Schiff Bases as Acyclic Polydentate Ligands* Wilkinson, G.; Guillard, R. D.; McCleverty, J. A., Ed., Pergamon: Oxford, Vol 2, Chap. 20, pp 715-738, (1987).
10. Hine, J.; Yeh, C. Y. Equilibrium in formation and conformational isomerization of imines derived from isobutyraldehyde and saturated aliphatic primary amines *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 2669, (1967).

11. Munir, C.; Yousaf, S. M.; Ahmad, N. *J. Chem. Soc. Pakistan*, 7, 301, (1985).
12. Hernández-Molina, R.; Mederos, A. *Comprehensive Coordination Chemistry, Fundamentals: Ligands, Complexes, Synthesis, Purification, and Structure* Wilkinson, G.; Guillard, R. D.; McCleverty, J. A., Ed., Pergamon: Oxford, Vol 1, Chap. 19, pp 411–446, (2003).
13. Fessenden, R. J.; Fessenden, J. S. *Organic Chemistry*, 6th edition, Brooks/Cole Publishing Company, USA, 563-564, (1998).
14. Godoy-Alcantar, C.; Yatsimirsky, A. K.; Lehn, J.-M. Structure-stability correlations for imine formation in aqueous solution *J. Phys. Org. Chem.*, 18, 979-985, (2005).
15. Korupoju, S. R.; Zacharias, P. S. New optically active hexaaza triphenolic macrocycles: synthesis, molecular structure and crystal packing features *Chem. Commun.*, 12, 1267-1268, (1998).
16. Borisova, N. E.; Reshetova, M. D.; Ustynyuk, Y. A. Metal-Free Methods in the Synthesis of Macrocyclic Schiff Bases *Chem. Rev.*, 107, 46-79, (2007).
17. Ruggli, P. *Liebigs Ann.*, 1, 412, (1917).
18. Galli, C.; Mandolini, L. Comments on some recent reports on the synthesis of macrolides *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 4, 251-253, (1982).
19. Mattice, W. L.; Newkome, G. R. Monte Carlo study of macrocyclization to form benzo-crown ethers *J. Am. Chem. Soc.*, 104 (22), 5942-5244, (1982).
20. Chojnowski, J.; Rubinsztajn, S.; Wilczek, L. Unusual competition of intermolecular vs. interamolecular reactions. Kinetics of the condensation of decamethylpentasiloxane-1,9-diol *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 2, 69-71, (1984).
21. Hammond, P. J.; Beer, P. D.; Hall, C. D. The effect of temperature on yields and product ratios during the synthesis of cryptands containing the ferrocene unit *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 20, 1161-1163, (1983).
22. Shaw, B. L. Formation of Large Rings, Internal Metalation Reactions, and Internal Entropy Effects *J. Am. Chem. Soc.*, 97, 3856, (1975).
23. Curtis, N. F. Transition-metal complexes with aliphatic Schiff bases. Part I. Nickel(II) complexes with N-isopropylidene-ethylenediamine schiff bases *J. Am. Chem. Soc.*, 4409-4913, (1960).

24. Sahajpal, A.; Thornton, P. Template reactions with polynuclear complexes. The reaction of octachlorodimolybdate(II) with 2-aminobenzaldehyde *Polyhedron*, *3*, 257, (1984).
25. Arduini, A. A.; Bahsoun, A. A.; Osborn, J. A.; Volker, C. Polymetallic Complexes: Complexation of the Triangular Faces of Clusters by the Tripod Ligand, HC(PPh₂)₃ *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, *19* 1024-1025, (1980).
26. Nelson, S. M. Developments in the synthesis and coordination chemistry of macrocyclic Schiff base ligands *Pure Appl. Chem.*, *52*, 2461, (1980).
27. Owston, P. G.; Peters, R.; Ramsammy, E.; Tasker, P. A.; Trotter, J. Non-template synthesis of N₄ macrocyclic imine ligands with variable ring sizes: the importance of intramolecular hydrogen-bonding. X-Ray crystal structures of three macrocyclic and two open-chain ligands *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, *24*, 1218-1220, (1980).
28. Breitmaier, E.; Ullrich, F. W.; Potthoff, B.; Bohme, R.; Bastian, H. 3-Alkoxyacroleins in Organic Synthesis *Synthesis*, *1*, 1-9, (1987).
29. Thompson, M. C.; Busch, D. H. Reactions of Coordinated Ligands. IX. Utilization of the Template Hypothesis to Synthesize Macrocyclic Ligands in Situ *J. Am. Chem. Soc.*, *86*, 3651-3655, (1964).
30. Dietrich, B.; Viout, P.; Lehn, J. -M. Macrocyclic Chemistry, Weinheim, (1993).
31. Busch, D. H.; Stephenson, N. A. Molecular organization, portal to supramolecular chemistry: Structural analysis of the factors associated with molecular organization in coordination and inclusion chemistry, including the coordination template effect *Coord. Chem. Rev.*, *100*, 119-154, (1990).
32. Curtis, N. F. Macrocyclic coordination compounds formed by condensation of metal-amine complexes with aliphatic carbonyl compounds *Coord. Chem. Rev.*, *3*, 3-47, (1968).
33. Fenton, D. E. Tetraimine Schiff base macrocycles derived from heterocyclic dicarbonyls *Pure Appl. Chem.*, *58*, 1437, (1986).
34. Yatsimirslui, K. B.; Lampeka, Ya. D. Physicochemistry of Metal Complexes with Macrocyclic Ligands, *Naukova dumka, Kiev*, (Russ.) (1985).
35. Layer, R. W. The Chemistry of Imines *Chem. Rev.*, *63*, 489-510, (1963).

36. Harada, K. The Chemistry of the Carbon-Nitrogen Double Bonded Interscience, New York, p 255, (1970).
37. Yatsimirskii, K. B.; Kolchinski, A. G.; Pavlishchuk, V. V.; Talanova, G. G. Synthesis of Macrocyclic Compounds, *Naukova dumka, Kiev*, (Russ.) (1987).
38. Eggleston, D. S.; Jackels, S. C. Tetrasubstituted [14]-1,3,8,10-tetraeneN₄ macrocyclic complexes: synthesis, organic precursor, and template reaction mechanism *Inorg. Chem.*, *19*, 1593-1599, (1980).
39. Lindoy, L. F.; Busch, D. H. Nickel(II) and cobalt(II) complexes of a new sexadentate macrocycle *J. Am. Chem. Soc.*, *91*, 4690-4693, (1969).
40. Green, M.; Smith, J.; Tasker, P. A. Catalytic formation of cyclic schiff's bases by metal ions. A template process *Inorg. Chim. Acta*, *5*, 17-24, (1971).
41. Black, D. St. C.; Bos, C. H.; Vanderzalm, C. H.; Wong, L. C. H. Metal Template Reactions. XVIII Macrocyclic Metal Complexes Derived from 2,6-Diacetylpyridine and Some Primary Diamines with Additional Nitrogen Donor Atoms *Aust. J. Chem.*, *32*, 2303-2311 (1979).
42. Friedman, H. G. The shapes of the f orbitals *J. Chem. Educ.*, *41*, 357, (1964).
43. Jorgensen C. K. Effective quantum numbers in d- and f-shells *J. Inorg. Nucl. Chem.*, *1*, 300-308, (1955).
44. Moeller T. MTP Internacional Review of Science, Series I, Vol VII, Bagnall K. W. (Ed) Butterworth, London p 275, (1972).
45. Dieke, G. H. Spectra and Energy Levels of Rare Herat Ions in Crystals; Interscience: New York, (1968).
46. France, P. W. Fluoride Glass Optical Fibers; CRC Press Boca Raton, FL, pp 132-185, (1990).
47. Görller-Walrand, C.; Binnemans, K. Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths; Gschneidner, K. A., Eyring, L. Elsevier North-Holland: New York Vol.25, pp 101-262, (1996).
48. Weissman, S. I. Intermolecular Energy Transfer. The Fluorescence of Complexes of Europium *J. Chem. Phys.*, *10*, 214-217, (1942).
49. Yuster, P.; Weissman, S. I. Effects of Perturbations on Phosphorescence: Luminescence of Metal Organic Complexes *J. Chem. Phys.*, *17*, 1182-1188, (1949).

50. Cotton, S. Lanthanide and Actinide Chemistry John Wiley and Sons Ch. 5 61-87, (1991).
51. Förster, T. Zwischenmolekulare Energiewanderung und Fluoreszenz *Ann. Physik*, 437, 55-75, (1948).
52. Dexter, D. L. A Theory of Sensitized Luminescence in Solids *J. Chem. Phys.*, 21, 836-850, (1953).
53. Bünzli, J. C. G. *Springer Series in Materials Science*, 83, 462-499, (2005).
54. Bünzli, J. C. G. Benefiting from the Unique Properties of Lanthanide Ions *Accounts Chem. Res.*, 39, 53-61, (2005).
55. Bünzli, J. C. G.; C. Piguet Taking advantage of luminescent lanthanide ions *Chem. Soc. Rev.*, 34, 1048-1077, (2005).
56. Mar, P. S.; Richardson, F. S. Non-radiative deactivation of the europium 5D_0 excited state by water molecules outside the primary coordination sphere of Eu^{3+} in $Na_3[Eu(C_4H_4O_5)_3] \cdot 2NaClO_4 \cdot 6H_2O$ *Chem. Phys. Lett.*, 179, 277, (1991).
57. Latva, M.; Takalo, H.; Mukkala, V.-M.; Matachescu, C.; Rodriguez-Ubis, J. C.; Kankare, J. Correlation between the lowest triplet state energy level of the ligand and lanthanide(III) luminescence quantum yield *J. Lumin.*, 75, 149-169, (1997).
58. Døssing, A. Luminescence from Lanthanide(3+) Ions in Solution *Eur. J. Inorg. Chem.*, 8, 1425-1434, (2005).
59. Klink, S. I.; Hebbink, G. A.; Grave, L.; Oude Alink, P. G. B.; van Vergel, F. C. J. M.; Werts, M. H. V. Synergistic Complexation of Eu^{3+} by a Polydentate Ligand and a Bidentate Antenna to Obtain Ternary Complexes with High Luminescence Quantum Yields *J. Phys. Chem. A*, 106, 3681-3689, (2002).
60. Ashassi-Sorkhabi, H.; Shabani, B.; Aligholipour, B.; Seifzadeh, D. The effect of some Schiff bases on the corrosion of aluminum in hydrochloric acid solution *Appl. Surf. Sci.*, 252, 4039-4047, (2006).
61. Yurt, A.; Balaban, A.; Ustün Kandemir, S.; Bereket, G.; Erk, B. Investigation on some Schiff bases as HCl corrosion inhibitors for carbon steel *Mater. Chem. Phys.*, 85, 420-426, (2004).
62. Ashassi-Sorkhabi, H.; Shaabani, B.; Seifzadeh, D. Corrosion inhibition of mild steel by some schiff base compounds in hydrochloric acid *Appl. Surf. Sci.*, 239, 154-164, (2005).

63. Ashassi-Sorkhabi, H.; Shaabani, B.; Seifzadeh, D. Effect of some pyrimidinic Schiff bases on the corrosion of mild steel in hydrochloric acid solution *Electrochim. Acta*, *50*, 3446–3452, (2005).
64. Emregül, K. C.; Abdülkadir, Akay, A.; Atakol, O. The corrosion inhibition of steel with Schiff base compounds in 2 M HCl *Mater. Chem. Phys.*, *93*, 325–329, (2005).
65. Emregül, K. C.; Hayvalı, M. Studies on the effect of a newly synthesized Schiff base compound from phenazone and vanillin on the corrosion of steel in 2 M HCl *Corros. Sci.*, *48*, 797–812, (2006).
66. Li, S.; Chen, S.; Lei, S.; Ma, H.; Yu, R.; Liu, D. Investigation on some Schiff bases as HCl corrosion inhibitors for copper *Corros. Sci.*, *41*, 1273–1287, (1999).
67. Mahajan, R. K.; Kaur, I.; Kumar, M. Silver ion-selective electrodes employing Schiff base p-tert-butyl calix[4]arene derivatives as neutral carriers *Sens. Actuators B*, *91*, 26–31, (2003).
68. Abbaspour, A.; Esmailbeig, A. R.; Jarrahpour, A. A.; Khajeh, B.; Kia, R. Aluminium(III)-selective electrode based on a newly synthesized tetradentate Schiff base *Talanta*, *58*, 397–403, (2002).
69. Gupta, V. K.; Singh, A. K.; Mehtab, S.; Gupta, B. A cobalt(II)-selective PVC membrane based on a Schiff base complex of *N,N'*-bis(salicylidene)-3,4-diaminotoluene *Anal. Chim. Acta*, *566*, 5–10, (2006).
70. Gupta, V. K.; Goyal, R. N.; Bachheti, N.; Singh, L. P.; Agarwal, S. A copper-selective electrode based on bis(acetylaceton)propylenediimine *Talanta*, *68*, 193–197, (2005).
71. Ganjali, M. R.; Golmohammadi, M.; Yousefi, M.; Norouzi, P.; Salavati-Niasari, M.; Javanbakht, M. Novel PVC-Based Copper(II) Membrane Sensor Based on 2-(1'-(4'-(1"-Hydroxy-2"-naphthyl)-methyleneamino) butyliminomethyl)-1-naphthol *Anal. Sci.*, *19*, 223–227, (2003).
72. Ganjali, M. R.; Emami, M.; Rezapour, M.; Shamsipur, M.; Maddah, B.; Salavati-Niasari, M.; Hosseini, M.; Talebpoui, Z. Novel gadolinium poly(vinyl chloride) membrane sensor based on a new S–N Schiff's base *Anal. Chim. Acta*, *495*, 51–59, (2003).
73. Mashhadizadeh, M. H.; Sheikhshoae, I. Mercury(II) ion-selective polymeric membrane sensor based on a recently synthesized Schiff base *Talanta*, *60*, 73–80, (2003).

74. Gupta, V. K.; Agarwal, S.; Jakob, A.; Lang, H. A zinc-selective electrode based on *N,N'*-bis(acetylaceton)ethylenediimine *Sens. Actuators B*, *114*, 812–818, (2006).
75. Alexander, V. Design and Synthesis of Macrocyclic Ligands and Their Complexes of Lanthanides and Actinides *Chem. Rev.*, *95*, 273-342, (1995).
76. Okawa, H.; Furutachi, H.; Fenton, D. E. Heterodinuclear metal complexes of phenol-based compartmental macrocycles *Coord. Chem. Rev.*, *174*, 51-75, (1998).
77. Fenton, D. E.; Okawa, H. Unsymmetric Dinucleating Ligands for Metallobiosite Modelling *Chem. Ber.*, *130*, 433-442, (1997).
78. Collinson, S. R.; Fenton, D. E. Metal complexes of bibrachial Schiff base macrocycles *Coord. Chem. Rev.*, *148*, 19-40, (1996).
79. Martell, A.; Penitka, J.; Kong, D. Dinuclear metal complexes and ligands: stabilities and catalytic effects *Coord. Chem. Rev.*, *216–217*, 55-63, (2001).
80. Brooker, S. Some Copper and Cobalt Complexes of Schiff-Base Macrocycles Containing Pyridazine Head Units *Eur. J. Inorg. Chem.*, *10*, 2535-2547, (2002).
81. Bella, S. D. Second-order nonlinear optical properties of transition metal complexes *Chem. Soc. Rev.*, *30*, 355-366, (2001).
82. Gallant, A. J.; Hui, J. K.-H.; Zahariev, F. E.; Wang, Y. A.; MacLachlan, M. J. Synthesis, Structure, and Computational Studies of Soluble Conjugated Multidentate Macrocycles *J. Org. Chem.*, *70*, 7936-7946, (2005).
83. Gao, J.; Ross-Woolley, F.; Zingaro, R. A. In Vitro Anticancer Activities and Optical Imaging of Novel Intercalative Non-Cisplatin Conjugates *J. Med. Chem.*, *48*, 7192-7197, (2005).
84. Lozytska, R.; Kryzhanovsky, D.; Mazepa, A.; Gorodniuk, V.; Kuzmin, V.; Lozitsky, V.; Fedchuck, A.; Rybalko, S.; Diadium, S.; Vanden Eynde, J. J. New pyridine-containing non-cyclic and macrocyclic Schiff bases: synthesis and interferon-inducing activity *ARKIVOC*, *XIV*, 118R, (2004).
85. Taylor, M. K.; Reglinski, J.; Wallace, D. Coordination geometry of tetradentate Schiff's base nickel complexes: the effects of donors, backbone length and hydrogenation *Polyhedron*, *23*, 3201–3209, (2004).

86. Smith, L. I.; Opie, J. W. o-aminobenzaldehyde *Org. Synth.*, Wiley: New York, Collective Vol. III, p. 56, (1955).
87. Taylor, M. K.; Reglinski, J.; Leonard, E. A.; Berlouis, A. R. The effect of donor groups and geometry on the redox potential of copper Schiff base complexes *Inorg. Chim. Acta*, 359, 2455–2464, (2006).
88. Anacona, J. R.; Duran, R.; Najera, B.; Rodriguez-Barbarin, C. Synthesis and crystal structure of a macrocyclic complex precursor: *N,N'*-bis[(2-aminophenyl)methyl]-1,2-ethanediamine nickel(II) dichloride *J. Coord. Chem.*, 58(16), 1395-1400, (2005).
89. Adams, H.; Najera, B. A. The interaction of Ag(I), Zn(II) and Pb(II) with a pyridinyl-derived N₅-macrocyclic *J. Coord. Chem.*, 56(14), 1215-1222, (2003).
90. Elizondo, P. Desarrollo de macroligandos con mayor capacidad de encapsulamiento de metales: Posible vía para la extracción de metales contaminantes presentes en el medio ambiente PhD Thesis (2007).
91. Busch, D. H. Distinctive coordination chemistry and biological significance of complexes with macrocyclic ligands *Accounts Chem. Res.*, 11, 392-400, (1978).
92. Radecka-Raryzeck, W. The synthesis and characterization of the macrocyclic and ring-opened complexes formed in the reaction of the lanthanides with 2,6-diacetylpyridine and hydrazine *Inorg. Chim. Acta*, 52, 261-268, (1981).
93. Fenton, D. E.; Moody, R. Complexes of ligands providing endogenous bridges. Part 2. The non-template synthesis of tetraimine Schiff base macrocycles derived from 1,3-diamino-2-hydroxypropane *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1, 219-220, (1987).
94. Benetollo, F.; Bombieri, G.; De Cola, L.; Polo, A.; Smailes, D. L.; Vallarino, L. M. Six-nitrogen macrocyclic complexes of the dioxouranium(VI) and praseodymium(III) ions *Inorg. Chem.*, 28, 3447-3452, (1989).
95. Radecka-Paryzek, W. The template synthesis and characterization of hexaaza 18-membered macrocyclic complexes of cerium(III), praseodymium(III) and neodymium(III) nitrates *Inorg. Chim. Acta*, 109, L21-L23, (1985).
96. Rufina, B.; de Blas, A.; Castro, P.; Fenton, D. E.; Macías, A.; Rial, R.; Rodríguez, A.; Rodríguez-Blas, T. Complexes of lanthanide(III) ions with macrocyclic ligands containing pyridine head units *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 8, 1493–1497, (1996).

97. Goedken, V. L.; Park, Y.-A.; Peng, S. M.; Norris, J. M. Synthesis and structural characterization of iron(II) complexes of a new completely conjugated macrocyclic ligand derived from 2,6-diacetylpyridine and hydrazine *J. Am. Chem. Soc.*, *96*, 7693-7701, (1974).
98. Roznyatovskii, V. V.; Borisova, N. E.; Reshetova, M. D.; Buyanovskaya, A. G.; Ustynyuk, Yu. A. Binuclear and polynuclear transition metal complexes with macrocyclic ligands 7. Directed step-by-step synthesis of novel unsymmetric macrocyclic ligands *Russ. Chem. Bull.*, *54*, 2219, (2005).
99. Katayev, E. A.; Pantos, G. D.; Reshetova, M. D.; Khrustalev, V. N.; Lynch, V. M.; Ustynyuk, Yu. A.; Sessler, J. L. Anion-Induced Synthesis and Combinatorial Selection of Polypyrrolic Macrocycles *Angew. Chem., Int. Ed.*, *44*, 7386-7390, (2005).
100. Sessler, J. L.; Roznyatovskiy, V.; Pantos, G. D.; Borisova, N. E.; Reshetova, M. D.; Lynch, V. M.; Khrustalev, V. N.; Ustynyuk, Yu. A. Synthesis and Anion Binding Properties of 2,5-Diamidothiophene Polypyrrole Schiff Base Macrocycles *Org. Lett.*, *7*, 5277-5280, (2005).
101. Black, D.; Blake, A. J.; Finn, R. L.; Lindoy, L. F.; Nezhadali, A.; Rounaghi, G.; Tasker, P. A.; Schroder, M. Compartmental Schiff-base ligands as selective double-loaded extractants for copper(II) *Chem. Commun.*, *4*, 340, (2002).
102. Abbas, A. A. Synthesis of novel lariat azathia crown macrocycles containing two triazole rings and bis crown macrocycles containing four triazole rings *Tetrahedron*, *60*, 1541-1548, (2004).
103. Elwahy, A. H. M.; Abbas, A. A. Synthesis of New Benzo-substituted Macrocyclic Ligands Containing Pyridine or Triazole as Subcyclic Units *Tetrahedron*, *56*, 885-895, (2000).
104. Cetinkaya, B.; Cetinkaya, E.; Brookhart, M.; White, P. S. Ruthenium(II) complexes with 2,6-pyridyl-diimine ligands: Synthesis, characterization and catalytic activity in epoxidation reactions *J. Mol. Catal. A-Chem.*, *142* (2), 101-112, (1999).
105. Yuan-Biao Huang, Xiu-Ling Ma, Si-Ning Zheng, Jian-Xin Chen, Chun-Xia Wei 2,6-Bis[1-(2,6-dimethylphenylimino)ethyl]pyridine *Acta Cryst.*, *E62*, o3044–o3045, (2006).
106. Mentés, A.; Fawcett, J.; Kemmitt, R. D. W. 2,6-Bis[1-(phenylimino)ethyl]pyridine *Acta Cryst.*, *E57*, o424-o425, (2001).

