

00585



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

Facultad de Química

OBTENCION DE NUEVOS MATERIALES CRISTALINOS
POR COMBINACION DE MACROCICLOS POLIAZA Y
SUS DERIVADOS METALICOS CON COMPUESTOS
AROMATICOS

T E S I S

Que para obtener el grado de:

Doctor en Ciencias Químicas

(Química Inorgánica)

p r e s e n t a:

ELENA GOLOVATAYA DZHYMBEEVA DE BASSIOUK (BASIUK)

Asesor: Dr. Jacobo Gómez Lara



México, D.F.

2000

11/277



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

Jurado asignado según el tema:

Presidente:	Dr. Armando Cabrera Ortiz
Primer Vocal:	Dra. Lena Ruiz Azuara
Segundo Vocal:	Dr. Raymundo Cea Olivares
Tercer Vocal:	Dr. José Manuel Saniger
Secretario:	Dra. Laura Gasque Silva
Primer Suplente:	Dra. Martha Sosa Torres
Segundo Suplente:	Dr. Armando Ortiz Rebollo

Sitio donde desarrolló la tesis:

Laboratorio de Química Inorgánica N3 del Instituto de Química de la UNAM

Candidato al grado:

M. en C. Elena Golovataya Dzhymbeeva de Bassiouk (Basiuk)

Asesor:

† Dr. Jacobo Gómez Lara

P.P. Dr. Raymundo Cea Olivares

*Con todo mi amor a mi esposo y mi hija por estar conmigo en el bién y en el mal,
por su cariño, comprensión y paciencia.*

A mis padres por su gran amor y apoyo a pesar de que nos separe un oceano.

A mis amigos por hacerme sentir como en una familia grande.

AGRADECIMIENTOS

Con todo mi respeto agradezco profundamente al Dr. Jacobo Gómez Lara, que con su confianza, paciencia, dedicación, apoyo incondicional y enseñanzas, hizo posible esta tesis. Agradezco que a pesar de sus múltiples ocupaciones, siempre tuvo tiempo para escucharme y ayudarme a resolver los problemas que surgieron durante el desarrollo de mis estudios de doctorado, y por el interés mostrado en todo momento en el avance y conclusión de los mismos. Pero sobre todo, le agradezco su forma tan amistosa de dirigir mi trabajo, la cual nunca voy a olvidar.

Agradezco enormemente a mi marido Dr. Vladimir Basiuk (además, el miembro del comité tutorial), por su gran apoyo científico y moral, su interés personal, sus valiosos consejos y enseñanzas brindados a lo largo de todo el presente trabajo.

Al Dr. Armando Ortiz Rebollo (Instituto de Investigaciones en Materiales), quién con toda su paciencia y conocimientos, me ayudó en la medición de propiedades eléctricas de mis compuestos.

A quienes han sido parte muy importante de este estudio. En el Instituto de Química: Rocío Patiño (laboratorio de los análisis espectroscópicos de IR y UV-visible), Luis Velasco (laboratorio de espectroscopía de masas), Simón Hernández (laboratorio de difracción de rayos X). En el Instituto de Investigaciones en Materiales, agradezco la ayuda brindada por Carmen Vázquez en el laboratorio de TGA.

Especialmente estoy agradecida al Dr. Ruben Toscano (Instituto de Química) por su apoyo de gran nivel profesional en la obtención e interpretación de los datos de la difracción de rayos X de mis compuestos y su enorme paciencia.

A los doctores Martha Sosa, Armando Cabrera y Raymundo Cea y otros miembros del jurado asignado por apoyarme y ayudarme con sus valiosos comentarios sobre mi trabajo después del lamentable fallecimiento de mi asesor, Dr. Jacobo Gómez Lara.

Al Dr. Jesús Guzman García, Jefe de la División de Estudios de Posgrado, a la Dra. Noráh Barba Behrens, Coordinadora del Programa de Maestría y Doctorado en Ciencias Químicas, y al Departamento de Control Escolar por su valiosa ayuda proporcionada durante mis estudios de doctorado.

Al Instituto de Química y sus directores los Dres. Francisco Lara Ochoa y Manuel Salmón por permitirme utilizar sus instalaciones (laboratorios, biblioteca, etc.), equipo y servicios para la realización de la presente investigación.

A la Dirección General de Estudios de Posgrado de la UNAM y a la Dirección de Apoyo a la Investigación de CONACYT (proyecto 25793E) por haberme otorgado las becas para realización de mis estudios.

A la UNAM (proyectos PAEP) por los recursos económicos proporcionados para la adquisición de reactivos y material de laboratorio, así como para asistir a un Congreso Nacional en el que se presentaron algunos resultados del este trabajo.

A todos mis compañeros y amigos del Instituto de Química por su amistad, apoyó e interés personal. Con especial cariño a Betty, Federico Jiménez, Angeles, Isa, Federico del Rio, Pilar, Erica, Arturo, Eric, Paco con los que compartí las alegrías y algunos desencantos que no hicieron más que enriquecer mi vida y hacer de esta etapa de mi vida algo inolvidable.