107. Rui-Qing Fan, Dong-Sheng Zhu, Ying Mu, Guang-Hua Li, Yu-Lin Yang, Qing Su, Hou-Hua Feng Syntheses, Structures, and Luminescent Properties of [Bis(iminoalkyl)pyridine]cadmium(II) Complexes *Eur. J. Inorg. Chem.*, 4891-4897, (2004).
108. Alyea, E. C.; Merrell, P. H. Tridentate NNN Donor Ligands Derived from 2,6-Diacetylpyridine *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, 4, 535-544, (1974).
109. Small, B. L.; Brookhart, M.; Bennett, A. M. A. Highly Active Iron and Cobalt Catalysts for the Polymerization of Ethylene *J. Am. Chem. Soc.*, 120, 4049-4050, (1998).
110. Britovsek, G. J. P.; Gibson, V. C.; Kimberley, B. S.; Maddox, P. J.; McTavish, S. J.; Solan, G. A.; White, A. J. P.; Williams, D. J. Novel olefin polymerization catalysts based on iron and cobalt *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 7, 849-850, (1998).
111. Rui-Qing Fan, Xiao-Dong Ding, Guang-Peng Zhou, Yu-Lin Yang 2,6-Bis[1-(2-methylphenylimino)ethyl]-pyridine *Acta Cryst., E65*, o1480, (2009).
112. Ionkin, A. S.; Marshall, W. J.; Adelman, D. J.; Bobik Fones, B.; Fish, B. M.; Schiffhauer, M. F.; Soper, P. D.; Waterland, R. L.; Spence, R. E.; Tuyu Xie High-temperature catalysts for the production of α -olefins based on iron(II) and iron(III) tridentate bis(imino)pyridine complexes modified by nitrilo group *J. Pol. Sci. Pol. Chem.*, 46, 585-611, (2008).
113. Bailey, N. A.; Rodriguez de Barbarin, C. O.; Fenton, D. E.; Yuh-Shan Ho; Humber, G. J. The synthesis and crystal structure of a cerium(III) complex of 2,6-bis [2-formylphenoxy]methylpyridine *Inorg. Chim. Acta*, 232, 227-230, (1995).
114. Adams, H.; Fenton, D. E.; Yuh-Shan Ho, Najera, B. A.; Rodriguez de Barbarin, C. O. The X-Ray Crystal Structures of Two Derivatives of 2,6-Bis{[2-(dimethoxymethyl)phenoxy]methyl}pyridine *J. Chem. Res. (S)*, (6), 188-189, (1997).
115. Lodeiro, C.; Lima, J. C.; Parola, A. J.; Seixas de Melo, J. S.; Capelo, J. L.; Covelo, B.; Tamayo, A.; Pedras, B. Intramolecular excimer formation and sensing behavior of new fluorimetric probes and their interactions with metal cations and barbituric acids *Sensor Actuat. B-Chem.*, 115, 276-286, (2006).
116. Wenzel, M.; Gloe, K.; Gloe, K.; Bernhard, G.; Clegg, J. K.; Xue-Kui Ji; Lindoy, L. F. A new 34-membered N6O4-donor macrocycle: synthetic, X-ray and solvent extraction studies *New J. Chem.*, 32, 132-137, (2008).

117. Bértolo, E.; Bastida, R.; Fenton, D. E.; Lodeiro, C.; Macías, A.; Rodríguez, A. Lanthanide(III) perchlorate complexes of two 24 membered N O -donor 3 4 macrocycles *J. Alloy Compd.*, 323–324, 155–158, (2001).
118. Lodeiro, C.; Bastida, R.; de Blas, A.; Fenton, D. E.; Macías, A.; Rodríguez, A.; Rodríguez-Blas, T. Complexes of lead(II) and lanthanide(III) ions with two novel 26-membered-imine and -amine macrocycles derived from 2,6-bis(2-formylphenoxyethyl) pyridine *Inorg. Chim. Acta*, 267, 55-62, (1998).
119. Lodeiro, C.; Bértolo, E.; Capelo, J. L.; Bastida, R. Synthesis and Spectroscopic Characterization of Dinuclear Calcium Complexes with Oxa-Aza Macrocylic Ligands *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 630, 914-920, (2004).
120. Lodeiro, C.; Bastida, R.; Bertolo, E.; Macías, A.; Rodríguez, A. Coordination chemistry of copper(II) with oxaza macrocyclic ligands. Crystal structure of a dinuclear tetramer copper(II) complex *Polyhedron*, 22, 1701-1710, (2003).
121. Lodeiro, C.; Bastida, R.; Bertolo, E.; Macías, A.; Rodríguez, A. Metal complexes with four macrocyclic ligands derived from 2,6- bis(2-formylphenoxyethyl)pyridine and 1,7-bis(2-formylphenyl)-1,4,7-trioxaheptane *Inorg. Chim. Acta*, 343, 133-140, (2003).
122. Lodeiro, C.; Capelo, J. L.; Bértolo, E.; Bastida, R. Manganese(II), Cobalt(II), and Nickel(II) Perchlorate Complexes Containing N,O Donor Macrocylic Ligands *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 630, 1110-1115, (2004).
123. Smith, P. H.; Barr, M. E.; Brainard, J. R.; Ford, D. K.; Freiser, H.; Muralidharan, S.; Reilly, S. D.; Ryan, R. R.; Silks, L. A.; Wei-hua Yut Synthesis and Characterization of Two Nitrogen-Donor Cryptands *J. Org. Chem.*, 58, 7939-7941, (1993).
124. Hunter, J.; Nelson, J.; Harding, C.; McCann, M.; McKee, V. Complexes of a New Mononucleating Cage Ligand; Livelier than Sepulchrates *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1148 – 1151, (1990).
125. Dietrich, B.; Lehn, J.-M.; Guilhem, J.; Pascard, C. Anion receptor molecules: Synthesis of an octaaza-cryptand and structure of its fluoride cryptate *Tetrahedron Lett.*, 30, 4125, (1989).
126. Alpha, B.; Lehn, J.-M.; Mathis, G. Energy Transfer Luminescence of Europium(III) and Terbium(III) Cryptates of Macrobicyclic Polypyridine Ligands *Angew. Chem., Znt. Ed. Engl.*, 26, 266-267, (1987).
127. Jazwinski, J.; Lehn, J.-M.; Lilienbaum, D.; Ziessel, R.; Guilhem, J.; Pascard, C. Polyaza macrobicyclic cryptands: synthesis, crystal structures of a

- cyclophane type macrobicyclic cryptand and of its dinuclear copper(I) cryptate, and anion binding features *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **22**, 1691-1694, (1987).
128. Mason, S. L. Advances in Anion Coordination Chemistry: Synthesis of a Series of Polyamine Anion Receptors and their Spectral and Structural Characterization *PhD Thesis Kansas University* (2000).
129. Brooker, S.; Ewing, J. D.; Nelson, J. A conformationally adaptable host capable of encapsulating single cations or homo and hetero dinuclear assemblies *Inorg. Chim. Acta*, **317**, 53–58, (2001).
130. Rangunathan, K. G.; Bharadwaj, P. K. Synthesis and characterisation of an octaazamacrobicyclic ligand using alkali-metal ions as templates; characterisation of a dicopper complex as the perchlorate salt *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **10**, 1653-1656, (1992)
131. Zhen Ma; Rudong Yang; Lan Yan New Cryptands Synthesized by [2+3] Condensation and Reduction with or without Templates *J. Chem. Research (S)*, 712-713, (1999).
132. Kumar, M.; Sharma, V.; Nagendra Babu, J. Synthesis of New Cryptands Containing 3,5-Disubstituted-1-Methyl or 1-Hexadecyl-Pyrazole by [3+2] Condensation and Reduction *J. Incl. Phenom. Macro.*, **42**, 247–250, (2002).
133. Adams, H.; Bailey, N. A.; Carlisle, W. D.; Fenton, D. E.; Rossi, G. Metal complexes of molecular clefts. The synthesis and X-ray crystal structures of a mononuclear barium and four binuclear silver(I) complexes of bibrachial tetraimine Schiff-base macrocycles *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1271–1283, (1990).
134. Adams, H.; Bailey, N. A.; Fenton, D. E.; Kitchen, S. J.; Nájera, B. A. The interaction of Cu(II) and Ni(II) with a pyridinylderived N₅-macrocycle *Anales de Química*, **93**, 3-6, (1997).
135. Elizondo, P.; Martínez, B. N.; Rodríguez de Barbarín, C.; Blanco, L. M. Modificación de superficie active de electrodos con complejo de base de Schiff *Ingenierías*, **IX**, 32 (2006).
136. Wolsey, W. C. Perchlorate salts, their uses and alternatives *J. Chem. Ed.*, **50**, 335-337, (1973).
137. Ansell, C. W. G.; McPartlin, M.; Tasker, P. A.; Thambythurai, A. Synthesis of two dibenzo-3, 2, 3-tetramines and their Ni(II), Zn(II) and Cd(II) complexes. The X-ray structure of diiodo-[2, 3:10, 11-dibenzo-1, 5, 8, 12-tetraazadodecane]cadmium(II) *Polyhedron*, **2**, 83-85, (1983).

138. Vigato, P. A.; Tamburini, S. The challenge of cyclic and acyclic schiff bases and related derivatives *Coord. Chem. Rev.*, 248 1717–2128, (2004).
139. Vigato, P. A.; Tamburini, S.; Bertolo, L. The development of compartmental macrocyclic Schiff bases and related polyamine derivatives *Coord. Chem. Rev.*, 251, 1311–1492, (2007).
140. Gakiasa, S.; Rix, C.; Fowless, A.; Wills-Johnson, G.; Latham, K.; White, J. A comparison of the intramolecular and intermolecular hydrogen bonding of *N,N'*-ethylenebis(aminobenzylidene) in the solid state with its salen analogue *J. Mol. Struct.*, 737, 69–74, (2005).
141. Subramani, P. Synthesis, Spectroscopic And Electrochemical Studies of Molybdenum(IV), (V) And (VI) Complexes with Schiff Base Ligands *Rasayan J. Chem.*, 2, 1, 243-246, (2009).
142. Nyquist, R. A.; Kayel, R. O. *Infrared Spectra of Inorganic Compounds*, Academic Press, New York, (1971).
143. Rodríguez de Barbarín, C.; Bernès, S.; Nájera, B.; Elizondo, P.; Cerda, P. *N,N'*-Bis(2-aminobenzyl)ethane-1,2-diamine *Acta Cryst.* E63, o549-o550, (2007).
144. Sathyanarayana, D. N. *Vibrational Spectroscopy: Theory and Applications*. New Age International Publishers ISBM 81-224-1517-2 pp 400 (2004).
145. Gatehouse, B. M.; Livinstone, S. E.; Nyholm, R. S. Infrared spectra of some nitrate-co-ordination complexes *J. Chem. Soc.*, 4222-4225, (1957).
146. Gatehouse, B. M.; Livinstone, S. E.; Nyholm, R. S. Infrared spectra of some nitrate and other oxy-anion co-ordination complexes *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 8, 75-78, (1958).
147. Curtis, N. F.; Curtis, Y. M. Some Nitrate-Amine Nickel(II) Compounds with Monodentate and Bidentate Nitrate Ions *Inorg. Chem.*, 4, 804-809, (1965).
148. Carnall, W. T.; Siegel, S.; Ferraro, J. R.; Tani, B.; Geber, E. New series of anhydrous double nitrate salts of the lanthanides. Structural and spectral characterization *Inorg. Chem.*, 12, 560-564, (1973).
149. Tsubomura, T.; Yasaku, K.; Sato, T.; Morita, M. Synthesis and characterization of chiral 18-membered-macrocyclic-lanthanide complexes: circular dichroism and circularly polarized luminescence *Inorg. Chem.*, 31, 447-450, (1992).

150. Cabral, J. de O.; Cabral, M. F.; Drew, M. G. B.; Esho, F. S.; Haas, O.; Nelson, S. M. The X-ray crystal structure of a novel Schiff base macrocycle containing a tricyclic (7 + 12 + 7) inner ring system *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1066-1067, (1982).
151. Cabral, J. de O.; Cabral, M. F.; Drew, M. G. B.; Esho, F. S.; Nelson, S. M. The copper-promoted oxidative dehydrogenation and inner ring rearrangement of a macrocyclic ligand: the X-ray crystal structure of the resultant complex *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1068-1069, (1982).
152. Paolucci, G.; Ossola, F.; Bettinelli, M.; Sessoli, R.; Benetollo, F.; Bombieri, G. Bent Metallocenes Containing Ancillary Ligands in Ring-Bridging Chains. Synthesis, Spectroscopy, and X-ray Crystal Structure of [2,6-Bis(methylenecyclopentadienyl)pyridine]chromium(II) *Organometallics*, 13 (5), 1746-1750, (1994).
153. De Cola, L.; Smailes, D. L.; Vallarino, L. M. Synthesis, characterization, and crystal structure of a hexaaza macrocyclic complex of lutetium(III) *Inorg. Chem.*, 25, 1729, (1986).
154. Harris, C. M.; Patil, H. R. H.; Sinn, E. High- and Low- Spin Complexes with Similar Ligands. Iron(II) Complexes of Terpyridyl and Its Derivatives *Inorg. Chem.*, 8, 101, (1969).
155. Shaabani, A.; Soleimani, E.; Badri, Z. Trifluoroacetic Acid as an Efficient Catalyst for the Synthesis of Quinoline *Synth. Commun.*, 37, 629-635, (2007).
156. C.-S. Jia, Z. Zhang, S.-J. Tu, G.-W. Wang, Rapid and efficient synthesis of poly-substituted quinolines assisted by *p*-toluene sulphonic acid under solvent-free conditions: comparative study of microwave irradiation versus conventional heating *Org. Biomol. Chem.*, 4, 104-110, (2006).
157. J. Wu, H.-G. Xia, K. Gao, Molecular iodine: a highly efficient catalyst in the synthesis of quinolines via Friedländer annulation *Org. Biomol. Chem.*, 4, 126-129, (2006).
158. Yadav, J. S.; Reddy, B. V. S.; Sreedhar, P.; Rao, R. S.; Nagaiah, K. Silver Phosphotungstate: A Novel and Recyclable Heteropoly Acid for Friedländer Quinoline Synthesis *Synthesis*, 2381-2385, (2004).
159. Varala, R.; Enugala, R.; Adapa, S. R. Efficient and Rapid Friedlander Synthesis of Functionalized Quinolines Catalyzed by Neodymium(III) Nitrate Hexahydrate *Synthesis*, 3825-3830, (2006).
160. Landolt-Börnstein, Physikalisch-chemische Tabellen, Vol. 2, Springer, Berlin, (1951).

161. Nakamoto, K.; Fujuta, J.; Tanaka, S.; Kobayashi, M. Infrared Spectra of Metallic Complexes. IV. Comparison of the Infrared Spectra of Unidentate and Bidentate Metallic Complexes *J. Am. Chem. Soc.*, 79, 4904-4908, (1957).
162. Nakamoto, K. Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds sixth ed. Wiley (2009).
163. García-Raso, A.; Fiol, J. J.; Tasada, A.; Albertí, F. M.; Molins, E.; Basallote, M. G.; Máñez, M. A.; Fernández-Trujillo, M. J.; Sánchez, D. Ag(I) complexes with alkylidene-bis(2-aminopyrimidines) as building units for discrete metallomacrocyclic frames. A structural and solution study *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 3763-3772, (2005).
164. Ristova, M.; Pejov, L.; Žugić, M.; Šoptrajanov, B. Experimental IR, Raman and ab initio molecular orbital study of the 4-methylbenzenesulfonate anion *J. Mol. Struct.*, 482-483, 647-651, (1999).
165. <http://en.wikipedia.org/wiki/Imine> (4 Marzo 2010)
166. Räisänen, M. Schiff Base Complexes and their Assemblies on Surfaces Disertación University of Helsinki (2007).
167. Drew, M. G. B.; Cabral, J. D. O.; Cabral, M. F.; Esho, F. S.; Nelson, S. M. Alkaline earth, lead(II), and cadmium(II) complexes of a nitrogen analogue of [18]annulene; X-ray crystal structure of the lead and cadmium complexes *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 22, 1033-1035, (1979).
168. Meyer, M.; Frémond, L.; Tabard, A.; E. Espinosa, E.; Vollmer, G. Y.; Guillard, R.; Dory, Y. Synthesis, characterization and X-ray crystal structures of cyclam derivatives. Part VI. Proton binding studies of a pyridine-strapped 5,12-dioxocyclam based macrobicyclic *New J. Chem.*, 29, 99-108, (2005).
169. Chen, X.; Femia, F. J.; Babich, J. W.; Zubieta, J. Synthesis and characterization of oxorhenium(V)-'3+1' mixed thiolate [SNS]:[S] and [ONS]:[S] complexes. Crystal and molecular structures of [ReO(η^3 -SCH₂C₅H₃NCH₂S)(η^1 -C₆H₄Br-4-S)], [ReO(η^3 -SCH₂C₅H₃NCH₂O)(η^1 -C₆H₄X-4-S)] (X = Cl, OMe), [ReO(η^3 -SCH₂C₅H₃NCH₂O)(η^1 -C₆H₄OCH₃-4-CH₂S)] and [ReO(η^3 -SCH₂C₅H₃NCH₂S)(η^1 -C₅H₄NH-2-S)][Cl] *Inorg Chim. Acta*, 307 (1-2), 88-96, (2000).
170. Šket, B.; Zupan, M. Polymers as reagents and catalysts. Part 12. Side chain bromination of aromatic molecules with a bromine complex of poly(styrene-co-4-vinylpyridine) *J. Org. Chem.*, 51 (6), 929-931, (1986).

171. Coates, J. Interpretation of Infrared Spectra, A Practical Approach Encyclopedia of Analytical Chemistry John Wiley & Sons pp. 10815–10837, (2000).
172. Yamauchi, O.; Odani, A.; Takami, M. Metal–amino acid chemistry. Weak interactions and related functions of side chain groups *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 3411-3421, (2002).
173. Janiak, C. A critical account on π – π stacking in metal complexes with aromatic nitrogen-containing ligands *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 3885-3896, (2000).
174. Meyer, E. A.; Castellano, R. K.; Diederich, F. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 42, 1210, (2003).
175. Avecilla, F.; Bastida, R.; de Blas, A.; Fenton, D. E.; Macías, A.; Rodríguez, A.; Rodríguez-Blas, T.; García-Grandad, S.; Corzo-Suárez, R. Metal template synthesis of lanthanide cryptates. Crystal structure of a dysprosium cryptate *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 409–413, (1997).
176. Jian-Jun Zhang; Wen Zhang; Qin-Hui Luoa; Yu-Hua Meia Non-template synthesis and electrospray mass spectrometric study of some lanthanide(III) complexes *Polyhedron*, 18, 3637–3642, (1999)
177. Cvjetičanin, N. D.; Mentus, S. Conductivity, viscosity and IR spectra of Li, Na and Mg perchlorate solutions in propylene carbonate/water mixed solvents *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 1, 5157-5161, (1999).
178. Gu, B.; Coates, J. D. Perchlorate: environmental occurrence, interactions and treatment Springer ISBN-13: 978-0-387-31114-2 Ch. 6 (2006).
179. De Cola, L., Smailes, D. L., Vallarino, L. M. Synthesis, characterization, and crystal structure of a hexaaza macrocyclic complex of lutetium(III) *Inorg. Chem.*, 25, 1727-1732, (1986).
180. Sánchez, C.; Salas, J. M.; Quirós, M.; Sánchez, M. P. *trans*-Bis(3-amino-1,2,4-triazolium- κN^1)- dichlorocopper(II) tetrachlorocuprate(II) dihydrate *Acta Cryst.*, E60, m370±m372, (2004).
181. Zhwnming Wanc, Roger D. Willett, Sharon Molnar, Karen J. Brewer Monoclinic Form of [Cu(C₁₀H₂₄N₄)]CuCl₄ *Acta Cryst.*, C52, 581-583, (1996).
182. Studer, M.; Riesen, A.; Kaden, T. A. Metal Complexes with Macrocyclic Ligands Part XXX. Synthesis and structure of halocuprates of

- tetraprotonated 1,4,8,11-tetraazacyclotetradecane and its Cu^{2+} complex *Helv. Chim. Acta*, 72 1253, (1989).
183. G. Amirthaganesan, M. A. Kandhaswamy, V. Srinivasan Synthesis and characterization of dihydroxylammonium tetrachlorocuprate dihydrate crystals *Cryst. Res. Technol.*, 40, 6, 593–597, (2005).
 184. Jun-Sung Cho, Han-Gook Cho Variation in IR and Raman Spectra of CD_3CN upon Solvation of InCl_3 in CD_3CN : Distinctive Blue Shifts, Coordination Number Donor-Acceptor Interaction, and Solvated Species *Bull. Korean Chem. Soc.*, 30, 4, (2009).
 185. Bodizs, G.; Raabe, I.; Scopelliti, R.; Krossing, I.; Helm, L. Synthesis, structures and characterisations of truly homoleptic acetonitrile Ln^{3+} complexes in solid state and in solution *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 5137–5147, (2009).
 186. Yarwood, J. Spectroscopy and Structure of Molecular Complexes (Plenum, London and New York,) p. 141, (1973).
 187. Purcell, K. F.; Drago, R. S. *J. Amer. Chem. Soc.*, 88, 919, (1966).
 188. Mink, J.; Németh, Cs.; Hajba, L.; Zhang, Y.; Kühn, F. E.; Santos, A. M.; Herrmann, W. A. Raman, infrared, far-infrared and theoretical studies of octahedral acetonitrile complexes of Mn(II) and Cu(II). *ICORS 2004* 2, 154–155, (2004).
 189. Avecilla, F. F. Complejos de itrio y lantánidos con macrobiciclos axiales base de Schiff, Ph. D. (1999).
 190. Bünzli, J. C. G.; Wessner, D. Rare earth complexes with neutral macrocyclic ligands *Coord. Chem. Rev.*, 60, 191-253, (1984).
 191. Shannon, R. D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides *Acta Cryst. A* 32, 751-767, (1976).
 192. Yu Shu-Yan; Luo Qin-Hui; Shen Meng-Chang; “Crystal Structure of the First Mixed-Valence Silver(I,III) Cryptate” *Inorg. Chem.*, 33, 1251-1252, (1994).
 193. Valencia, L.; Adams, H.; Bastida, R.; Fenton, D. E.; Macías, A. Synthesis and characterisation of silver, zinc and cadmium compounds with an N_3O_2 Schiff base macrocycle: the crystal and molecular structures of the silver(I) and cadmium(II) complexes *Inorg. Chim. Acta*, 317, 45-52, (2001).