RESUMEN

En esta tesis se describió la obtención de 11 nuevos materiales cristalinos por la combinación de los ligantes macrocíclicos poliaza y sus derivados metálicos por un lado, y los ácidos aromáticos por el otro. Se analizó 7 estructuras cristalinas de los complejos sintetizados y se encontró que su empaquetamiento cristalino es estabilizado por diferentes tipos de interacciones y presenta varios motivos supramoleculares: desde las que no tienen enlaces directos entre los aniones, hasta las redes supramoleculares aniónicas con los motivos de “listón” y “jaula”.

En el caso de los complejos formados por el $[\text{Ni}(\text{II})(\text{rac-Me}_6[14]\text{anoN}_4)]^{2+}$ con los ácidos benzoico y piridindicarboxílicos, los fragmentos macrocíclicos adquieren las conformaciones “dobladadas” octaédricas. El uso de los ácidos bifuncionales permite obtener los compuestos con dos unidades macrocíclicas conectadas por el ácido como puente.

Se observó que en los espectros ópticos de la mayoría de los complejos obtenidos (los antraflavatos de la diaza-18-corona-6, del 5,7-dioxociclam, del ciclam y del $[15]\text{anoN}_4$; los de NiTMTAA y de CuDADMTA con TCNQ; y los de $[\text{Ni}(\text{II})(\text{rac-Me}_6[14]\text{anoN}_4)]^{2+}$ con los ácidos 2,5- y 3,5-piridindicarboxílicos y el ácido benzoico) aparecen bandas nuevas, causadas por las interacciones intermoleculares fuertes, que podrían ser asignadas a la formación de los complejos con transferencia de carga.

Algunos de los complejos de Ni(II) obtenidos presentan un valor del momento magnético elevado (entre 4.4 y 4.8 μB) por la presencia del acoplamiento ferromagnético entre sus centros metálicos a través del puente de las moléculas del TCNQ, y los ácidos 2,5- y 3,5-piridindicarboxílicos.

Se analizó el comportamiento eléctrico de los complejos sintetizados en un intervalo de las temperaturas de -150°C hasta 170°C y se encontró que la mayoría de ellos se comportan como semiconductores orgánicos típicos.

Se compararon varias técnicas de simulación molecular, que pueden ser usadas para la predicción de las características estructurales y espectrales para los complejos de $[\text{Ni}(\text{II})(\text{rac-Me}_6[14]\text{anoN}_4)]^{2+}$ de alto espín. El método semiempírico PM3(tm) proporciona la mejor correspondencia entre las geometrías calculada y obtenida experimentalmente: coeficiente de correlación 0.980 para las longitudes de los enlaces y 0.958 para los ángulos. Para los cálculos de los espectros UV-visible, los mejores resultados se han obtenido por medio del método semiempírico ZINDO/1.

ABSTRACT

The preparation of 11 new crystalline materials by combining polyaza macrocyclic ligands and their metal derivatives, on one hand, and aromatic acids, on the other hand, is described in the present thesis. Seven crystal structures for the complexes obtained were analyzed. It was found that their crystal packings are stabilized due to different types of interactions and exhibit various supramolecular motifs: from those which do not have a direct bonding between the anions, to anionic supramolecular networks with “ribbon” and “cage” motifs.

In the case of the complexes formed between $[\text{Ni}(\text{II})(\text{rac-Me}_6[14]\text{anoN}_4)]^{2+}$ and benzoic and pyridinedicarboxylic acids, the macrocyclic fragments acquire “folded” octahedral conformations. The use of bifunctional carboxylic acids allows to obtain the complexes containing macrocyclic units connected through the acid molecule as a bridge.

It was observed that in the optical spectra of most complexes synthesized (anthraflavates of diaza-18-crown-6, cyclam, 5,7-dioxocyclam and [15]aneN₄; NiTMTAA and CuDADMTA complexes with TCNQ; $[\text{Ni}(\text{II})(\text{rac-Me}_6[14]\text{anoN}_4)]^{2+}$ complexes with benzoic, 2,5- and 3,5-pyridinedicarboxylic acids), new bands appear due to strong intermolecular interactions, which can be attributed to the formation of charge transfer complexes.

Some Ni(II) complexes obtained exhibited elevated values of magnetic moment (between 4.4 and 4.8 μB) due to the presence of ferromagnetic coupling between their metallic centers through the bridges of TCNQ, 2,5- and 3,5-pyridinedicarboxylic acid molecules.

Electric behavior of the complexes synthesized was studied in the temperature range from -150°C to 170°C. It was found that most of them behave as typical organic semiconductors.

Different techniques of molecular simulation were compared, which can be used to predict structural and spectral characteristics for high-spin complexes of $[\text{Ni}(\text{II})(\text{rac-Me}_6[14]\text{anoN}_4)]^{2+}$. The semiempirical method PM3(tm) provides the best correspondence between the calculated and experimentally obtained geometry: correlation coefficient of 0.980 for bond lengths, and of 0.958 for the angles. For the calculations of UV-visible spectra, the best results were obtained by the semiempirical method ZINDO/1.

Los principales resultados de esta tesis han sido reportados en los artículos:

1. J.Gómez-Lara, V.A.Basiuk, E.V.Basiuk and S.Hernández-Ortega. A 1:2:2 complex between 1,4,10,13-tetraoxa-7,16-diazacyclooctadecane (4,13-diaza-18-crown-6), 2,6-dihydroxyanthraquinone and water/ *J. Chem. Crystallogr.*, 1999, **29**, N4, 469-473.
2. J.Gómez-Lara, E.V.Basiuk, V.A.Basiuk and S.Hernández-Ortega. [Nickel(II) (5,5,7,12,12,14-hexamethyl-1,4,8,11-tetraazacyclotetradeca-1,4,8,11-tetraene)]diperchlorate/ *Acta Crystallogr. C*, 1999, **C55**, 160-162.
3. E.V. Basiuk, J. Gómez-Lara, V.A. Basiuk and R.A. Toscano. A 1:1.5 complex of 5,7-dioxo-1,4,8,11-tetraazacyclotetradecane and 2,6-dihydroxyanthraquinone/ *J. Chem. Crystallogr.*, 1999, enviado.
4. E.V. Basiuk, J. Gómez-Lara, V.A. Basiuk and R.A. Toscano. Complexes of 1,4,10,13-tetraoxa-7,16-diazacyclooctadecane (4,13-diaza-18-crown-6) with 2,5-pyridinedicarboxylic and 2,2'-dithiosalicylic acids/ *J. Chem. Crystallogr.*, 1999, enviado.
5. E.V. Basiuk, V.A. Basiuk, J. Gómez-Lara and R.A. Toscano. A bridged high-spin complex bis-[Ni(II)(rac-5,5,7,12,12,14-hexamethyl-1,4,8,11-tetraazacyclotetradecane)]-2,5-pyridinedicarboxylate diperchlorate monohydrate/ *J. Inclusion Phenom. Macrocyclic Chem.*, 1999, aceptado.
6. V.A. Basiuk, E.V. Basiuk and J. Gómez-Lara. Molecular modeling of octahedral complex cations composed of [Ni(II)(rac-5,5,7,12,12,14-hexamethyl-1,4,8,11-tetraazacyclotetradecane)]²⁺ units and bidentate carboxylate ligands/ *J. Inclusion Phenom. Macrocyclic Chem.*, 1999, enviado.

y presentados en los siguientes congresos:

1. J.Gómez-Lara, V.A.Basiuk, E.V.Basiuk, and J.A.Cogordan. Anthraflavic mono and di-anions and their different crystalline packings/ *The Fifth Chemical Congress of North America. Symposium on Crystal Engineering: Functional Solids by Design (516)*, Cancún, Quintana Roo; November 11-15, 1997.
2. J.Gómez-Lara, E.V.Basiuk and V.A.Basiuk. Complexes of some polyazamacrocyclic ligands and their metal derivatives with aromatic acids/ *XXXIII International Conference on Coordination Chemistry*, Florence, Italy; August 30 - September 4, 1998.
3. E.V.Basiuk, J.Gómez-Lara, V.A.Basiuk and R.A. Toscano. Complexes of polyazamacrocyclic compounds with aromatic acids/ *XXIV ISMC'99, Internatiional Symposium on Macrocyclic Chemistry*, Barcelona, Spain; July 18-23, 1999.
4. E. Golovataya Dzymbееva de Basiuk, J. Gómez Lara y V. Basiuk. Complejos de diaza-18-corona-6 con ácidos aromáticos/ *XXXIII Congreso Mexicano de Química*, Oaxaca, Oax.; Noviembre 22-26, 1998.

INDICE

1. INTRODUCCIÓN	1
2. ANTECEDENTES	2
2.1. <i>Interacciones en cristales moleculares</i>	2
2.2. <i>Los enlaces de hidrógeno en la ingeniería cristalina</i>	4
2.3. <i>Cristales moleculares de los macrociclos poliazas y compuestos aromáticos</i>	7
3. OBJETIVOS	20
3.1. <i>Objetivo general</i>	20
3.2. <i>Objetivos específicos</i>	20
4. PARTE EXPERIMENTAL Y TEORICA	22
4.1. <i>Reactivos</i>	22
4.2. <i>Equipo y mediciones</i>	22
4.2.1. <i>Determinación de susceptibilidad magnética</i>	23
4.2.2. <i>Determinación de conductividad eléctrica</i>	24
4.3. <i>Simulaciones moleculares</i>	25
4.4. <i>Síntesis</i>	26
4.4.1. <i>Complejo de diaza-18-corona-6 con ácido antraflávicico y agua 1:2:2</i>	26
4.4.2. <i>Complejo de diaza-18-corona-6 con ácido 2,5-piridindicarboxílico y agua 1:2:2</i>	27
4.4.3. <i>Complejo de diaza-18-corona-6 con ácido 2,2'-ditiosalicílico y agua 1:1:1.75</i>	27
4.4.4. <i>Complejo de 5,7-dioxociclám con ácido antraflávicico 1:1.5</i>	28
4.4.5. <i>Complejo de ciclám con ácido antraflávicico y agua 1:1:2</i>	29
4.4.6. <i>Complejo de [15]anoN₄ con ácido antraflávicico y agua</i>	30
4.4.7. <i>Complejo de NiTMTAA con TCNQ 1:1</i>	31
4.4.8. <i>Complejo de CuDADMTA con TCNQ 1:1</i>	31
4.4.9. <i>Complejo bis-[Ni(II)(rac-Me₆[14]anoN₄)]-2,5-piridindicarboxilato</i>	