194. Valencia, L.; Bastida, R.; de Blas, A.; Fenton, D. E.; Macias, A.; Rodriguez, A.; Rodriguez-Blas, T.; Castineiras, A. Lanthanide(III) complexes of two oxazadiamine macrocyclic ligands derived from 2,6-diformylpyridine: the crystal structures of a reduced macrocyclic ligand and the corresponding diprotonated macrocycle *Inorg. Chim. Acta*, 282, 42-49, (1998).
195. Valencia, L.; Adams, H.; Bastida, R.; de Blas, A.; Fenton, D. E.; Macias, A.; Rodriguez, A.; Rodriguez-Blas, T. Synthesis and characterisation of cobalt, nickel, zinc and cadmium compounds with a pyridine-derived N₃O₂ macrocycle: Crystal and molecular structures of the macrocyclic ligand and Co(II), Ni(II) and Zn(II) complexes *Inorg. Chim. Acta*, 300–302, 234-242, (2000).
196. Fenton, D. E.; Murphy, B. P.; Leong, A. J.; Lindoy, L. F.; Bashall, A.; McPartlin, M. Studies of metal-ion recognition. The interaction of Co(II), Ni(II), and Cu(II) with new oxygen–nitrogen donor macrocycles; X-ray structures of complexes of Cu(II) and Ni(II) with a 15-membered O₂N₃ derivative *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2543-2553, (1987).
197. Bailey, N.; Fenton, D. E.; Kitchen, S. J.; Lilley, T. H.; Williams, M. G.; Tasker, P. A.; Leong, A. J.; Lindoy, L. P. Metal-ion selectivity by macrocyclic ligands. Part 1. The interaction of Ni(II) and Cu(II) with pyridinyl-derived N₃O₂ macrocycles; the X-ray structures of a free macrocycle, its endomacrocyclic complexes of Ni(II) and Cu(II) and an exomacrocyclic nickel(II) complex *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 627-637, (1991).
198. Bailey, N.; Fenton, D. E.; Kitchen, S. J.; Lilley, T. H.; Williams, M. G.; Tasker, P. A.; Leong, A. J.; Lindoy, L. P. Metal-ion selectivity by macrocyclic ligands. Part 3. The interaction of Mn(II) and Co(II) with pyridinyl-derived N₃O₂ macrocycles; X-ray structures of endomacrocyclic complexes of Mn(II) and Co(II) *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2989, (1991).
199. Adams, H.; Bailey, N.; Bastida, R.; Fenton, D. E.; Ho, Y.-S.; Hempstead, P.D. *J. Chem. Res. (S)*, 190, (1992).
200. Adams, H.; Bailey, N.; Bastida, R.; Fenton, D. E.; Ho, Y.-S.; Hempstead, P.D. *J. Chem. Res. (M)*, 1501, (1992).
201. Silverstein, R. M.; Webster, F. X. *Spectrometric Identification of Organic Compounds*, seventh ed., Wiley and Sons, New York, (2005).
202. Kogan, V. A.; Lukov, V. V.; Popov, L. D.; Tupolova, Yu. P.; Kaimakan, E. B.; Knyazeva, T. V.; Maevskii, O. V. Transition metal complexes based on

- 2,4-dihydroxyisophthalic anhydride and its functionalized derivative *Russ. J. Gen. Chem.*, 78, 10, (2008).
203. Xiao-Liang Tang, Wei Dou, Xiao-Hong Peng, Wei-Sheng Liu, Da-Qi Wang Crystal Structure of $[\text{CeL}(\text{NO}_3)]\cdot\text{CHCl}_3$, $\text{H}_2\text{L} = 1,8\text{-Bis}[2\text{-(2-hydroxyphenylideneimino)phenoxy}]\text{-3,6-dioxaoctane}$ *Anal. Sci.* X, 24, x83-x84, (2008).
204. Garza-Rodríguez, L. A.; Rodríguez de Luna, S. L.; Nájera, B.; Elizondo, P.; Bernès, S. Estudio de Complejamiento de Ligandos Polioxaaza con Metales Lantánidos *Química Hoy, Chemistry Sciences*, 1, 0, 35-40, (2009).
205. Dean, J. A. Lange's Handbook of Chemistry Fifteenth Edition ISBN 0-07-016384-7 (1999).
206. Mei-Xiang Jianga, Yun-Long Feng Yin-Hua Hea, Hong Sua Syntheses, crystal structures, and luminescence properties of lanthanide complexes with 5-carboxy-1-carboxymethyl-2-oxidopyridinium *Inorg.Chim. Acta*, 362 (8), 2856-2860, (2009).
207. Plakatouras, J.; Kavounis, C.; Cardin, C. (Diethyleneglycol dimethyl ether)tris(1,1,1,5,5,5-hexafluoropentane-2,4-dionato)praseodymium(III) *Acta Cryst.*, E59, m838-m840, (2003).
208. Fourcade-Cavillou, F.; Trombe, J.-Ch. Synthesis and crystal structure of $\text{La}(\text{H}_2\text{O})(\text{C}_2\text{O}_4)_2\cdot(\text{CN}_3\text{H}_6)$ and of $[\text{Nd}(\text{H}_2\text{O})]_2(\text{C}_2\text{O}_4)_4\cdot(\text{NH}_4)(\text{CN}_3\text{H}_6)$ *Solid. State Sci.*, 4, 1199–1208, (2002).
209. Cotton A. F.; Wilkinson. G. Advanced Inorganic Chemistry sixth Ed. ISBN 0-471-19957-5 (1999).
210. Blasse, G.; Grabmaier, B. C. *Luminescent Materials*; Springer- Verlag: New York, (1994).
211. Moore, E. G.; Xu, J.; Jocher, Ch. J.; Castro-Rodriguez, I.; Raymond, K. N. Highly Luminescent Lanthanide Complexes of 1-Hydroxy-2-pyridinones *Inorg. Chem.*, 47, 3105-3118, (2008).
212. Fu F., Li D.-S., Zhang C.-Q., Wang J.-J., Wu Y. -P., Du M., Wang J. -W. $\{[\text{Dy}_2(\text{bpdc})_3(\text{H}_2\text{O})_3]\cdot\text{H}_2\text{O}\}_n$ (bpdc = 2,2'-bipyridine-4,4'-dicarboxylate): A highly-thermostable 3D coordination polymer with unusual mixed-connected network topology *Inorg. Chem. Commun.*, 11 (10), 1260-1263, (2008).
213. Feng J., Zhang H. -J., Song S. -Y., Li Z.-F., Sun L. -N., Xing Y., Guo X. -M. Syntheses, crystal structures, visible and near-IR luminescent properties of

ternary lanthanide (Dy^{3+} , Tm^{3+}) complexes containing 4,4,4-trifluoro-1-phenyl-1,3-butanedione and 1,10-phenanthroline *J. Lumin.*, 128 (12), 1957-1964, (2008).

214. Huang Y. -G., Yuan D. -Q., Gong Y. -Q., Jiang F. -L., Hong M. -C. Synthesis, structure and luminescent properties of lanthanide-organic frameworks based on pyridine-2,6-dicarboxylic acid *J. Mol. Struct.*, 872 (2-3), 99-104, (2008).
215. L. Ma, O. R. Evans, B. M. Foxman, W. Lin, Luminescent Lanthanide Coordination Polymers *Inorg. Chem.*, 38, 5837, (1999).
216. Watanabe, M.; Nankawa, T.; Yamada, T.; Kimura, T.; Namiki, K.; Murata, M.; Nishihara, H.; Tachimori, S. Photoluminescent Dinuclear Lanthanide Complexes with Tris(2-pyridyl)carbinol Acting as a New Tetradentate Bridging Ligand *Inorg. Chem.*, 42, 6977, (2003).
217. Mallick, B.; Balke, B.; Felser, C.; Anja-Verena Mudring, Dysprosium Room-Temperature Ionic Liquids with Strong Luminescence and Response to Magnetic Fields *Angew. Chem. Int. Ed.*, 47, 7635–7638, (2008).

APÉNDICE A

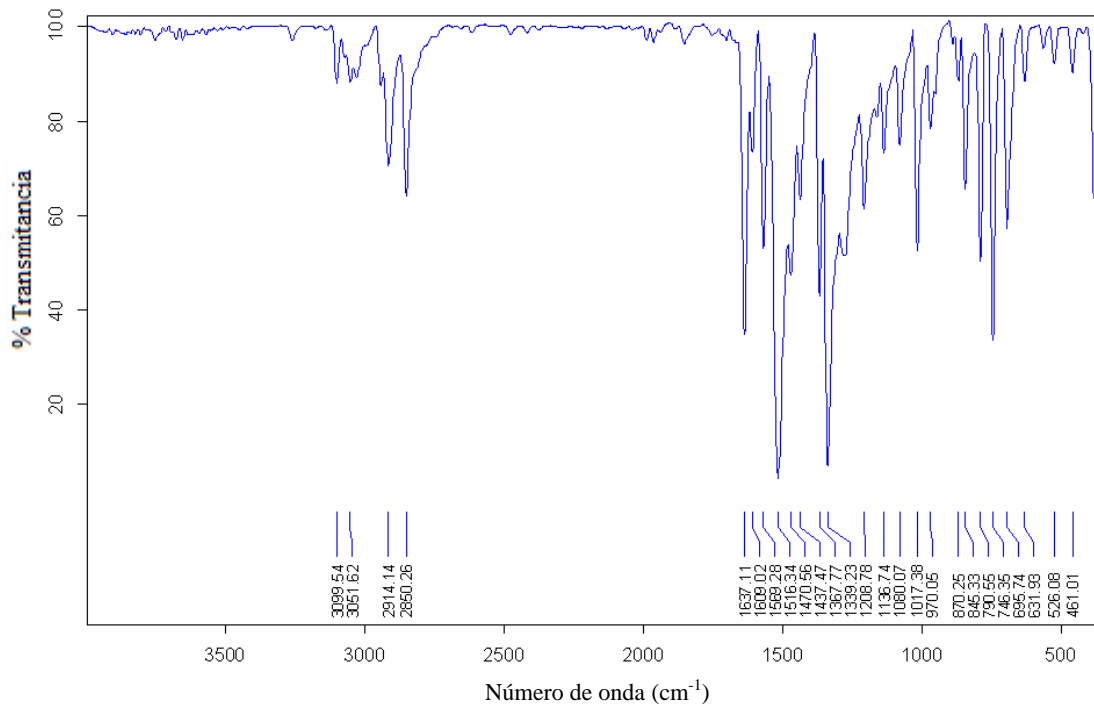


Figura 81. Espectro IR del Intermediario **E¹**.

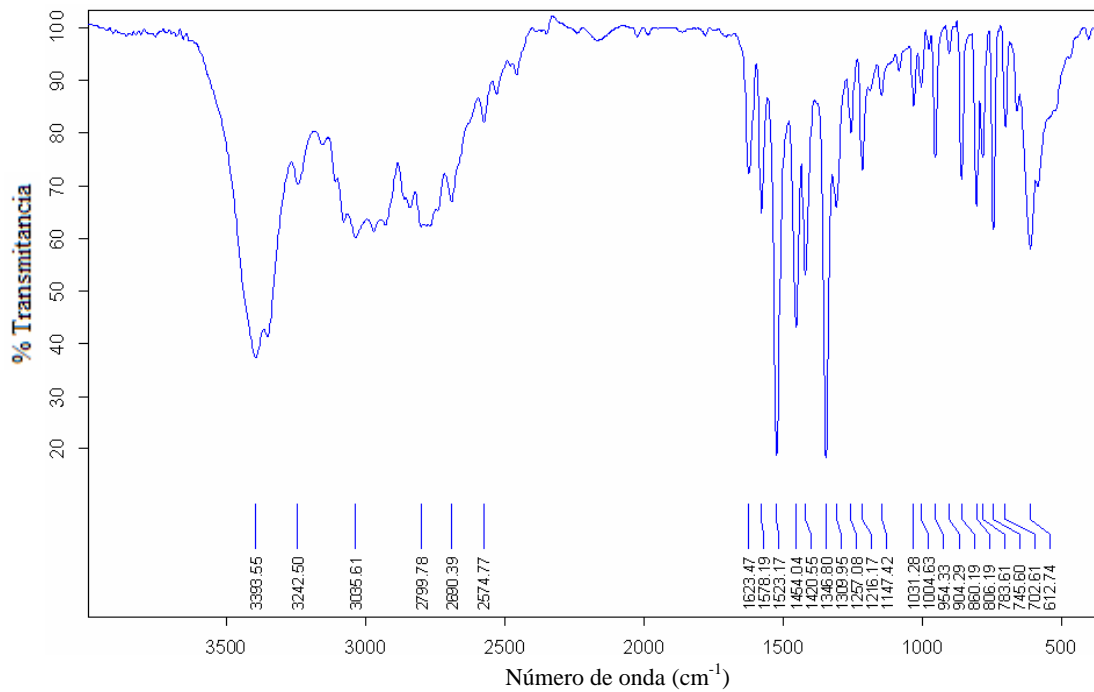


Figura 82. Espectro IR del Intermediario **E²·2HCl**.

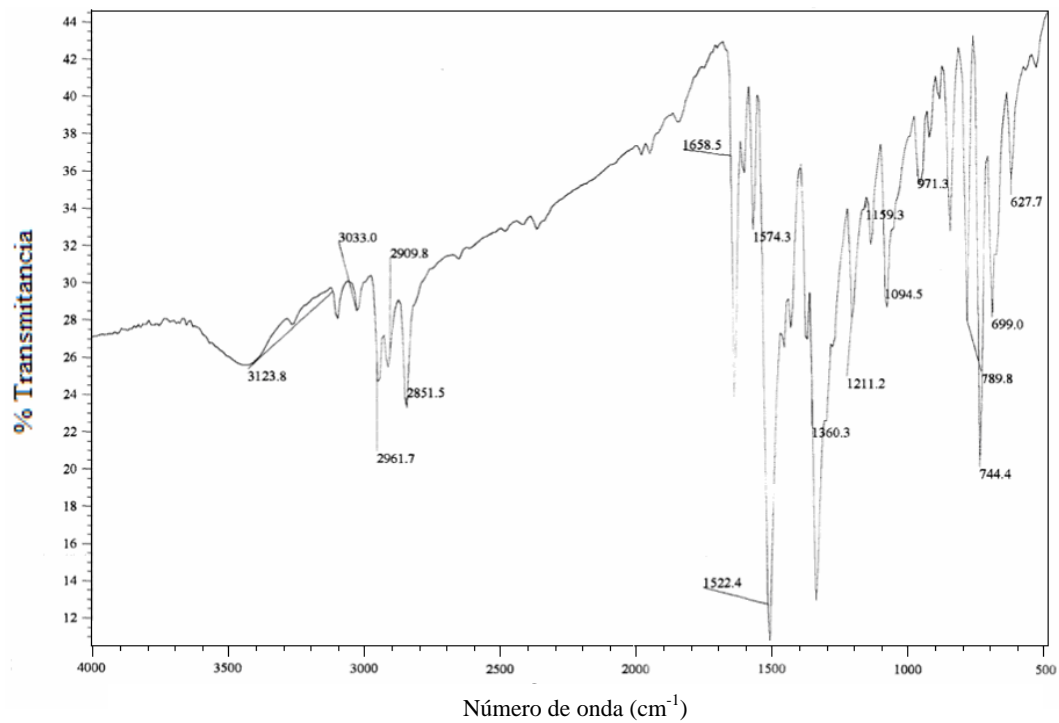


Figura 83. Espectro IR del Intermediario P¹.

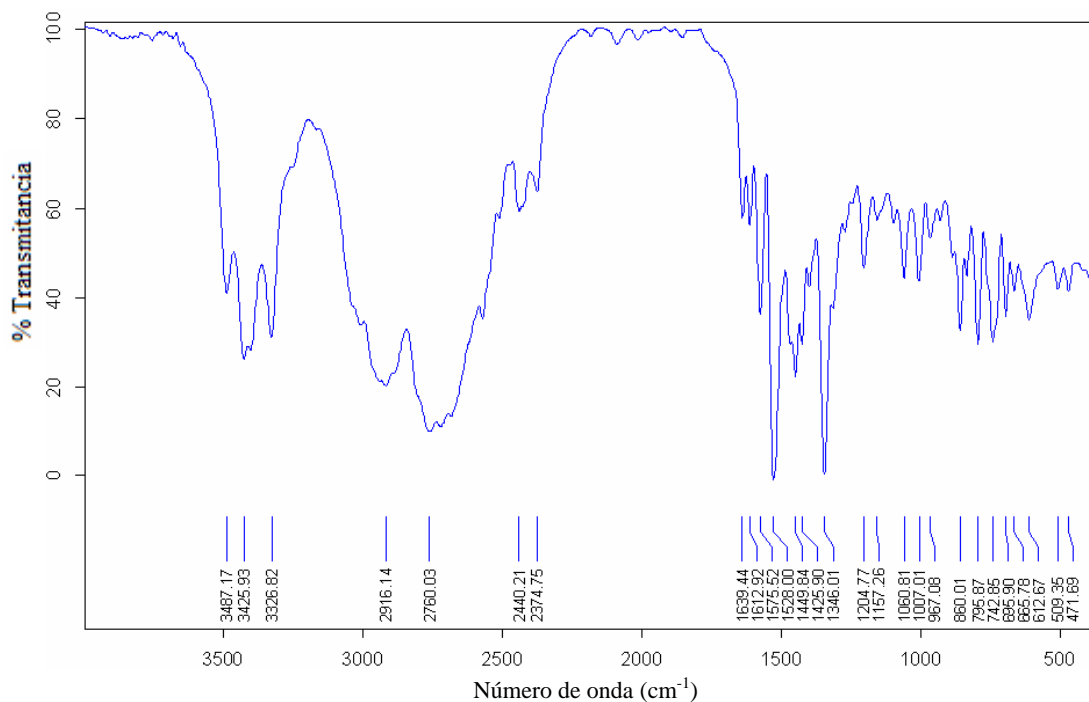


Figura 84. Espectro IR del Intermediario P²·2HCl.