<i>diperclorato monohidrato</i>	32
4.4.10. Complejo bis-[Ni(II)(rac-Me ₆ [14]anoN ₄)]-3,5-piridíndicarboxilato	
<i>diperclorato hidrato</i>	33
4.4.11. Complejo [Ni(II)(rac-Me ₆ [14]anoN ₄)]-benzoato monoperclorato monohidrato	34
5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	35
5.1. Estructura cristalina y propiedades de los compuestos sintetizados	35
5.1.1. Complejo de diaza-18-corona-6 con ácido antrafláxico y agua 1:2:2	35
5.1.2. Complejo de diaza-18-corona-6 con ácido 2,5-piridíndicarboxílico y agua 1:2:2	42
5.1.3. Complejo de diaza-18-corona-6 con ácido 2,2'-ditiosalicílico y agua 1:1:1.75	51
5.1.4. Complejo de 5,7-dioxociclám con ácido antrafláxico 1:1.5	55
5.1.5. Complejo de ciclám con ácido antrafláxico y agua 1:1:2	59
5.1.6. Complejo bis-[Ni(II)(rac-Me ₆ [14]anoN ₄)]-2,5-piridíndicarboxilato diperclorato monohidrato	63
5.1.7. Complejo [Ni(II)(rac-Me ₆ [14]anoN ₄)]-benzoato monoperclorato monohidrato	74
5.2. Otros compuestos sintetizados	79
5.2.1. Complejo de [15]anoN ₄ con ácido antrafláxico y agua	79
5.2.2. Complejo de NiTMTAA con TCNQ 1:1	81
5.2.3. Complejo de CuDADMTA con TCNQ 1:1	84
5.2.4. Complejo bis-[Ni(II)(rac-Me ₆ [14]anoN ₄)]-3,5-piridíndicarboxilato diperclorato hidrato	85
5.3. Casos especiales	88
5.4. Propiedades magnéticas de los compuestos sintetizados	94
5.5. Propiedades conductoras de los compuestos sintetizados	96
5.6. Simulaciones moleculares de los complejos de níquel de alto espín	105
6. CONCLUSIONES	119
7. BIBLIOGRAFÍA	123

1. INTRODUCCIÓN

La química supramolecular (Lehn y otros, 1996) es un campo altamente interdisciplinario que cubre tanto aspectos químicos, como físicos y biológicos, de las especies químicas de complejidad más grande que las moléculas mismas que se mantienen unidas y organizadas por medio de interacciones no covalentes. Uno de los aspectos más importantes y rápidamente desarrollados de la química supramolecular es la síntesis de cristales moleculares, la cual es también un objetivo mayor de otra área relativamente nueva, la ingeniería cristalina: "Ingeniería cristalina se define como entendimiento de las interacciones intermoleculares en el contexto del empaquetamiento cristalino, por un lado, y como la utilización del dicho entendimiento en el diseño de los sólidos nuevos con las propiedades físicas y químicas deseadas, por el otro" (Desiraju, 1996). Los cristales moleculares, que consisten de las moléculas orgánicas, organometálicas o de los complejos de coordinación, cuales están ensamblados en el estado sólido como la consecuencia de las interacciones no-covalentes, son los objetos de investigaciones numerosas durante varias últimas décadas. El interés hacia tales materiales es el resultado de la posibilidad de manipular con las propiedades de los cristales singulares en el estado sólido a través de la variación sistemática de sus estructuras moleculares y de las propiedades de sus componentes moleculares. Para la química supramolecular, los compuestos macrocíclicos son una de las clases de compuestos más atractivas y estudiadas, por la diversidad de sus estructuras moleculares (tipo y número de átomos donadores, iones de metales, grado de saturación del anillo macrocíclico, etc.) y posibilidades de formación de varios tipos de enlaces en el sistema. Por lo mismo, los compuestos macrocíclicos deben ser de un gran interés para la ingeniería cristalina; pero esta ciencia todavía no es capaz de predecir la estructura de materiales tan complejos como estos compuestos.

Los cristales moleculares que contienen componentes macrocíclicos tipo poliaza (normalmente en forma catiónica) y moléculas aromáticas (normalmente en forma aniónica), a su vez, son especialmente importantes porque, debido a la posibilidad de transferencia de carga, pueden presentar algunas propiedades interesantes no solamente desde el punto de vista químico, sino para el uso práctico, por ejemplo como semi- y superconductores y materiales para óptica no lineal. Aunque varios representantes de este tipo general han sido reportados hasta ahora, los tipos más comunes siguen siendo las porfirinas, ftalocianinas y sus derivados;

mientras que, los macrociclos poliaza sintéticos menos complejos han sido mucho menos estudiados.

2. ANTECEDENTES

2.1. Interacciones en cristales moleculares

El cristal molecular es una supramolécula infinitamente grande, restringida por el tamaño del cristal. El empaquetamiento cristalino estable está determinado por varios tipos de interacciones: las fuerzas isotrópicas de alcance medio y las anisotrópicas de alcance grande. Para construir supermoléculas con la estructura y las propiedades químicas deseadas es necesario tomar en cuenta las propiedades geométricas y energéticas de diferentes tipos de interacciones intermoleculares. La clasificación de estas interacciones depende de su distancia y direccionalidad (Desiraju, 1996). Las interacciones isotrópicas o no-direccionales son de dispersión y de repulsión; mas comúnmente se les llama las fuerzas de “van der Waals”. Por la razón que la estequiometría de la mayoría de las moléculas orgánicas está dominada por los átomos del carbono y hidrógeno, estas interacciones más típicamente son las interacciones C...C, C...H, H...H (la energía está en el intervalo 5-10 kJ mol⁻¹). La fuerza de las interacciones dispersivas depende inversamente en “6” veces la separación intermolecular ($E \approx 1/r^6$) y es aproximadamente proporcional al tamaño de la molécula. Las interacciones repulsivas son balance de las de la dispersión. Su fuerza depende inversamente en “12” la distancia ($E \approx 1/r^{12}$). Son muy importantes para el empaquetamiento cristalino en los compuestos anfitrión-huésped, especialmente porque determinan la forma y la conformación molecular. A su vez, la importancia relativa de las interacciones C...C, C...H y H...H para algún cristal particular depende también de la estequiometría C:H. Para los compuestos aromáticos la relación C:H es generalmente mucho más grande que para los alifáticos, ellos tienen el número grande de las interacciones C...C, y por esta razón tienden formar las estructuras apiladas. El apilamiento es especialmente favorecido cuando existe la deficiencia electrónica en los anillos, por ésto el apilamiento es el mayor elemento en las construcciones de los complejos de las porfirinas (Desiraju, 1996).

Las interacciones del alcance largo son electrostáticas y anisotrópicas, involucran también a las interacciones heteroatómicas, entre N, O, S, Cl, Br, I, o entre uno de estos

mientras que, los macrociclos poliaza sintéticos menos complejos han sido mucho menos estudiados.

2. ANTECEDENTES

2.1. Interacciones en cristales moleculares

El cristal molecular es una supramolécula infinitamente grande, restringida por el tamaño del cristal. El empaquetamiento cristalino estable está determinado por varios tipos de interacciones: las fuerzas isotrópicas de alcance medio y las anisotrópicas de alcance grande. Para construir supermoléculas con la estructura y las propiedades químicas deseadas es necesario tomar en cuenta las propiedades geométricas y energéticas de diferentes tipos de interacciones intermoleculares. La clasificación de estas interacciones depende de su distancia y direccionalidad (Desiraju, 1996). Las interacciones isotrópicas o no-direccionales son de dispersión y de repulsión; mas comúnmente se les llama las fuerzas de “van der Waals”. Por la razón que la estequiometría de la mayoría de las moléculas orgánicas está dominada por los átomos del carbono y hidrógeno, estas interacciones más típicamente son las interacciones C...C, C...H, H...H (la energía está en el intervalo 5-10 kJ mol⁻¹). La fuerza de las interacciones dispersivas depende inversamente en “6” veces la separación intermolecular ($E \approx 1/r^6$) y es aproximadamente proporcional al tamaño de la molécula. Las interacciones repulsivas son balance de las de la dispersión. Su fuerza depende inversamente en “12” la distancia ($E \approx 1/r^{12}$). Son muy importantes para el empaquetamiento cristalino en los compuestos anfitrión-huésped, especialmente porque determinan la forma y la conformación molecular. A su vez, la importancia relativa de las interacciones C...C, C...H y H...H para algún cristal particular depende también de la estequiometría C:H. Para los compuestos aromáticos la relación C:H es generalmente mucho más grande que para los alifáticos, ellos tienen el número grande de las interacciones C...C, y por esta razón tienden formar las estructuras apiladas. El apilamiento es especialmente favorecido cuando existe la deficiencia electrónica en los anillos, por ésto el apilamiento es el mayor elemento en las construcciones de los complejos de las porfirinas (Desiraju, 1996).

Las interacciones del alcance largo son electrostáticas y anisotrópicas, involucran también a las interacciones heteroatómicas, entre N, O, S, Cl, Br, I, o entre uno de estos

elementos y C o H. Estas fuerzas adquieren carácter covalente como en los enlaces de hidrógeno (N,O)-H...(N,O) “fuertes” o “convencionales”. Las interacciones iónicas son de alcance extremadamente largo y existen entre iones metálicos y los átomos donadores de electrones (por ejemplo O y N); son muy específicas y están controlando efectivamente a la estructura supramolecular.