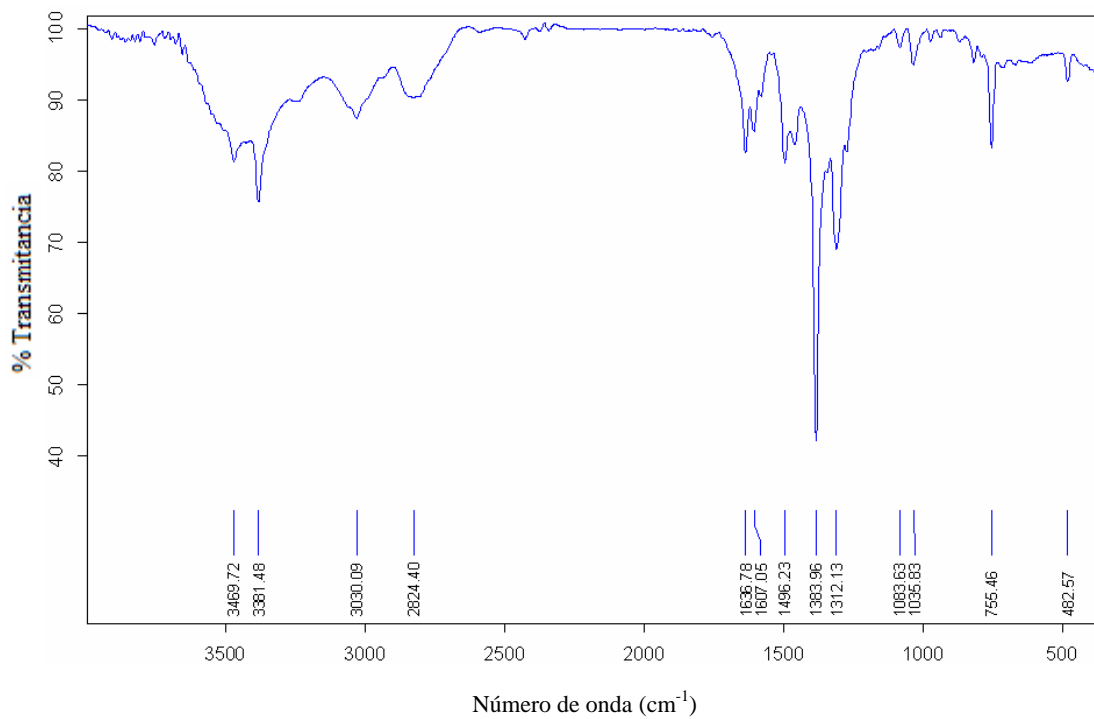


Figura 85. Espectro IR del Complejo $\text{Dy}(\text{L}^1)_2(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_6$.

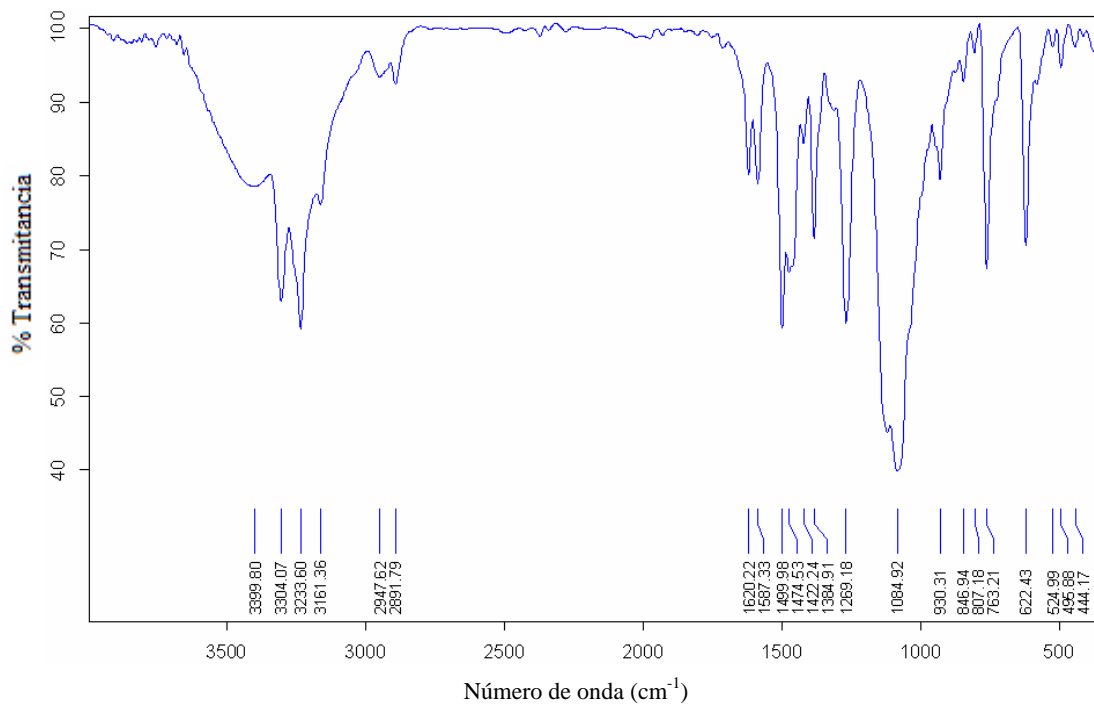


Figura 86. Espectro IR del Complejo $[\text{NiL}^1](\text{NO}_3)(\text{ClO}_4)$.

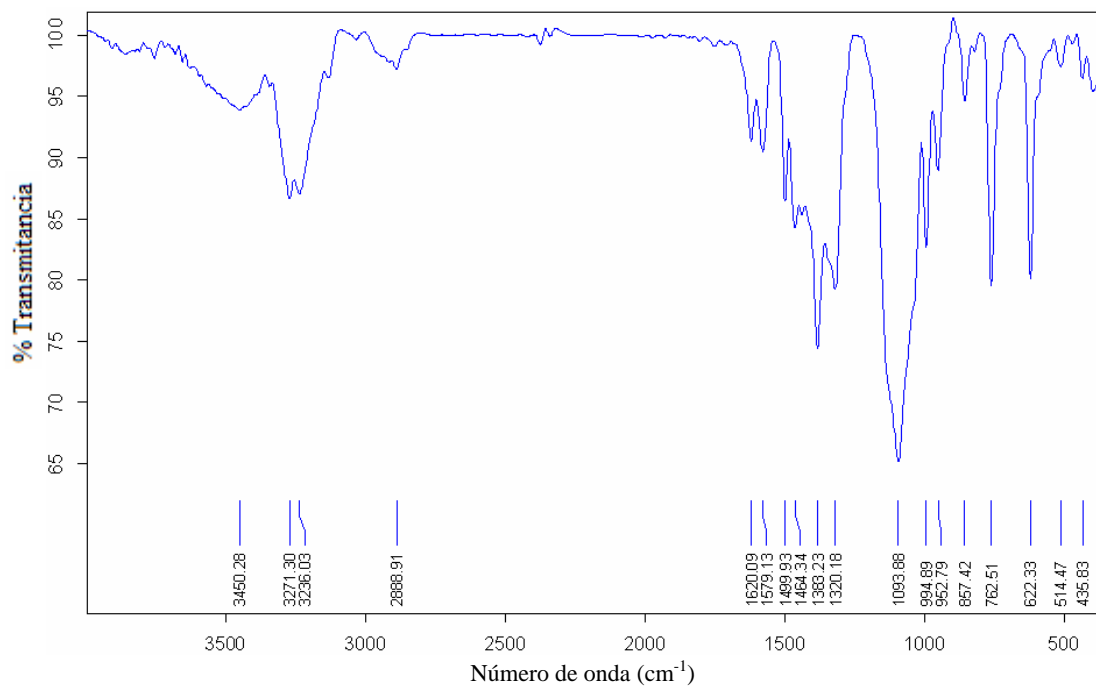


Figura 87. Espectro IR del Complejo $[\text{CuL}^1](\text{NO}_3)(\text{ClO}_4)$.

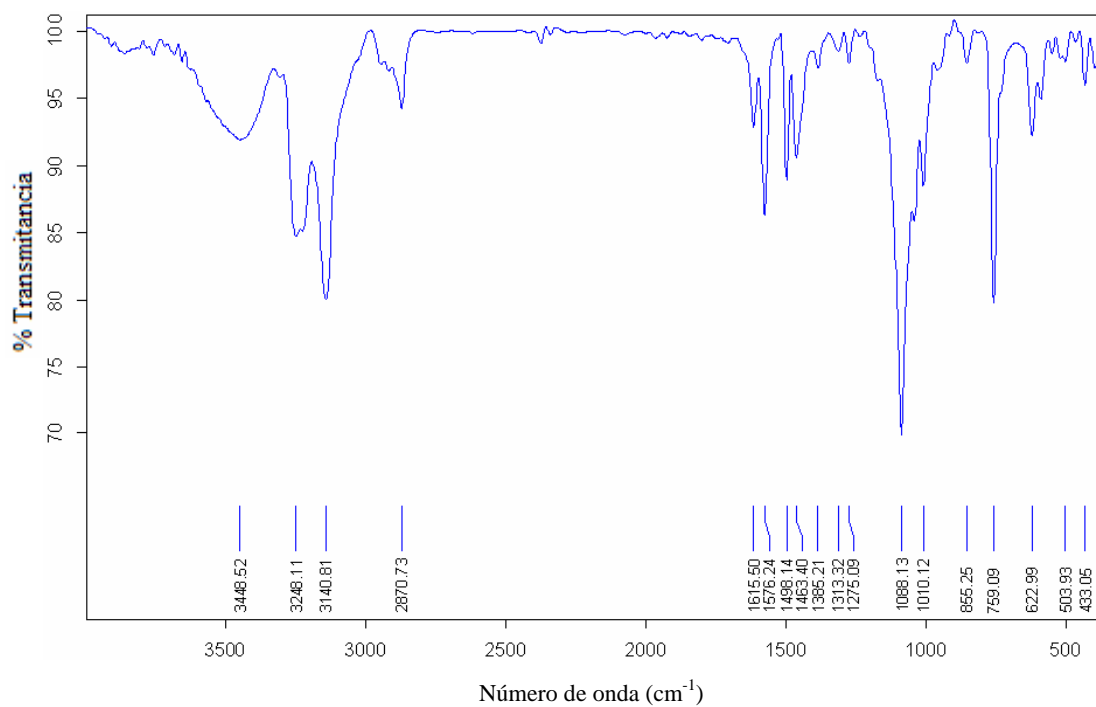


Figura 88. Espectro IR del Complejo $[\text{CuL}^1][\text{CuCl}_4]$.

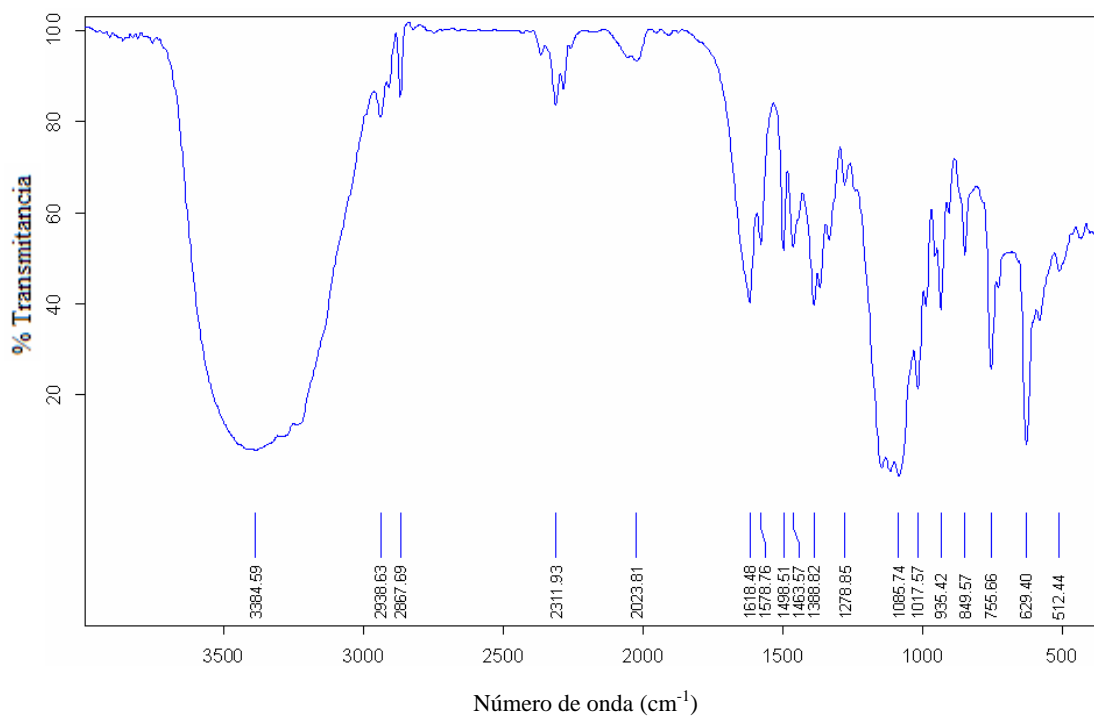


Figura 89. Espectro IR del Complejo $[\text{NiL}^1(\text{MeCN})_2](\text{ClO}_4)_2$.

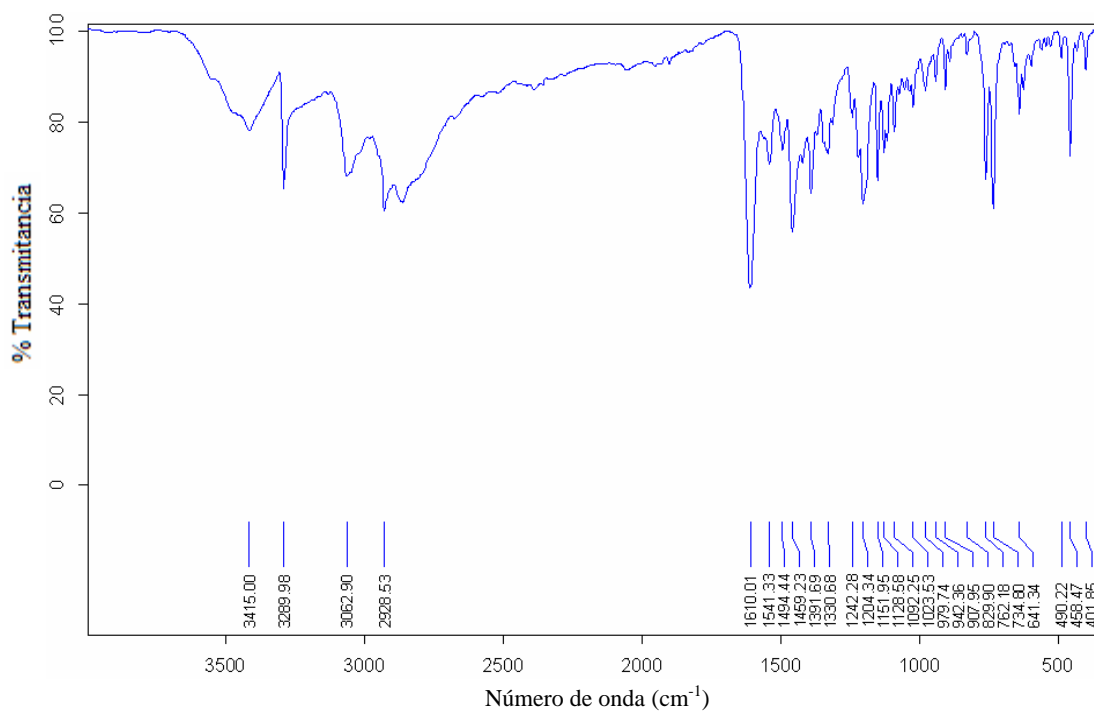


Figura 90. Espectro IR del Complejo $[\text{NiL}^2](\text{Cl})_2(\text{H}_2\text{O})_{1.5}$.

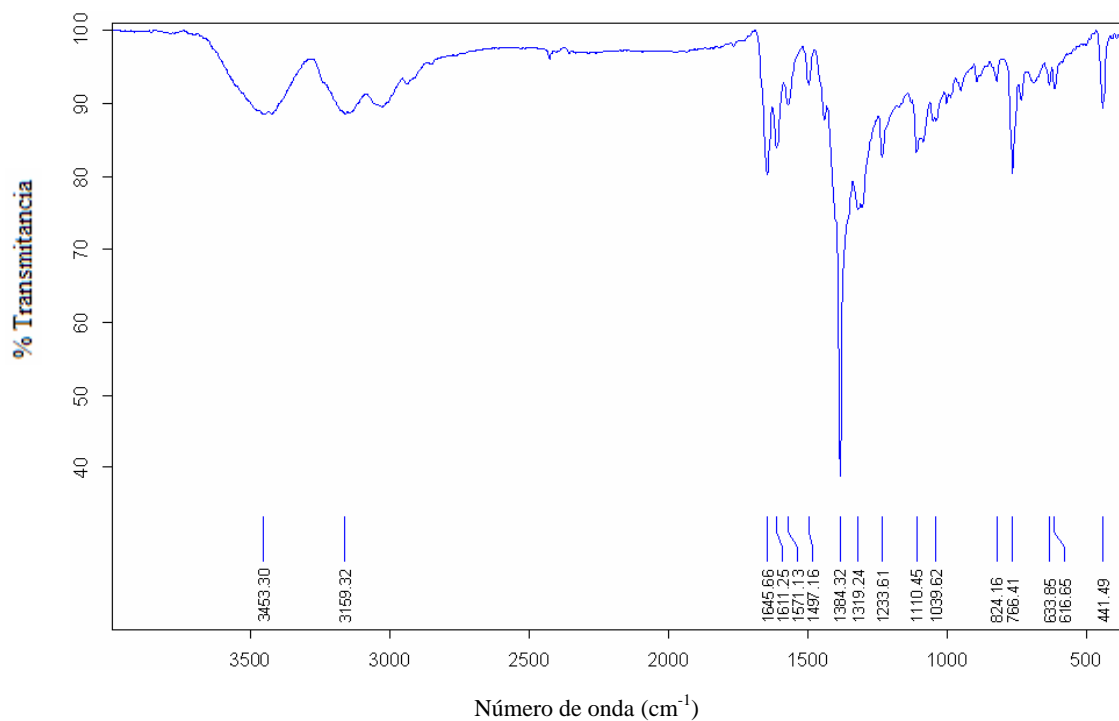


Figura 91. Espectro IR del Complejo $[\text{CuL}^2](\text{NO}_3)_2$.

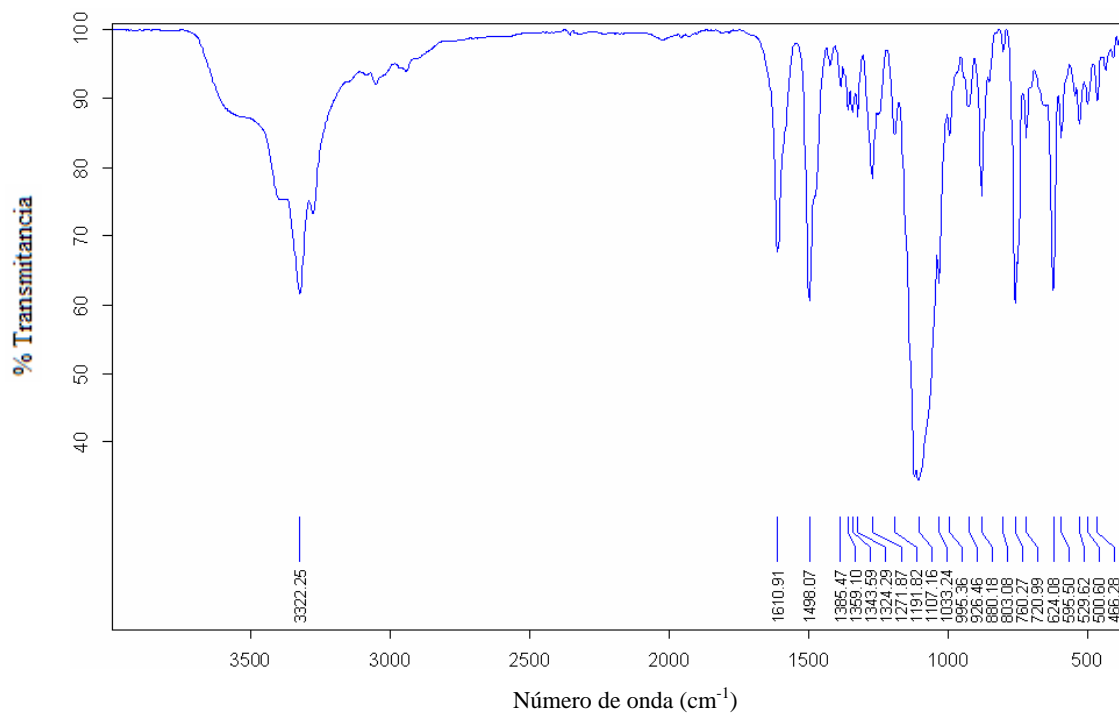


Figura 92. Espectro IR del Complejo $\text{Zn}(\text{L}^2)_2(\text{ClO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2$.

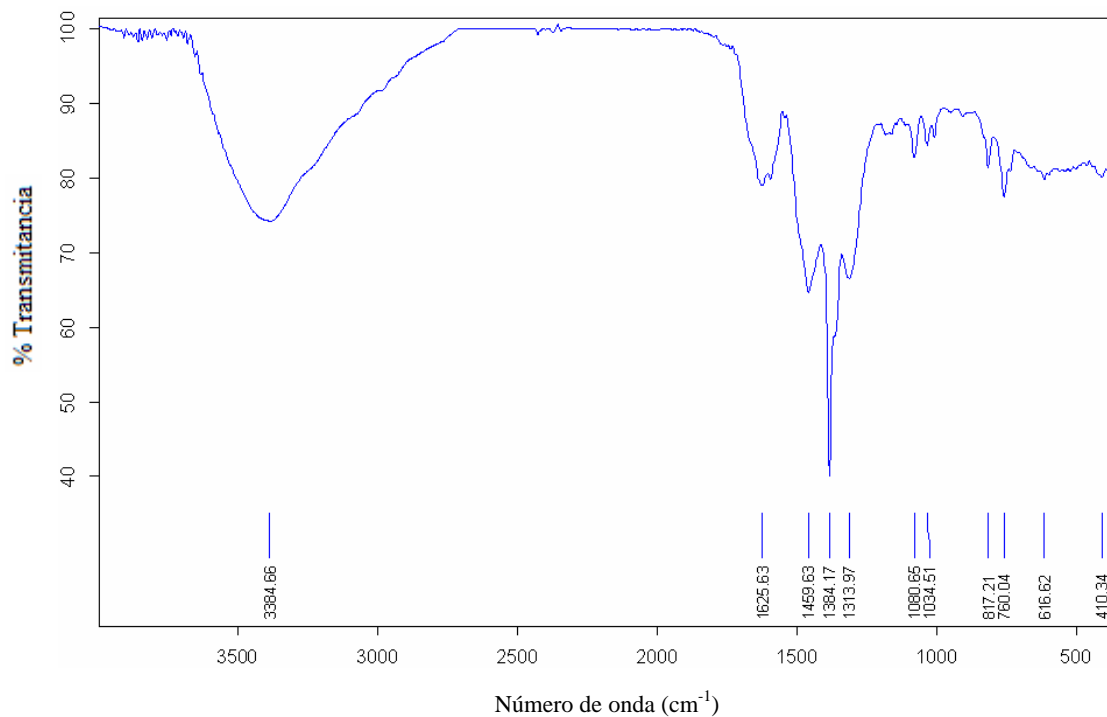


Figura 93. Espectro IR del Complejo $\text{CeL}^3(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_{1.5}$.

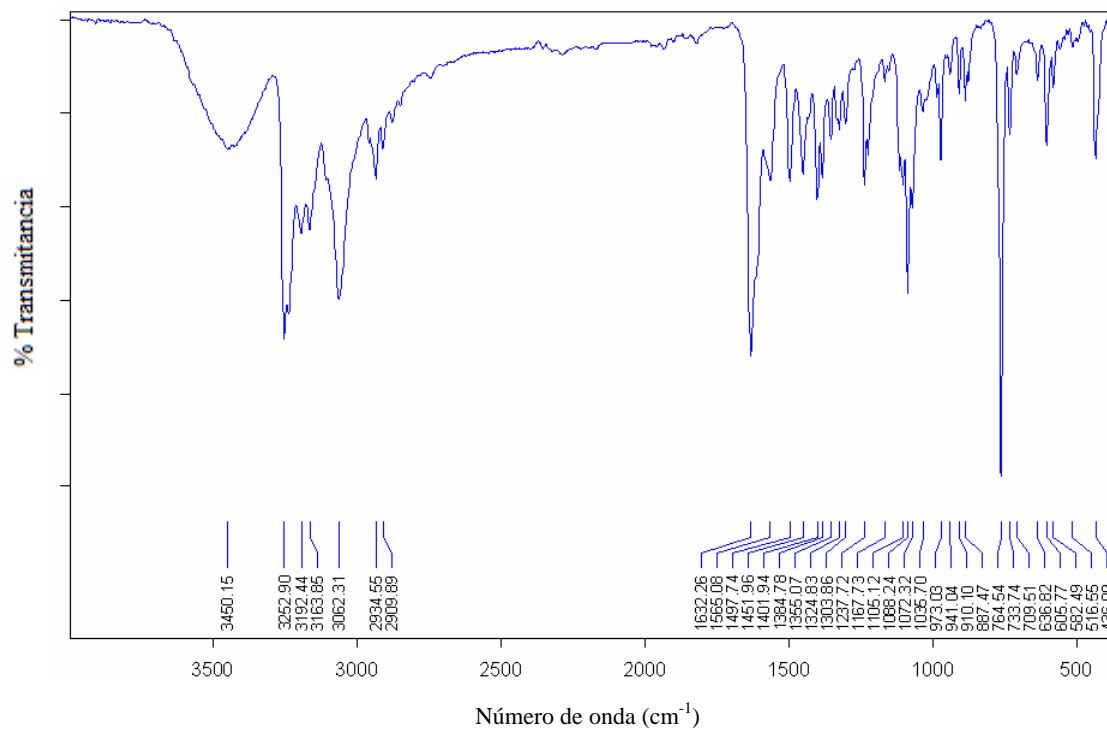


Figura 94. Espectro IR del Complejo $[\text{CuL}^4][\text{CuCl}_4]$.

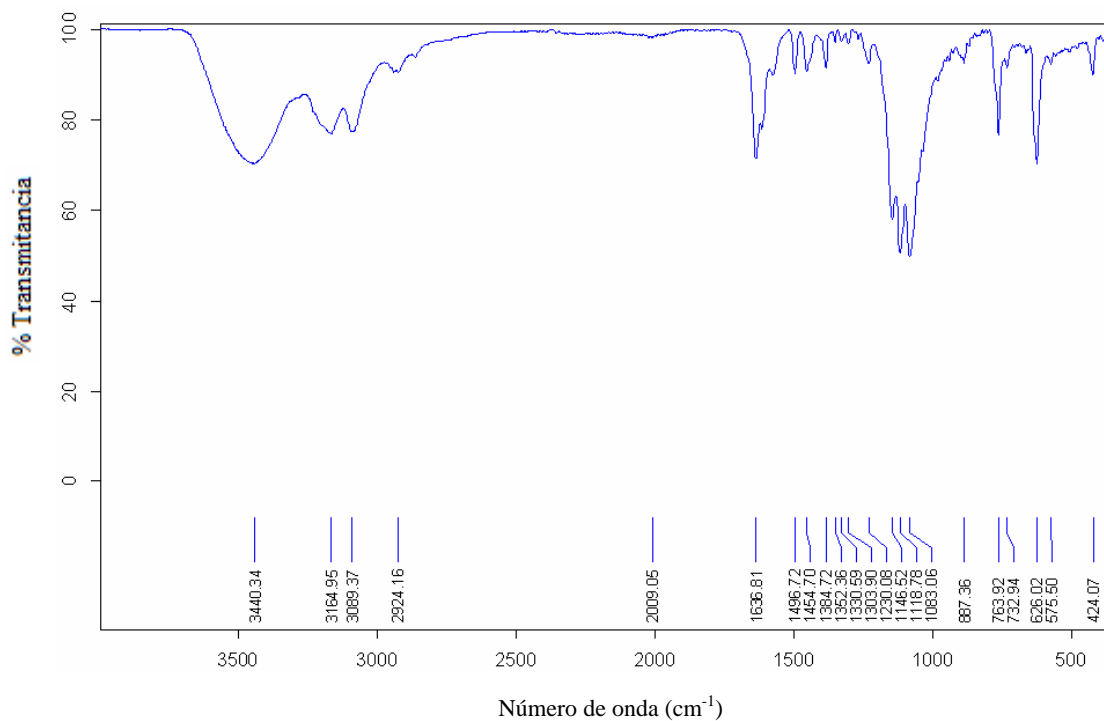


Figura 95. Espectro IR del Complejo $[\text{CuL}^4](\text{ClO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})$.

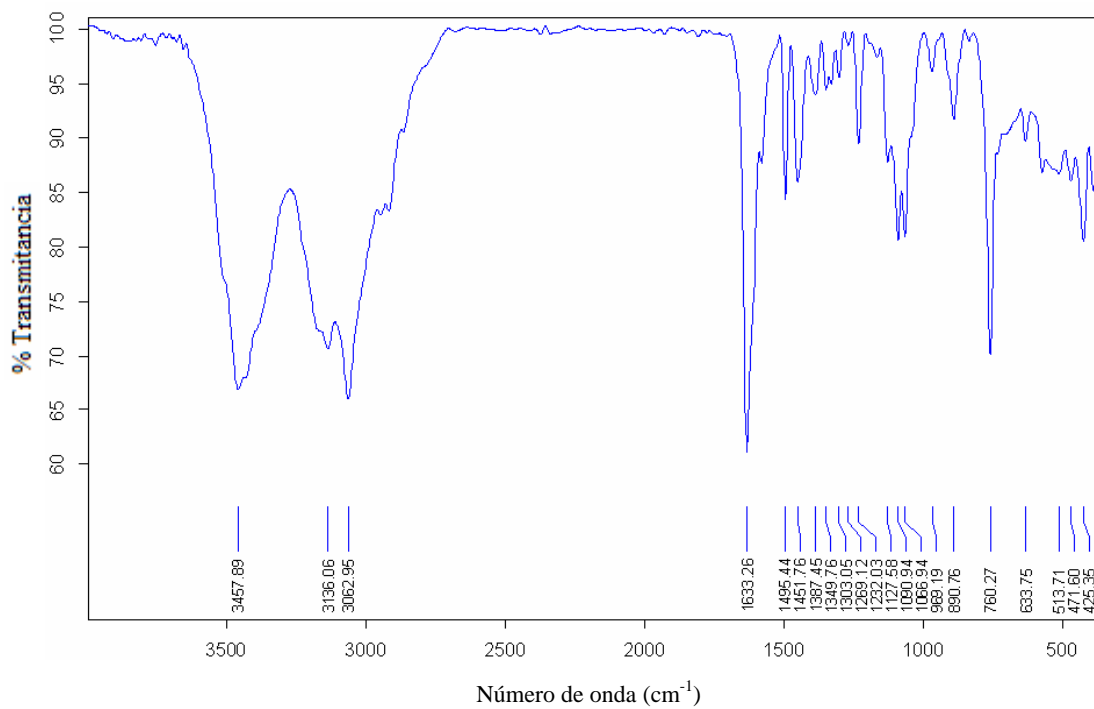


Figura 96. Espectro IR del Complejo $[\text{CuL}^4](\text{Cl})_2(\text{H}_2\text{O})_2$.

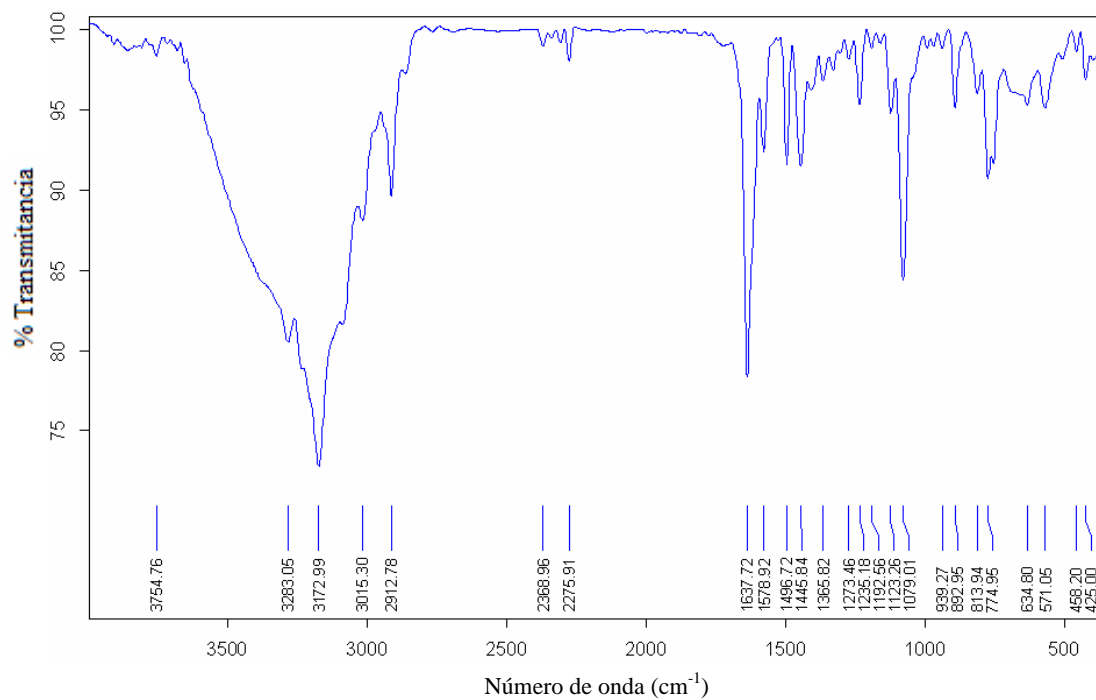


Figura 97. Espectro IR del Complejo $[\text{NiL}^4](\text{Cl})_2(\text{H}_2\text{O})_2$.

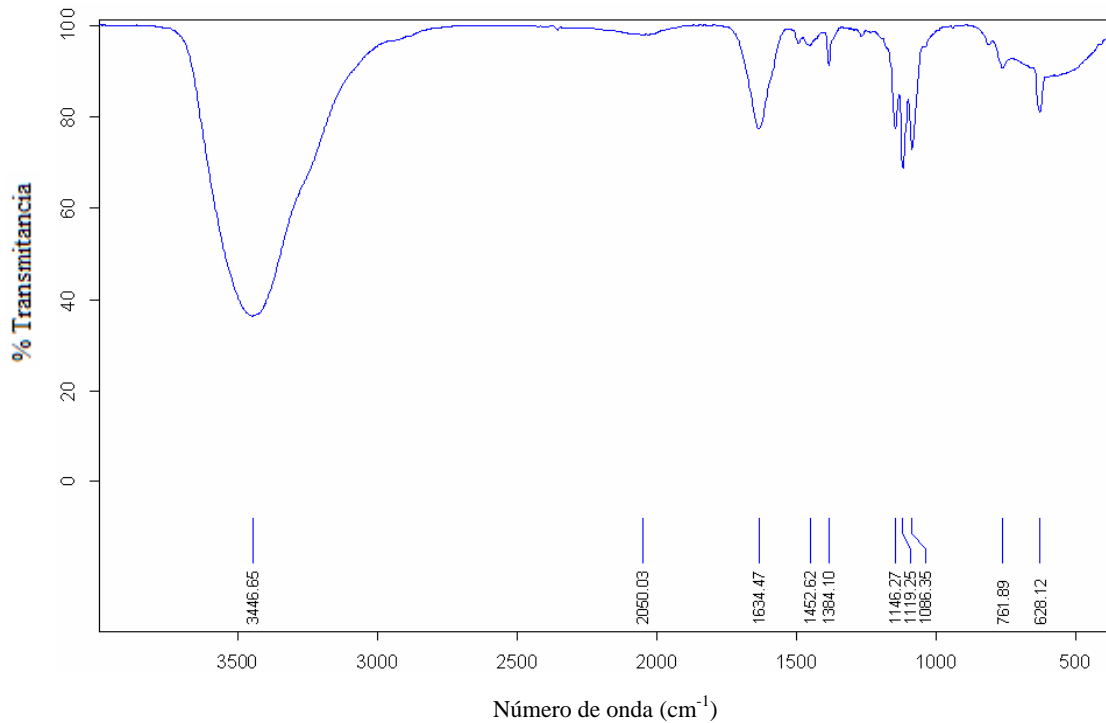


Figura 98. Espectro IR del Complejo $\text{CuL}^5(\text{ClO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2$.

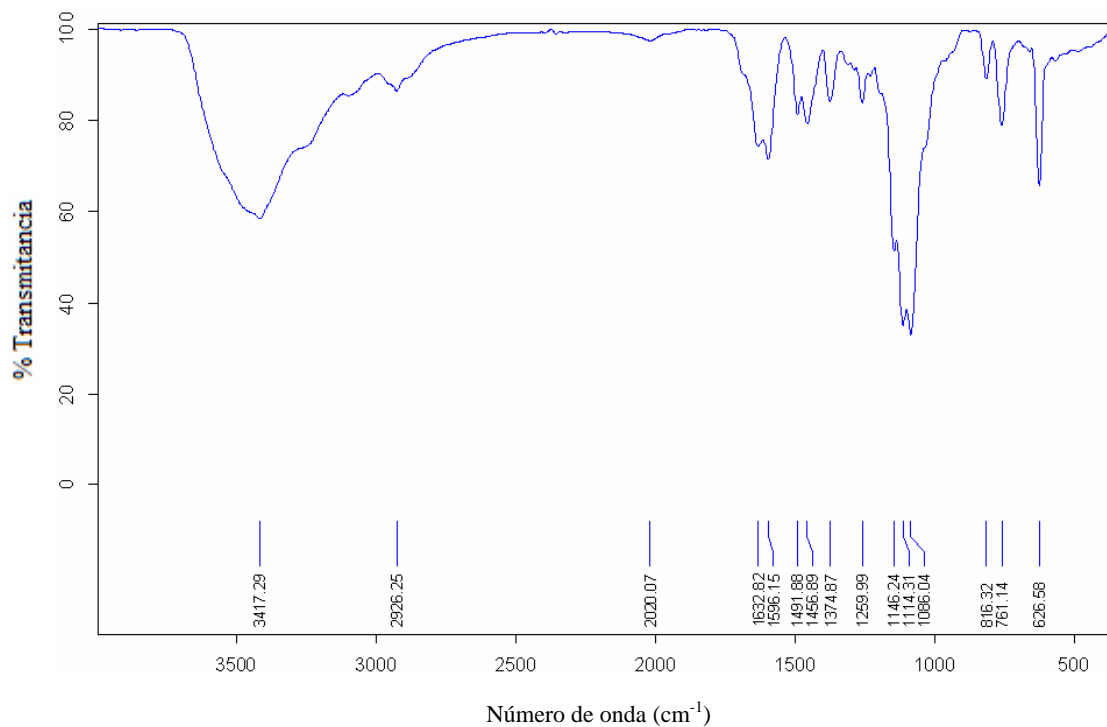


Figura 99. Espectro IR del Complejo $\text{ZnL}^5(\text{ClO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2$.

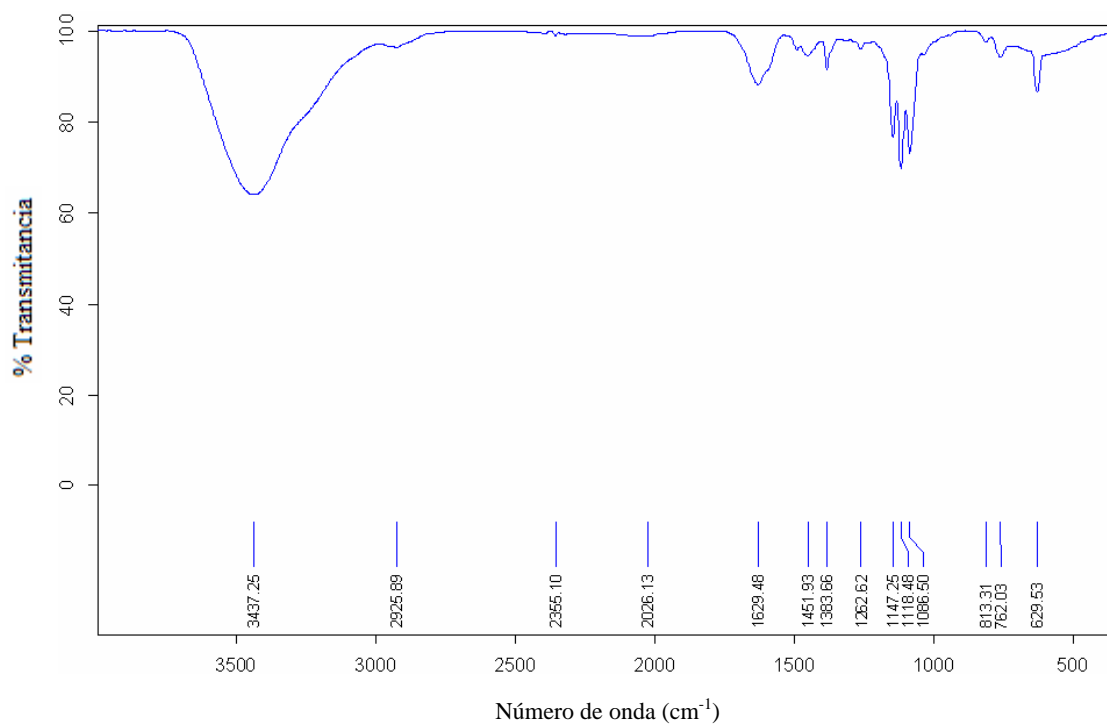


Figura 100. Espectro IR del Complejo $\text{NiL}^5(\text{ClO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_{0.5}$.