Los enlaces hidrógeno son las más importantes interacciones direccionales responsables de la construcción supramolecular y son significativos para la ingeniería cristalina. Los atributos geométricos para los enlaces de hidrógeno A-H...B-X son las longitudes A-B, H-B, el ángulo A-H...B (θ), el ángulo H...B-X (ϕ) y la planaridad del sistema AHBX. Los valores de la distancia A-H...B son 100-200 pm para el enlace N-H...O, y 160-180 pm para enlace el O-H...O (Desiraju, 1996). La gran direccionalidad de los enlaces de hidrógeno es conocida y es la base de la ingeniería cristalina, cuando se están usando los grupos -OH, -CO₂H, -CONHR, -CONH₂, etc. Los más simples, los enlaces de 2 centros A-H...B, tienden a la linealidad con θ en el intervalo 150-180°. Por estas razones se los puede usar en la construcción de redes supramoleculares de extensión unidimensional.

Las situaciones cuando la estructura cristalina está controlada por las fuerzas no-direccionales o por las fuerzas direccionales fuertes (como O-H...O, N-H...O) (20-40 kJ mol⁻¹) son extremas y la mayoría de las estructuras está involucrando a las fuerzas direccionales débiles. Las fuerzas direccionales débiles (2-20 kJ mol⁻¹) son de alcance largo y incluyen los siguientes enlaces (Desiraju, 1996):

(a) las interacciones C-H...O y C-H...N, que son bien conocidas por tener la importancia grande en los sistemas químicos y biológicos; las separaciones típicas de C...O(N) están en el intervalo 300-400 pm, con separaciones H...O(N) en el intervalo 220-300 pm y el ángulo θ entre 100-180°;

(b) los enlaces de hidrógeno complementarios O-H...C y N-H...C, o (O,N)-H... π ; mientras que los enlaces de hidrógeno C-H...O y C-H...N son extendidos, los enlaces complementarios a ellos son raros, porque el átomo de C no es tanto electronegativo, como el de O y, también los átomos del C no siempre están situados en las posiciones, que permiten el acceso fácil (en la comparación con el O carbonílico o etérico, que están en una posición cómoda para el acceso fácil de los grupos C-H para formar el enlace C-H...O). Pero el átomo

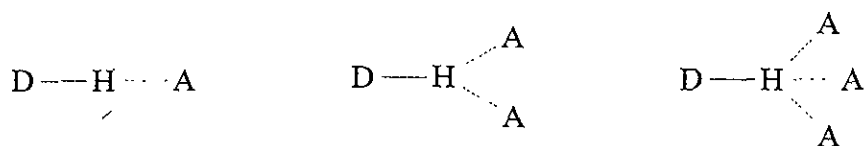
de carbono es suficientemente rico en electrones en alquinos, alquenos y compuestos aromáticos y puede formar un enlace parecido al de hidrógeno con los grupos OH y NH para estabilizar a la estructura cristalina;

(c) las interacciones tipo (Cl,Br,I)⋯(Cl,Br,I) y (Cl,Br,I)⋯(N,O,S); por ejemplo, en algunas redes supramoleculares las moléculas huéspedes de CCl₄ están conectadas por interacciones cortas Cl⋯Cl de 345 pm;

(d) S⋯N, S⋯S, S⋯Cl; por ejemplo, los compuestos del tipo “tetracianoquinodimetano-tetratrafalvaleno” tienen estas interacciones.

2.2. Los enlaces de hidrógeno en la ingeniería cristalina

Entre una gran variedad de interacciones para la ingeniería cristalina los enlaces de hidrógeno son las más importantes. Se los puede clasificar también como simples (que tienen solo un donador y un aceptor), bifurcados (de tres centros), o trifurcados (de cuatro centros) (Aakeröy y Seddon, 1993):



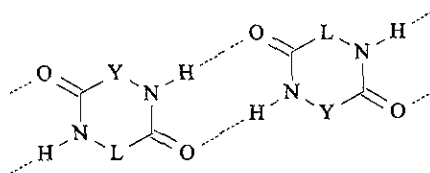
Cuando la distancia D-H es más corta que la H⋯A, D es donador de los enlaces de hidrógeno y A es aceptor. La mayoría de los aceptores de hidrógeno tienen algo en común: poseen un par no compartido de electrones. Algunos aceptores poco comunes, tales como los metales de transición, los alquenos y las nubes aromáticas π , tienen centros de alta densidad electrónica. Los elementos D tienen el efecto de remover la densidad electrónica del átomo de hidrógeno, dejándolo con una carga positiva parcial bastante significativa.