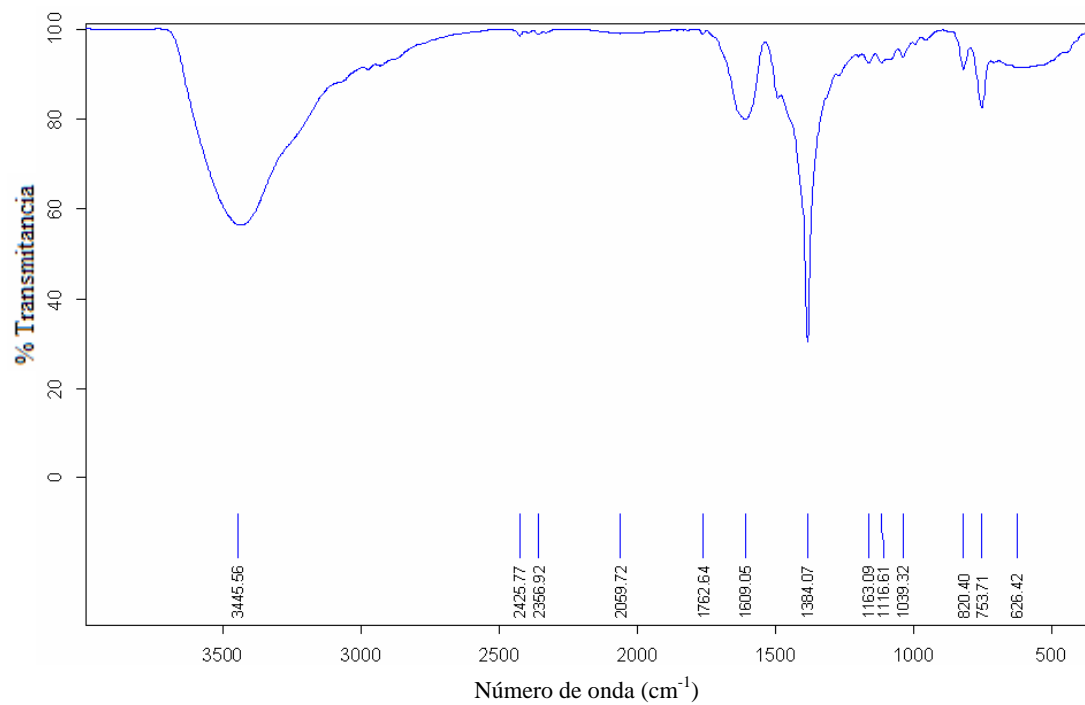


Figura 101. Espectro IR del Complejo $\text{CuL}^6(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})$.

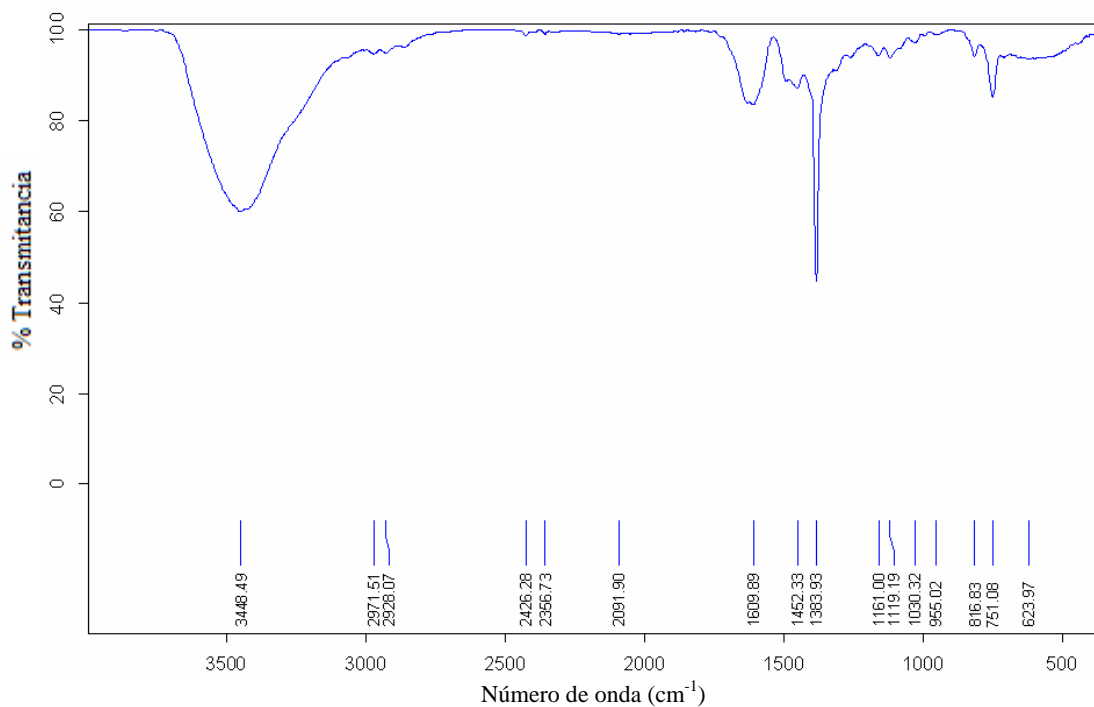


Figura 102. Espectro IR del Complejo $[\text{ZnL}^6(\text{NO}_3)](\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})$.

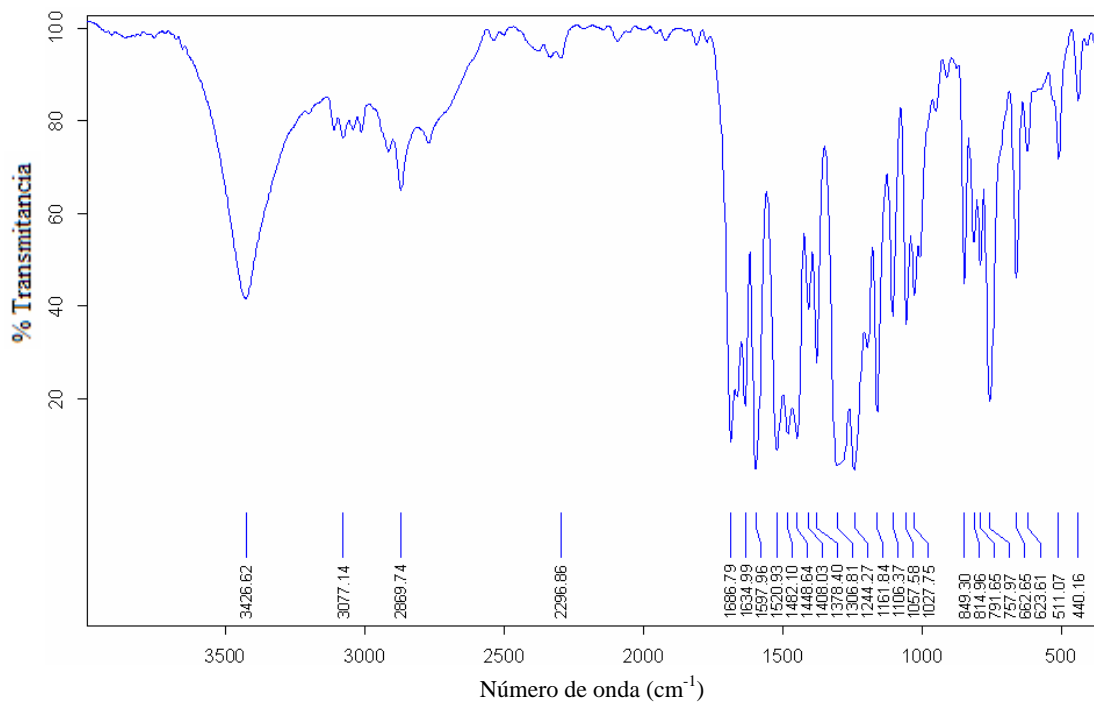


Figura 103. Espectro IR del Complejo $[Y(L^9)_2(NO_3)_3(H_2O)_2]$.

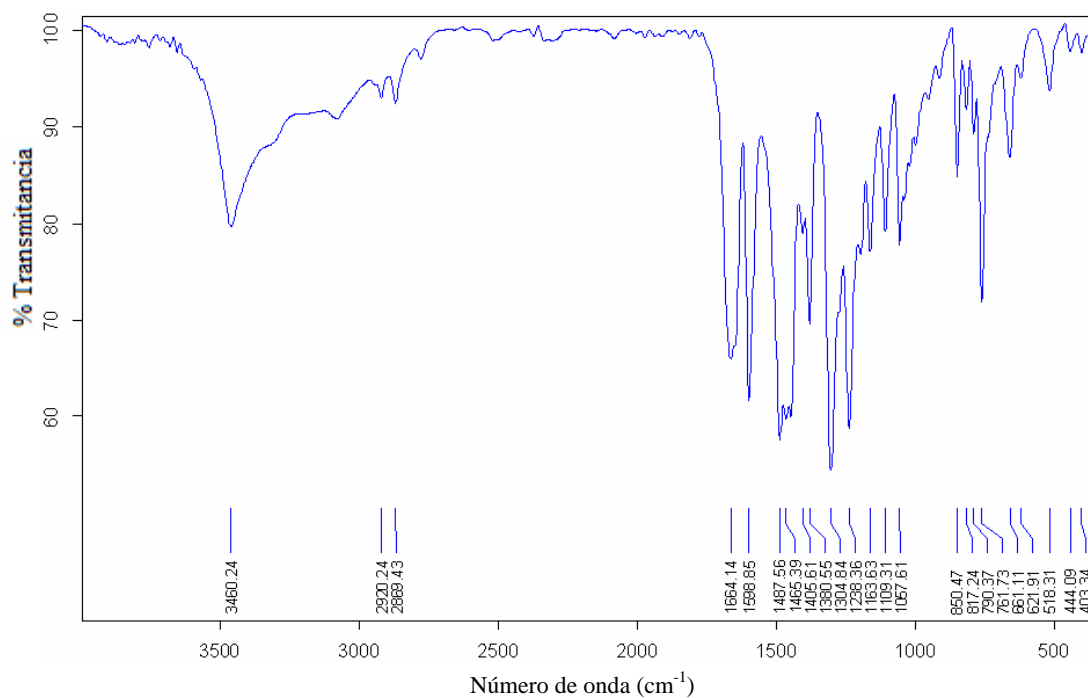


Figura 104. Espectro IR del Complejo $[Sm(L^9)_2(NO_3)_3(H_2O)_2]$.

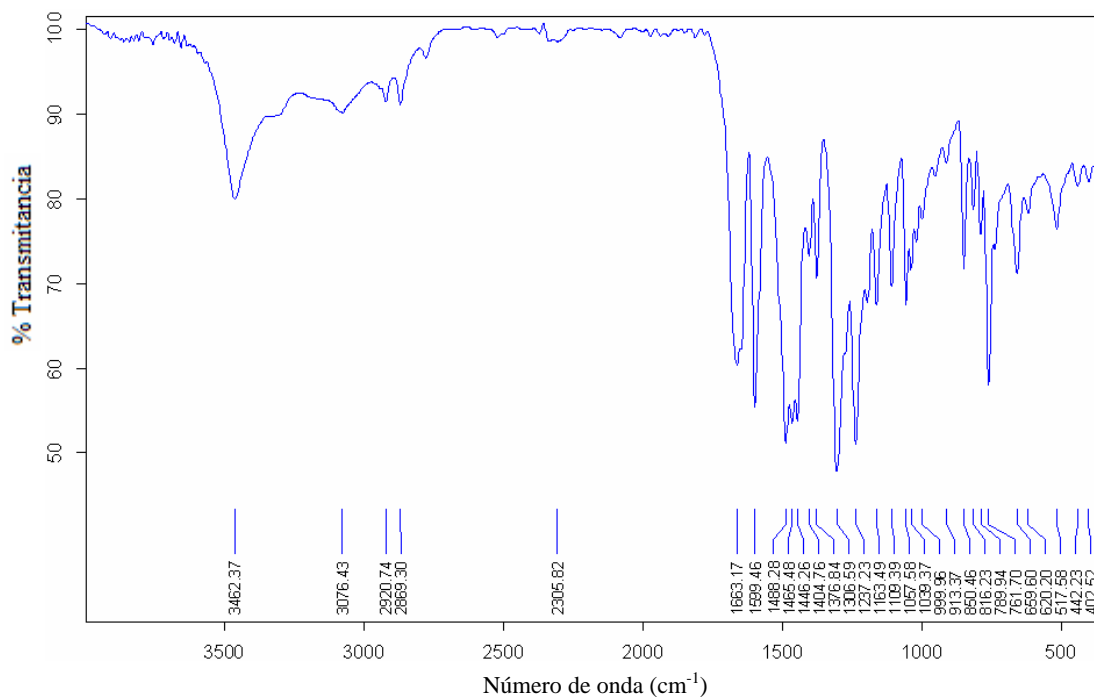


Figura 105. Espectro IR del Complejo $[\text{Eu}(\text{L}^9)_2(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_2]$.

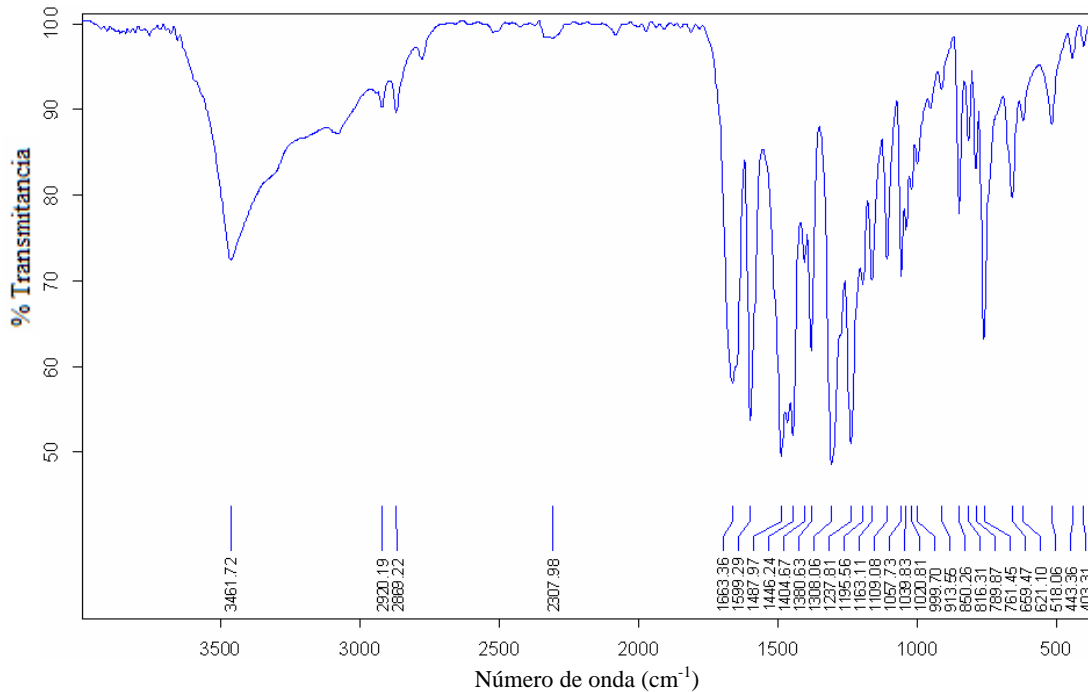


Figura 106. Espectro IR del Complejo $[\text{Gd}(\text{L}^9)_2(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_2]$.

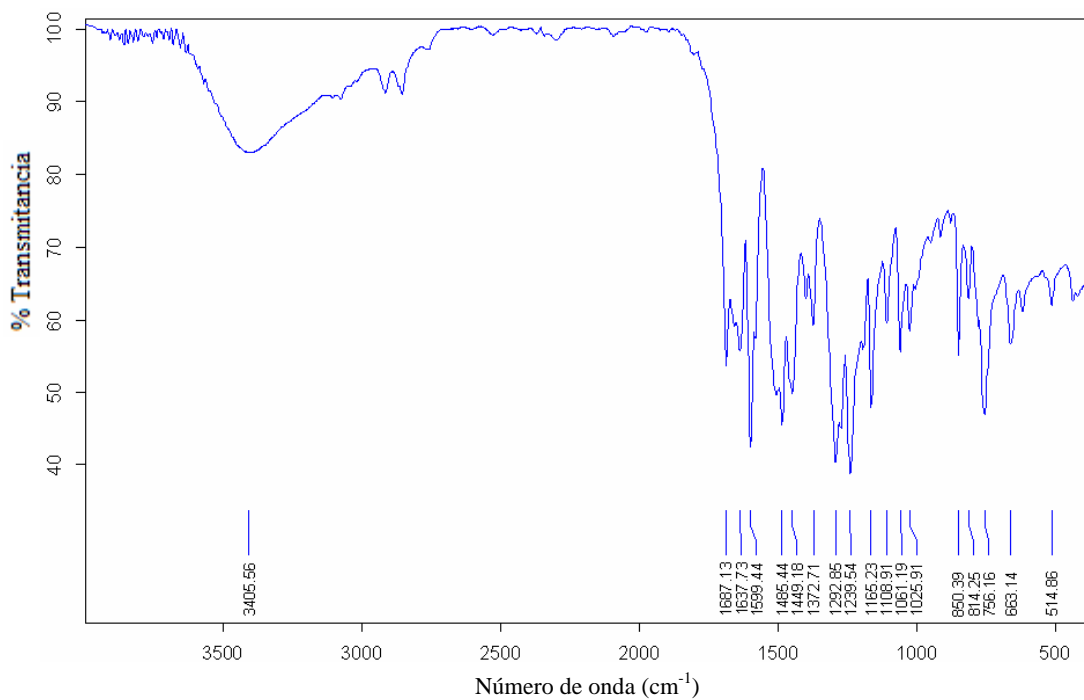


Figura 107. Espectro IR del Complejo $[\text{Tb}(\text{L}^9)_2(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_2]$.

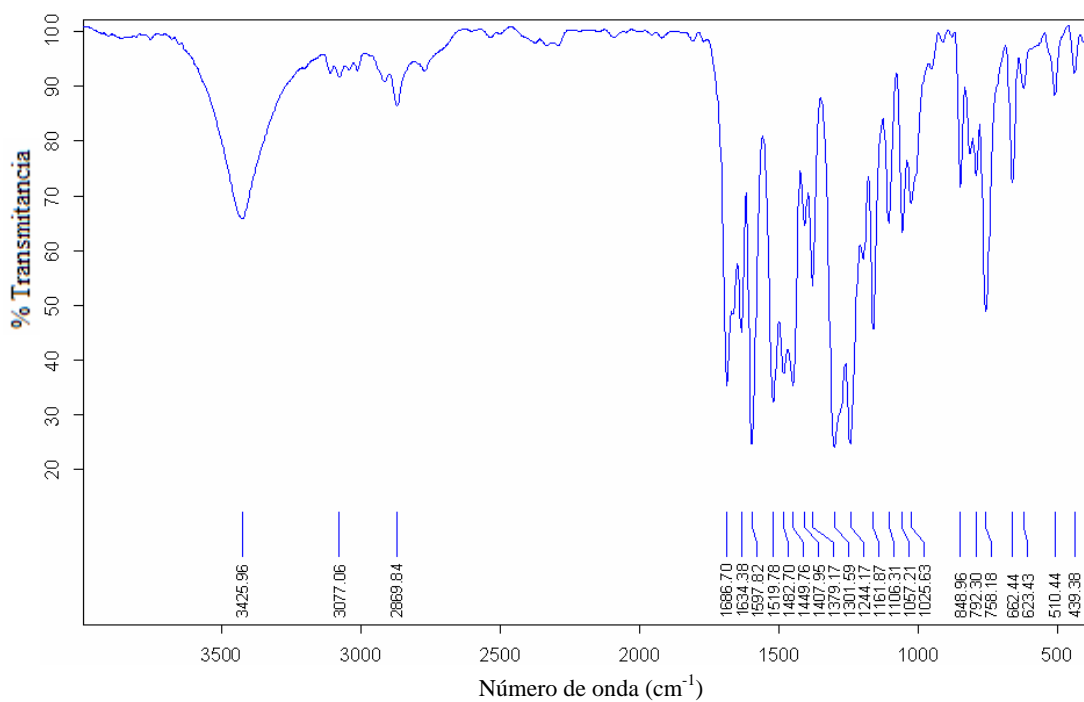


Figura 108. Espectro IR del Complejo $[\text{Dy}(\text{L}^9)_2(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_2]$.

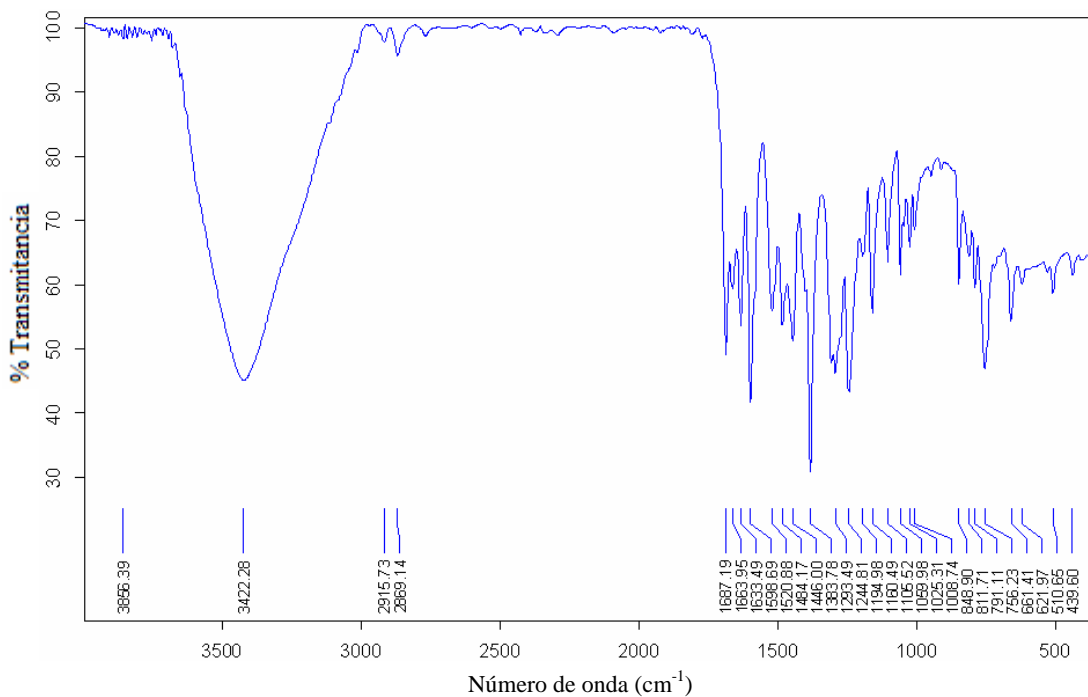


Figura 109. Espectro IR del Complejo $[\text{Er}(\text{L}^9)_2(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_2]$.

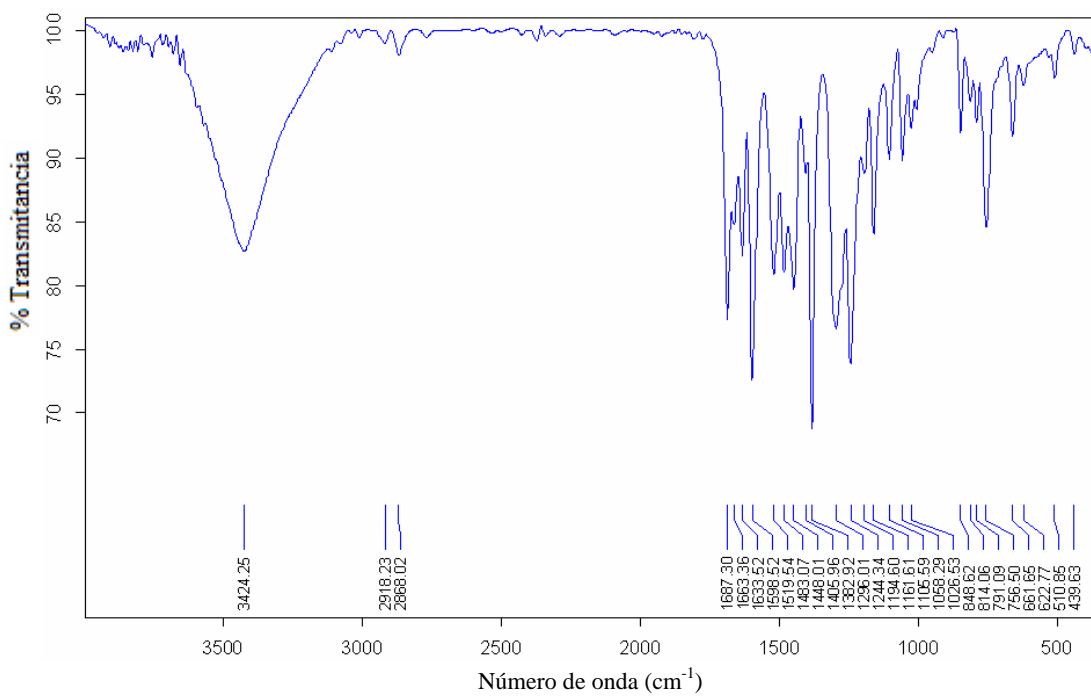


Figura 110. Espectro IR del Complejo de $[\text{Ho}(\text{L}^9)_2(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_2]$.

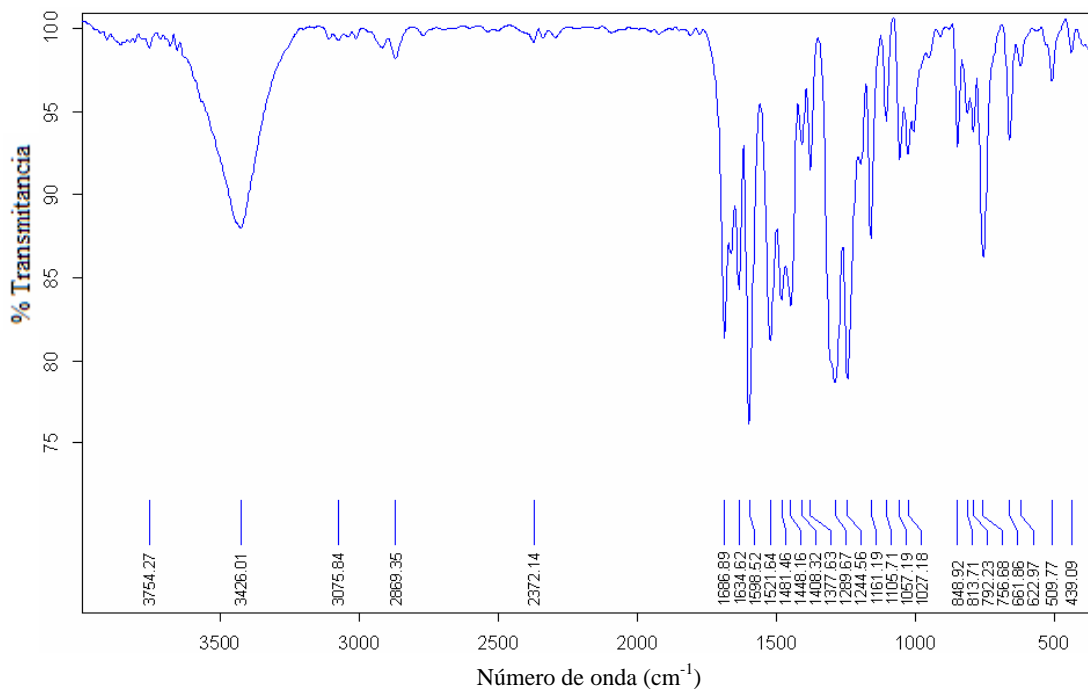


Figura 111. Espectro IR del Complejo $[\text{Tm}(\text{L}^9)_2(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_2]$.

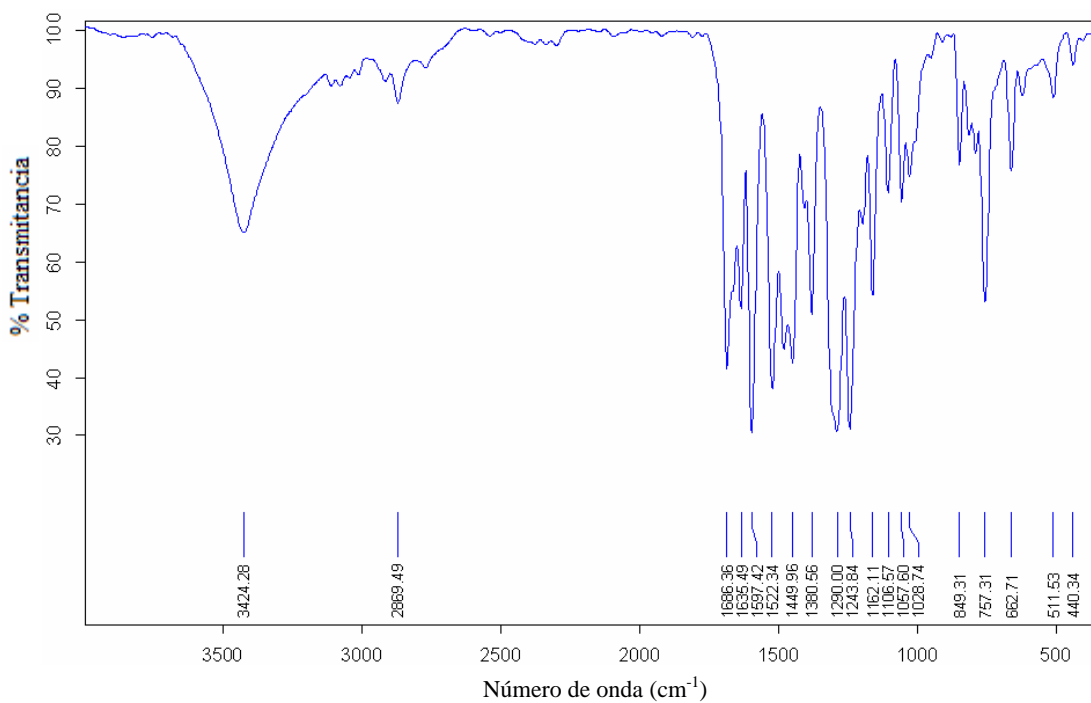


Figura 112. Espectro IR del Complejo $[\text{Yb}(\text{L}^9)_2(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_2]$.

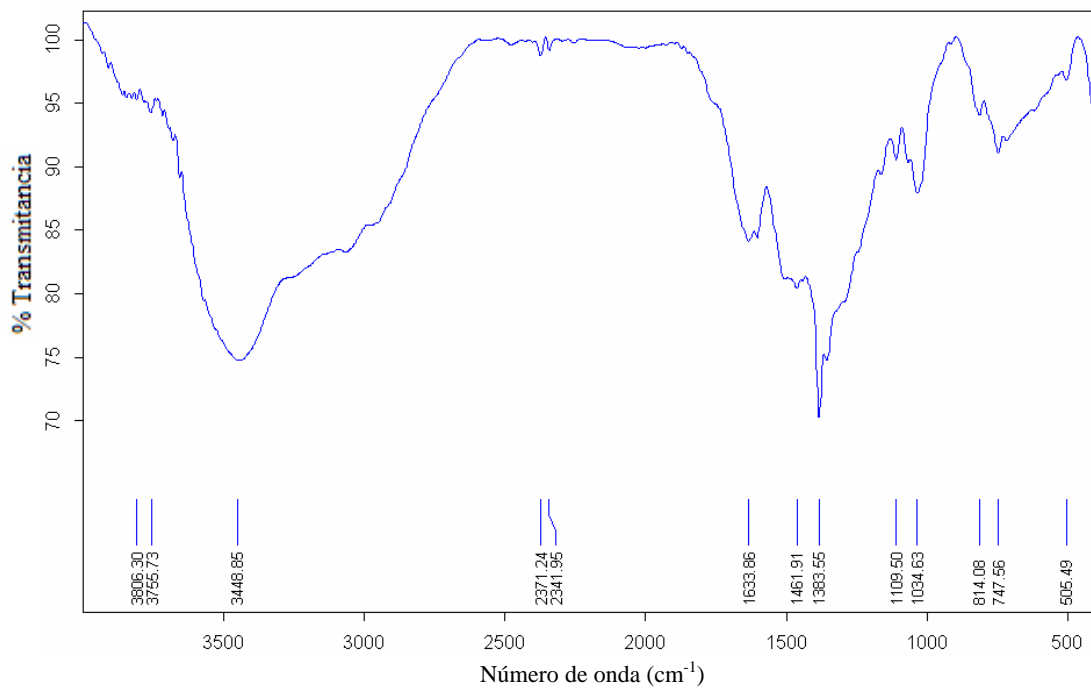


Figura 113. Espectro IR del Complejo $\text{TbL}^{10}(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_{11}$.

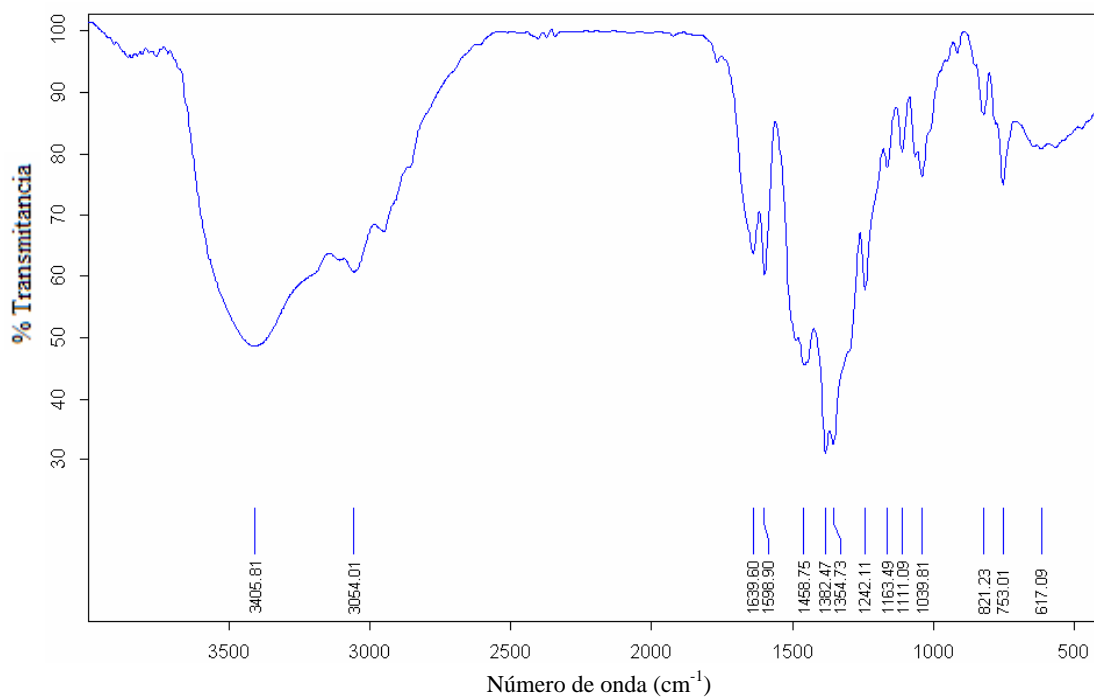


Figura 114. Espectro IR del Complejo $\text{CeL}^{10}(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_{10}$.

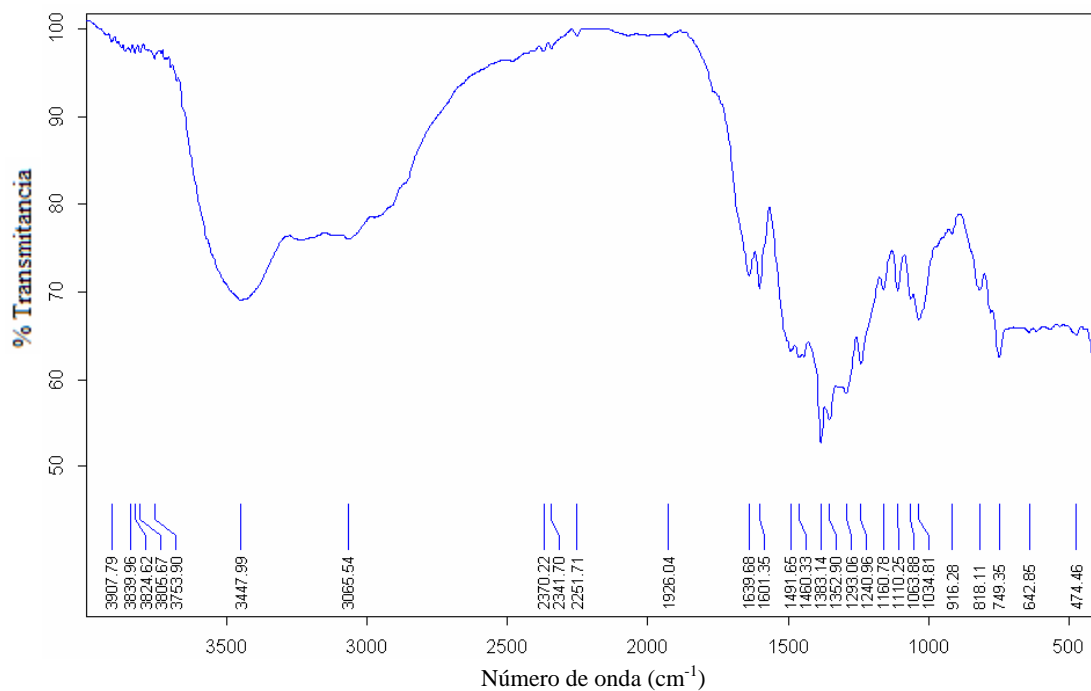


Figura 115. Espectro IR del Complejo $\text{EuL}^{10}(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_{10}$.

APÉNDICE B

TABLA XVI

Datos Cristalográficos de $[\text{H}_2\text{L}^1]^{2+} \cdot 2\text{NO}_3^-$.

| Datos Cristalográficos | $[\text{H}_2\text{L}^1]^{2+} \cdot 2\text{NO}_3^-$ |
|---|--|
| Fórmula empírica | $\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{N}_6\text{O}_6$ |
| Calor y forma | Agujas amarillas |
| Tamaño del cristal | 0.60 x 0.20 x 0.20 mm ³ |
| Sistema cristalino | Ortorrómbico |
| Grupo espacial | $Pna2_1$ |
| Dimensiones de la celda unitaria | $a = 11.041(5) \text{ \AA}$ |
| | $b = 5.760(4) \text{ \AA}$ |
| | $c = 30.069(13) \text{ \AA}$ |
| Volumen | 1912.1(17) Å ³ |
| Z, Z' | 4, 1 |
| Peso molecular | 396.41 |
| Densidad (calc.) | 1.377 g.cm ³ |
| Coefficiente de Absorción | 0.107 mm ⁻¹ |
| Relación datos/parámetros | 1798/266 |
| Reflexiones colectadas | 4377 |
| Reflexiones independientes | 1798 ($R_{\text{int}} = 5.17\%$) |
| Índice R final [$I > 2 \sigma(I)$] | $R_I = 6.34 \%$, $wR_2 = 14.83 \%$ |
| Índice R (todos los datos) | $R_I = 11.24 \%$, $wR_2 = 18.67 \%$ |
| $\Delta\rho_{\text{máx}}$, $\Delta\rho_{\text{mín}}$ | 0.341 e Å ⁻³ , -0.300 e Å ⁻³ |

TABLA XVII

Datos Cristalográficos de $[\text{MnL}^1(\text{NO}_3)_2]$.

| Datos Cristalográficos | $[\text{MnL}^1(\text{NO}_3)_2]$ |
|---|---|
| Fórmula empírica | $\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{MnN}_6\text{O}_6$ |
| Calor y forma | Placas incoloras |
| Tamaño del cristal | 0.60 x 0.60 x 0.08 mm ³ |
| Sistema cristalino | Monoclínico |
| Grupo espacial | $P2_1/c$ |
| Dimensiones de la celda unitaria | $a = 12.503(3) \text{ \AA}$ |
| | $b = 11.794(4) \text{ \AA}$ |
| | $c = 13.625(6) \text{ \AA}$ |
| Volumen | 1912.1(17) Å ³ |
| | $\beta = 100.55(3)^\circ$ |
| Z, Z' | 4, 1 |
| Peso molecular | 449.34 |
| Densidad (calc.) | 1.511 g.cm ³ |
| Coefficiente de Absorción | 0.715 mm ⁻¹ |
| Factores de corrección | $T_{\text{máx}} = 0.945, T_{\text{mín}} = 0.745$ |
| Relación datos/parámetros | 3967/262 |
| Reflexiones colectadas | 8716 |
| Reflexiones independientes | 3967 ($R_{\text{int}} = 5.50\%$) |
| Índice R final [$I > 2 \sigma(I)$] | $R_1 = 5.50 \%, wR_2 = 14.80 \%$ |
| Índice R (todos los datos) | $R_1 = 6.97 \%, wR_2 = 16.48 \%$ |
| $\Delta\rho_{\text{máx}}, \Delta\rho_{\text{mín}}$ | 0.466 e Å ⁻³ , - 0.712 e Å ⁻³ |

TABLA XVIII

Datos Cristalográficos de **T¹**.

| Datos Cristalográficos | T¹ |
|--|---|
| Fórmula empírica | C ₂₃ H ₁₅ N ₃ |
| Calor y forma | Placas anaranjadas |
| Tamaño del cristal | 0.40 x 0.20 x 0.10 mm ³ |
| Sistema cristalino | Ortorrómbico |
| Grupo espacial | <i>Pnma</i> |
| Dimensiones de la celda unitaria | <i>a</i> = 11.960 (2) Å <i>b</i> = 34.509 (6) Å <i>c</i> = 3.9509 (5) Å |
| Volumen | 1630.7 (5) Å ³ |
| Z, Z' | 4 |
| Peso molecular | 333.38 |
| Densidad (calc.) | 1.358 g.cm ³ |
| Coefficiente de Absorción | 0.08 mm ⁻¹ |
| Relación datos/parámetros | 1468/122 |
| Reflexiones colectadas | 5603 |
| Reflexiones independientes | 1468 (R _{int} = 3.1%) |
| Índice R (todos los datos) | R _I = 4.26 %, wR ₂ = 11.80 % |
| Δρ_{máx} , Δρ_{min} | 0.153 e Å ⁻³ , -0.125 e Å ⁻³ |

TABLA XXIX

Datos Cristalográficos de $[\text{H}_2\text{L}^1]^{2+} \cdot (\text{p-TsO}^-)_2$.

| Datos Cristalográficos | $[\text{H}_2\text{L}^1]^{2+} \cdot (\text{p-TsO}^-)_2$ |
|---|---|
| Fórmula empírica | $\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{N}_4 \cdot 2(\text{C}_7\text{H}_7\text{O}_3\text{S})$ |
| Calor y forma | agujas incoloras |
| Tamaño del cristal | 0.60 x 0.16 x 0.16 mm ³ |
| Sistema cristalino | Triclínico |
| Grupo espacial | P-1 |
| Dimensiones de la celda unitaria | $a = 5.753(2) \text{ \AA}$ $b = 9.512(3) \text{ \AA}$ $c = 14.493(5) \text{ \AA}$ $\alpha = 101.40(2)^\circ$ $\beta = 100.06(3)^\circ$ $\gamma = 97.80(3)^\circ$ |
| Volumen | 753.6(5) Å ³ |
| Z, Z' | 1 |
| Peso molecular | 614.76 |
| Densidad (calc.) | 1.355 g.cm ³ |
| Coefficiente de Absorción | 0.226 mm ⁻¹ |
| Factores de corrección | ninguno |
| Relación datos/parámetros | 2650/204 |
| Reflexiones colectadas | 3505 |
| Reflexiones independientes | 2650 ($R_{\text{int}} = 9.10\%$) |
| Índice R final [$I > 2 \sigma(I)$] | $R_1 = 5.58 \%$, $wR_2 = 14.84 \%$ |
| Índice R (todos los datos) | $R_1 = 6.38 \%$, $wR_2 = 15.96 \%$ |
| $\Delta\rho_{\text{máx}}$, $\Delta\rho_{\text{min}}$ | 0.380 e Å ⁻³ , -0.344 e Å ⁻³ |