La energía de los enlaces de hidrógeno de las moléculas neutras posee un valor entre 10-65 kJ mol⁻¹, siendo más grande que para las interacciones de van der Waals (<8 kJ mol⁻¹), y más débil que para los enlaces covalentes convencionales. Pero cuando uno de los componentes de los enlaces de hidrógeno es iónico, el valor aumenta hasta 40-190 kJ mol⁻¹. Los resultados de la evaluación de la contribución energética de los enlaces de hidrógeno a la

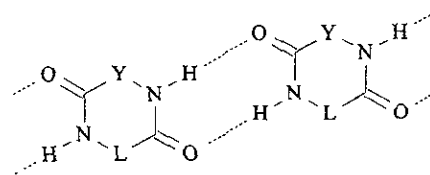
energía de la red del material iónico cristalino muestran un valor de 20-25%. Esto significa que los sistemas de enlaces de hidrógeno pueden servir como instrumento para controlar, direccionar y estructurar las interacciones en la ingeniería cristalina para los sólidos iónicos y moleculares (Aakerøy y Seddon, 1993).

Se ha caracterizado sistemáticamente a las estructuras conteniendo interacciones de los enlaces de hidrógeno y se han identificado los modelos de los enlaces de hidrógeno que ocurren en común entre los grupos específicos funcionales. Etter (Etter, 1991; Etter y otros, 1990) propuso las reglas que describen la selectividad de los grupos funcionales diferentes durante la formación de los enlaces de hidrógeno. Los autores (MacDonald y Whitesides, 1994; Etter, 1991; Etter y otros, 1990) presentaron una serie de ejemplos que muestran 4 motivos fundamentales que pueden ser generados por los enlaces de hidrógeno: dímeros, cadenas, los enlaces intramoleculares y los anillos.

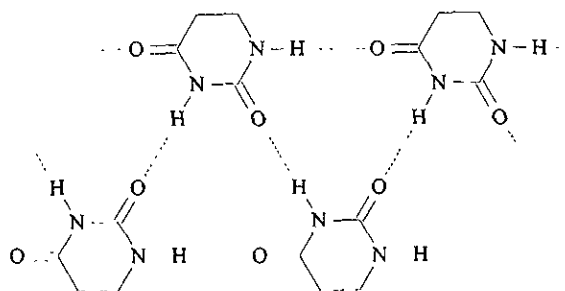
Un problema importante de la ingeniería cristalina es el polimorfismo, cuando se presenta más de una forma cristalina de la molécula. El polimorfismo conformacional, cuando se forman cristales en donde las moléculas adoptan conformaciones diferentes, puede estar limitado al usar moléculas rígidas, pero el polimorfismo orientacional, cuando se forman cristales diferentes de la misma conformación de la molécula, siempre es posible. Por eso, la ciencia de la ingeniería cristalina todavía no es capaz de predecir la estructura precisa de los materiales no conocidos, pero ya se han hecho varios esfuerzos para utilizar los enlaces de hidrógeno como instrumento de la creación de rasgos estructurales específicos (Aakerøy y Seddon, 1993). Las estructuras basadas en diferentes tipos de las amidas se han investigadas más, tomando en cuenta que el grupo amido es muy atractivo como para usarlo en el control de las orientaciones intermoleculares en cristales: es plano, se sintetiza fácilmente, forma a los enlaces de hidrógeno con limitaciones geométricas que se entienden bien. El trabajo de MacDonald y Whitesides (1994) está dedicado a los modelos de los enlaces de hidrógeno para estructuras de varias amidas, tales como dicetopiperazinas y uracilos. Estos compuestos planos forman varios tipos de estructuras planas con los enlaces de hidrógeno: "cintas", "capas" y "listones". El motivo "cinta" se forma cuando cada molécula está conectada por medio de los enlaces de hidrógeno con otras dos moléculas vecinas y cuando los enlaces de hidrógeno entre dos moléculas forma un anillo cíclico de 8 miembros. A su vez, existen varias especies del motivo "cinta". Las moléculas en "cintas" I



forman los dímeros centrosimétricos, que dan las “cintas” no polares. Los motivos en “cintas” del tipo II



están basados en dímeros con la configuración no centrosimétrica (no centrosimetría es la condición absoluta para varios efectos ópticos no lineales), por esto se forman las “cintas” II polares. El motivo “listón”

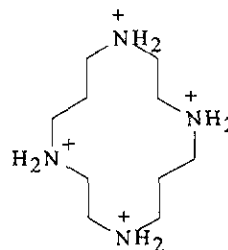
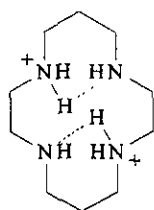


típico para los dihidrouracilos, se genera cuando cada molécula se conecta con 3 o más moléculas por medio de puentes de hidrógeno. Mientras los “listones” son menos atractivos como motivo estructural por tener varias diferentes formaciones generadas con diferentes combinaciones de interacciones N-H...O, las moléculas que forman las “cintas” son muy atractivas para la ingeniería cristalina. Estos agregados lineales y rígidos simplifican el problema de empaquetamiento imponiendo el orden estructural predecible en el cristal. Por ejemplo, en los trabajos sobre diamidas cíclicas se buscan moléculas que forman las “cintas” funcionales: se buscan moléculas que se sintetizan o se modifican fácilmente, forman las “cintas” amplias y tienen propiedades químicas y ópticas interesantes.