TABLA XXX

Datos Cristalográficos de $[\text{H}_4\text{L}^1]^{4+} \cdot 4\text{Cl}^-$.

| Datos Cristalográficos | $[\text{H}_4\text{L}^1]^{4+} \cdot 4\text{Cl}^-$ |
|--|--|
| Fórmula empírica | $\text{C}_{16}\text{H}_{26}\text{Cl}_4\text{N}_4$ |
| Calor y forma | agujas incoloras |
| Tamaño del cristal | 0.18 x 0.40 x 0.22 mm ³ |
| Sistema cristalino | Triclínico |
| Grupo espacial | P-1 |
| Dimensiones de la celda unitaria | $a = 8.6827(13) \text{ \AA}$ |
| | $b = 11.4831(17) \text{ \AA}$ |
| | $c = 11.7317(17) \text{ \AA}$ |
| | $\alpha = 117.773(10)^\circ$ |
| | $\beta = 101.826(14)^\circ$ |
| | $\gamma = 94.387(16)^\circ$ |
| Volumen | 992.8(3) Å ³ |
| Z, Z' | 2 |
| Peso molecular | 416.21 |
| Densidad (calc.) | 1.392 g.cm ³ |
| Coefficiente de Absorción | 0.602 mm ⁻¹ |
| Factores de corrección | $T_{\text{máx}} = 0.60704, T_{\text{mín}} = 0.55183$ |
| Relación datos/parámetros | 4022/219 |
| Reflexiones colectadas | 6618 |
| Reflexiones independientes | 4022 ($R_{\text{int}} = 2.92\%$) |
| Índice R final [$I > 2 \sigma(I)$] | $R_I = 3.26 \%, wR_2 = 7.91 \%$ |
| Índice R (todos los datos) | $R_I = 4.69 \%, wR_2 = 8.95 \%$ |
| $\Delta\rho_{\text{máx}}, \Delta\rho_{\text{mín}}$ | 0.305 e Å ⁻³ , -0.261 e Å ⁻³ |

TABLA XXXI

Datos Cristalográficos de **L⁹**.

| Datos Cristalográficos | L⁹ |
|--|--|
| Fórmula empírica | C ₂₁ H ₁₇ NO ₄ |
| Calor y forma | Amarillo pálido irregulares |
| Tamaño del cristal | 0.40 x 0.40 x 0.40 mm ³ |
| Sistema cristalino | Monoclínico |
| Grupo espacial | <i>P2₁/n</i> |
| Dimensiones de la celda unitaria | <i>a</i> = 8.710(4) Å |
| | <i>b</i> = 18.002(7) Å |
| | <i>c</i> = 11.038(6) Å |
| | β = 95.89(2) ° |
| Volumen | 1721.8(14) Å ³ |
| Z, Z' | 4, 1 |
| Peso molecular | 347.36 |
| Densidad (calc.) | 1.340 g.cm ³ |
| Coefficiente de Absorción | 0.093 mm ⁻¹ |
| Factores de corrección | ninguno |
| Relación datos/parámetros | 3948/236 |
| Reflexiones colectadas | 8073 |
| Reflexiones independientes | 3948 (R _{int} = 3.37%) |
| Índice R final [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)] | R ₁ = 4.80 %, wR ₂ = 12.11 % |
| Índice R (todos los datos) | R ₁ = 8.39 %, wR ₂ = 15.62 % |
| Δρ_{máx} , Δρ_{min} | 0.169 e Å ⁻³ , -0.167 e Å ⁻³ |

TABLA XXXII

Datos Cristalográficos de $[\text{ZnL}^1(\text{NO}_3)]\text{ClO}_4$.

| Datos Cristalográficos | $[\text{ZnL}^1(\text{NO}_3)]\text{ClO}_4$ |
|---|---|
| Fórmula empírica | $\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{ClN}_5\text{O}_7\text{Zn}$ |
| Calor y forma | prismas incoloros |
| Tamaño del cristal | 0.40 x 0.12 x 0.12 mm ³ |
| Sistema cristalino | Triclínico |
| Grupo espacial | <i>P</i> -1 |
| Dimensiones de la celda unitaria | $a = 9.178(4) \text{ \AA}$ $b = 9.906(5) \text{ \AA}$ $c = 12.402(5) \text{ \AA}$ $\alpha = 67.60(3)^\circ$ $\beta = 82.93(3)^\circ$ $\gamma = 70.32(4)^\circ$ |
| Volumen | 981.7(7) Å ³ |
| Z, Z' | 2, 1 |
| Peso molecular | 497.21 |
| Densidad (calc.) | 1.682 g.cm ³ |
| Coefficiente de Absorción | 1.439 mm ⁻¹ |
| Factores de corrección | ninguno |
| Relación datos/parámetros | 3364/218 |
| Reflexiones colectadas | 6324 |
| Reflexiones independientes | 3364 ($R_{\text{int}} = 6.83\%$) |
| Índice R final [$I > 2 \sigma(I)$] | $R_1 = 5.66\%$, $wR_2 = 13.06\%$ |
| Índice R (todos los datos) | $R_1 = 7.79\%$, $wR_2 = 14.06\%$ |
| $\Delta\rho_{\text{máx}}$, $\Delta\rho_{\text{mín}}$ | 0.254 e Å ⁻³ , -0.272 e Å ⁻³ |

TABLA XXXIII

Datos Cristalográficos de [CuL¹][CuCl₄].

| Datos Cristalográficos | [CuL ¹][CuCl ₄] |
|--|--|
| Fórmula empírica | C ₁₆ H ₂₂ Cl ₄ Cu ₂ N ₄ |
| Calor y forma | Verde oscuro, prisma irregular |
| Tamaño del cristal | 0.30 x 0.30 x 0.1 mm ³ |
| Sistema cristalino | Monoclínico |
| Grupo espacial | <i>C2/c</i> |
| Dimensiones de la celda unitaria | <i>a</i> = 8.891(3) Å <i>b</i> = 13.590(5) Å <i>c</i> = 17.160(6) Å <i>β</i> = 99.51(3) ° |
| Volumen | 2044.8(13) Å ³ |
| Z, Z' | 2, 0 |
| Peso molecular | 538.90 |
| Densidad (calc.) | 1.752 g.cm ³ |
| Coefficiente de Absorción | 0.699 mm ⁻¹ |
| Factores de corrección | T _{máx} = 0.4569, T _{mín} = 0.0188 |
| Relación datos/parámetros | 1817/119 |
| Reflexiones colectadas | 3098 |
| Reflexiones independientes | 1817 (R _{int} = 10.84 %) |
| Índice R final [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)] | R _I = 10.47 %, wR ₂ = 29.35 % |
| Índice R (todos los datos) | R _I = 14.51 %, wR ₂ = 29.80 % |
| Δρ_{máx}, Δρ_{mín} | 1.367 e Å ⁻³ , -3.124 e Å ⁻³ |

TABLA XXXIV

Datos Cristalográficos de $[\text{H}_4\text{L}^1]^{4+} \cdot 1.5\text{NO}_3^- \cdot 2.5\text{ClO}_4^-$.

| Datos Cristalográficos | $[\text{H}_4\text{L}^1]^{4+} \cdot 1.5\text{NO}_3^- \cdot 2.5\text{ClO}_4^-$ |
|--|---|
| Fórmula empírica | $\text{C}_{16}\text{H}_{26}\text{N}_4 \cdot 1.5(\text{NO}_3) \cdot 2.5(\text{ClO}_4)$ |
| Calor y forma | Amarillo pálido irregular |
| Tamaño del cristal | 0.60 x 0.40 x 0.40 mm ³ |
| Sistema cristalino | Monoclínico |
| Grupo espacial | $P2_1/n$ |
| Dimensiones de la celda unitaria | $a = 8.427 (3) \text{ \AA}$ $b = 12.637 (3) \text{ \AA}$ $c = 11.834 (3) \text{ \AA}$ $\beta = 106.97 (2)^\circ$ |
| Volumen | 1205.4(6) Å ³ |
| Z, Z' | 2, ½ |
| Peso molecular | 616.05 |
| Densidad (calc.) | 1.697 g.cm ³ |
| Coefficiente de Absorción | 0.41 mm ⁻¹ |
| Factores de corrección | ninguno |
| Relación datos/parámetros | 2125/218 |
| Reflexiones colectadas | 6392 |
| Reflexiones independientes | 2125 ($R_{\text{int}} = 5.70\%$) |
| Índice R final [$I > 2 \sigma (I)$] | $R_1 = 5.04 \%$, $wR_2 = 11.31 \%$ |
| Índice R (todos los datos) | $R_1 = 6.39 \%$, $wR_2 = 11.92 \%$ |
| $\Delta\rho_{\text{máx}}$, $\Delta\rho_{\text{mín}}$ | 0.25 e Å ⁻³ , -0.27 e Å ⁻³ |

TABLA XXXV

Datos Cristalográficos de $[\text{NiL}^4(\text{MeCN})_2](\text{ClO}_4)_2$.

| Datos Cristalográficos | $[\text{NiL}^4(\text{MeCN})_2](\text{ClO}_4)_2$ |
|---|---|
| Fórmula empírica | $\text{C}_{21}\text{H}_{26}\text{Cl}_2\text{N}_6\text{NiO}_8$ |
| Calor y forma | Placas verdes |
| Tamaño del cristal | 0.40 x 0.40 x 0.10 mm ³ |
| Sistema cristalino | Triclínico |
| Grupo espacial | <i>P</i> 1 |
| Dimensiones de la celda unitaria | $a = 11.031(4) \text{ \AA}$ |
| | $b = 10.834(3) \text{ \AA}$ |
| | $c = 13.933(5) \text{ \AA}$ |
| | $\alpha = 69.221(16)^\circ$ |
| | $\beta = 79.82(3)^\circ$ |
| | $\gamma = 71.90(3)^\circ$ |
| Volumen | 1475.7(9) Å ³ |
| Z, Z' | 2, 1 |
| Peso molecular | 620.09 |
| Densidad (calc.) | 1.396 g.cm ³ |
| Coefficiente de Absorción | 0.889 mm ⁻¹ |
| Factores de corrección | $T_{\text{máx}} = 0.90744, T_{\text{mín}} = 0.68332$ |
| Relación datos/parámetros | 4688/386 |
| Reflexiones colectadas | 9270 |
| Reflexiones independientes | 4688 ($R_{\text{int}} = 10.80\%$) |
| Índice R final [$I > 2 \sigma(I)$] | $R_I = 5.02\%, wR_2 = 12.79\%$ |
| Índice R (todos los datos) | $R_I = 7.44\%, wR_2 = 14.66\%$ |
| $\Delta\rho_{\text{máx}}, \Delta\rho_{\text{mín}}$ | 0.407 e Å ⁻³ , -0.386 e Å ⁻³ |

TABLA XXXVI

Datos Cristalográficos de $[\text{Ce}(\text{L}^9)_2(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_2]$.

| Datos Cristalográficos | $[\text{Ce}(\text{L}^9)_2(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ |
|--|---|
| Fórmula empírica | $\text{C}_{42}\text{H}_{38}\text{N}_5\text{O}_{19}\text{Ce}$ |
| Calor y forma | Prismas amarillos |
| Tamaño del cristal | 0.40 x 0.40 x 0.18 mm ³ |
| Sistema cristalino | Monoclínico |
| Grupo espacial | $C2/c$ |
| Dimensiones de la celda unitaria | $a = 20.724(6) \text{ \AA}$ $b = 9.214(3) \text{ \AA}$ $c = 22.747(7) \text{ \AA}$ $\beta = 103.772(14)^\circ$ |
| Volumen | 4219(2) Å ³ |
| Z, Z' | 4, ½ |
| Peso molecular | 1056.89 |
| Densidad (calc.) | 1.664 g.cm ³ |
| Coefficiente de Absorción | 1.168 mm ⁻¹ |
| Factores de corrección | $T_{\text{máx}} = 0.87358, T_{\text{mín}} = 0.68824$ |
| Relación datos/parámetros | 4822/310 |
| Reflexiones colectadas | 7790 |
| Reflexiones independientes | 4822 ($R_{\text{int}} = 2.84 \%$) |
| Índice R final [$I > 2 \sigma(I)$] | $R_1 = 3.32 \%, wR_2 = 8.33 \%$ |
| Índice R (todos los datos) | $R_1 = 4.06 \%, wR_2 = 8.99 \%$ |
| $\Delta\rho_{\text{máx}}, \Delta\rho_{\text{mín}}$ | 0.844 e Å ⁻³ , -1.140 e Å ⁻³ |

TABLA XXXVII

Datos Cristalográficos de $[\text{Sm}(\text{L}^9)_2(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_2]$.

| Datos Cristalográficos | $[\text{Sm}(\text{L}^9)_2(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ |
|--|---|
| Fórmula empírica | $\text{C}_{42}\text{H}_{38}\text{N}_5\text{O}_{19}\text{Sm}$ |
| Calor y forma | Placas incoloras |
| Tamaño del cristal | 0.60 x 0.32 x 0.05 mm ³ |
| Sistema cristalino | Monoclínico |
| Grupo espacial | $C2/c$ |
| Dimensiones de la celda unitaria | $a = 20.676(6) \text{ \AA}$ $b = 9.223(3) \text{ \AA}$ $c = 22.603(7) \text{ \AA}$ $\beta = 103.766(18)^\circ$ |
| Volumen | 4186(2) Å ³ |
| Z, Z' | 4, ½ |
| Peso molecular | 1067.12 |
| Densidad (calc.) | 1.693 g.cm ³ |
| Coefficiente de Absorción | 1.493 mm ⁻¹ |
| Factores de corrección | $T_{\text{máx}} = 0.928, T_{\text{mín}} = 0.596$ |
| Relación datos/parámetros | 4790/310 |
| Reflexiones colectadas | 7693 |
| Reflexiones independientes | 4790 ($R_{\text{int}} = 3.63\%$) |
| Índice R final [$I > 2 \sigma(I)$] | $R_I = 4.14\%, wR_2 = 10.39\%$ |
| Índice R (todos los datos) | $R_I = 4.95\%, wR_2 = 11.35\%$ |
| $\Delta\rho_{\text{máx}}, \Delta\rho_{\text{mín}}$ | 1.533 e Å ⁻³ , -2.041 e Å ⁻³ |

TABLA XXXVIII

Datos Cristalográficos de $[\text{Gd}(\text{L}^9)_2(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_2]$.

| Datos Cristalográficos | $[\text{Gd}(\text{L}^9)_2(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ |
|---|---|
| Fórmula empírica | $\text{C}_{42}\text{H}_{38}\text{N}_5\text{O}_{19}\text{Gd}$ |
| Calor y forma | Placas amarillas |
| Tamaño del cristal | 0.60 x 0.40 x 0.06 mm ³ |
| Sistema cristalino | Monoclínico |
| Grupo espacial | $C2/c$ |
| Dimensiones de la celda unitaria | $a = 20.646(5) \text{ \AA}$ $b = 9.242(3) \text{ \AA}$ $c = 22.545(6) \text{ \AA}$ $\beta = 103.825(14)^\circ$ |
| Volumen | 4177(2) Å ³ |
| Z, Z' | 4, ½ |
| Peso molecular | 1074.02 |
| Densidad (calc.) | 1.708 g.cm ³ |
| Coefficiente de Absorción | 1.678 mm ⁻¹ |
| Factores de corrección | $T_{\text{máx}}=0.904, T_{\text{min}}=0.518$ |
| Relación datos/parámetros | 4792/310 |
| Reflexiones colectadas | 9375 |
| Reflexiones independientes | 4792 ($R_{\text{int}} = 5.51 \%$) |
| Índice R final [$I > 2 \sigma(I)$] | $R_1 = 3.59 \%, wR_2 = 7.91 \%$ |
| Índice R (todos los datos) | $R_1 = 4.23 \%, wR_2 = 8.62 \%$ |
| $\Delta\rho_{\text{máx}}, \Delta\rho_{\text{min}}$ | 1.287 e Å ⁻³ , -1.449 e Å ⁻³ |

TABLA XXXIX

Datos Cristalográficos de $[\text{Tm}(\text{L}^9)_2(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_2]$.

| Datos Cristalográficos | $[\text{Tm}(\text{L}^9)_2(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ |
|---|--|
| Fórmula empírica | $\text{C}_{42}\text{H}_{38}\text{N}_5\text{O}_{19}\text{Tm}$ |
| Calor y forma | Prismas amarillos |
| Tamaño del cristal | 0.40 x 0.28 x 0.16 mm ³ |
| Sistema cristalino | Monoclínico |
| Grupo espacial | $C2/c$ |
| Dimensiones de la celda unitaria | $a = 20.606(6) \text{ \AA}$ $b = 9.277(4) \text{ \AA}$ $c = 22.546(10) \text{ \AA}$ $\beta = 103.86(3)^\circ$ |
| Volumen | 4185(3) Å ³ |
| Z, Z' | 4, ½ |
| Peso molecular | 1085.70 |
| Densidad (calc.) | 1.723 g.cm ³ |
| Coefficiente de Absorción | 2.210 mm ⁻¹ |
| Factores de corrección | $T_{\text{máx}} = 0.715, T_{\text{mín}} = 0.550$ |
| Relación datos/parámetros | 4765/310 |
| Reflexiones colectadas | 8129 |
| Reflexiones independientes | 4765 ($R_{\text{int}} = 2.91 \%$) |
| Índice R final [$I > 2 \sigma(I)$] | $R_I = 4.04 \%, wR_2 = 10.19 \%$ |
| Índice R (todos los datos) | $R_I = 5.30 \%, wR_2 = 11.30 \%$ |
| $\Delta\rho_{\text{máx}}, \Delta\rho_{\text{mín}}$ | 2.292 e Å ⁻³ , -1.454 e Å ⁻³ |

TABLA XL

Datos Cristalográficos de $[\text{TbL}^9(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_2]\text{L}^9$.

| Datos Cristalográficos | $[\text{TbL}^9(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_2]\text{L}^9$ |
|--|--|
| Fórmula empírica | $\text{C}_{42}\text{H}_{38}\text{N}_5\text{O}_{19}\text{Tb}$ |
| Calor y forma | Prismas amarillos |
| Tamaño del cristal | 0.28 x 0.18 x 0.10 mm ³ |
| Sistema cristalino | Triclínico |
| Grupo espacial | <i>P</i> -1 |
| Dimensiones de la celda unitaria | $a = 7.8247(14) \text{ \AA}$ $b = 16.176(3) \text{ \AA}$ $c = 17.788(4) \text{ \AA}$ $\alpha = 75.819(16)^\circ$ $\beta = 85.702(16)^\circ$ $\gamma = 87.570(16)^\circ$ |
| Volumen | 2176.0(7) Å ³ |
| Z, Z' | 2, 1 |
| Peso molecular | 1075.69 |
| Densidad (calc.) | 1.642 g.cm ³ |
| Coefficiente de Absorción | 1.712 mm ⁻¹ |
| Factores de corrección | T _{máx} = 0.33584, T _{mín} = 0.30467 |
| Relación datos/parámetros | 7583/617 |
| Reflexiones colectadas | 14762 |
| Reflexiones independientes | 7583 (R _{int} = 13.66 %) |
| Índice R final [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)] | R _I = 5.72 %, wR ₂ = 13.41 % |
| Índice R (todos los datos) | R _I = 10.37 %, wR ₂ = 17.01 % |
| Δρ_{máx} , Δρ_{mín} | 1.967 e Å ⁻³ , -1.869 e Å ⁻³ |

RESUMEN AUTOBIOGRAFICO

Luis Ángel Garza Rodríguez

Candidato para el Grado de

Doctor en Ciencias con Orientación en Química Inorgánica

Tesis: SÍNTESIS Y ESTUDIO DE COMPLEJAMIENTO DE NUEVOS
RECEPTORES CON METALES LANTÁNIDOS Y DE TRANSICIÓN

Campo de Estudio: Ciencias Inorgánica

Biografía:

Datos Personales: Nacido en Cadereyta Jiménez, Nuevo León el 4 de Junio de 1978, hijo de Jesús Garza González y Catalina Rodríguez Ambriz.

Educación: Ingeniero Químico Ambiental egresado de la Universidad Regiomontana en 1998. Maestro en Ciencias con Orientación en Química Inorgánica Egresado de la Universidad Autónoma de Nuevo León en el 2005.

Experiencia Profesional: Jefe del proyecto del tratamiento de aguas residuales y emulsiones agotadas desde 1999 a 2004 en la compañía CARGO CIT S. A. de C. V., Jefe del Departamento de Investigación y Desarrollo de la compañía CARGO CIT S. A. de C. V.