2.3. Cristales moleculares de los macrociclos poliazas y compuestos aromáticos

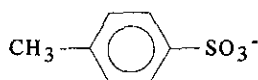
Aunque los compuestos macrocíclicos poliazas son unos de los favoritos en la química supramolecular, en el aspecto de la ingeniería cristalina es obvia la falta de los datos sobre la construcción de los cristales moleculares basados en los macrociclos.

Entre los pocos trabajos en los cuales se trata directamente de la ingeniería cristalina de tales materiales, se necesita mencionar a los artículos de Subramanian y Zaworotko (1993, 1995) sobre las redes supramoleculares basadas en el ligante [14]anoN₄ (o ciclam; ver Tabla 1). El macrociclo normalmente existe en la conformación endodentada (Melson, 1979), la cual facilita la coordinación de los cationes metálicos de transición (Lindoy, 1989). Casi todas las investigaciones sobre las sales de ciclam (Nave y Truter, 1974) se refieren al dicatión [H₂(ciclam)]²⁺ (Bandoli y otros, 1993).



Pero en los trabajos de Subramanian y Zaworotko (1993, 1995) estudiaron las estructuras cristalinas de las sales de [H₄(ciclam)]⁴⁺ que muestran la conformación exodentada cuando los átomos de nitrógeno están orientados hacia fuera de la cavidad del anillo y ocupan las posiciones más lejanas posibles uno de otro en la periferia del anillo. La naturaleza de la red resultante puede ser de 1-D, 2-D, o 3-D (D es dimensión), dependiendo del contraíón y del número de moléculas de disolvente. La cristalización de ciclam tetraprotonado con algunos contraíones apropiados puede provocar la formación de la red 3-D con los enlaces de hidrógeno que contiene 2 tipos de microcanales, ambos contienen dos moléculas de agua por una molécula del catión (Subramanian y Zaworotko, 1993). Por ejemplo, la sal tetracloruro de [H₄(ciclam)]⁴⁺ se cristaliza de las soluciones acuosas ácidas formando la red 3-D con los

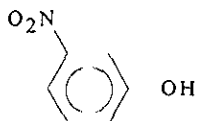
enlaces de hidrógeno entre los cationes vecinos ($\text{N-H}^+\cdots\text{Cl}^-\cdots\text{H-N}^+$) y dos canales de agua: las moléculas de agua que están en uno de los canales están desordenadas (como polímero u oligómero), pero en otro canal forman un polímero simétrico unidimensional $(\text{H}_2\text{O})_n$. En dicho compuesto se muestra la habilidad de los enlaces de hidrógeno para sostener una estructura 3-D abierta al generar a la red del anfitrión para $(\text{H}_2\text{O})_n$. Al mismo tiempo, los cristales moleculares del p-tosilato de $[\text{H}_4(\text{ciclám})]^{4+}$,



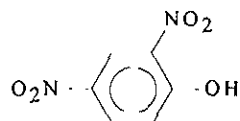
p-tosilato

no incluyen moléculas de agua involucradas en los enlaces de hidrógeno (aunque se encuentra una molécula de agua, la cual ocupa parcialmente la cavidad hidrofóbica): su estructura contiene las capas 2-D de los cationes macrocíclicos separadas por los aniones del ácido p-toluensulfónico. El método de la síntesis del p-tosilato fue la cristalización del ciclám con un exceso grande del ácido (Subramanian y Zaworotko, 1993).

El papel de las moléculas del agua en la formación de los compuestos moleculares estables de los macrociclos tipo corona se ha estudiado en varios trabajos, por ejemplo (Watson y otros, 1984; Caira y otros, 1984; Belamri y Bavoux, 1988). El complejo 1:2:2 de 18-corona-6, 3-nitrofenol y agua (Watson y otros, 1984) es un cúmulo en el cual la corona adopta la conformación D_{3d} y está conectada por medio de los enlaces de hidrógeno de manera centrosimétrica a las dos moléculas de agua que se coordinan al ligante y sirven como donador bifuncional simple.

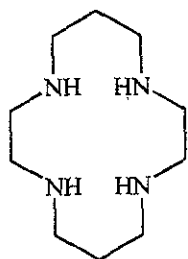
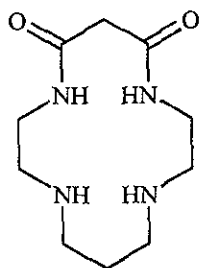


3-nitrofenol

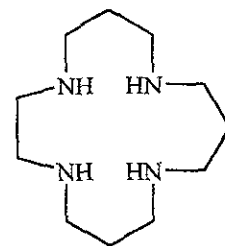
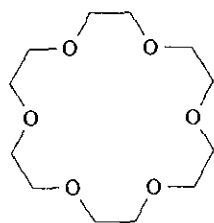


2,4-dinitrofenol

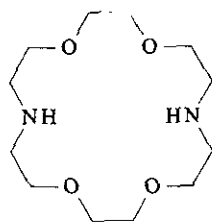
Tabla 1. Ligantes macrocíclicos.

[14]anoN₄ (ciclam)

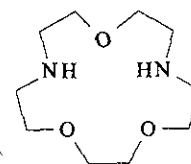
5,7-dioxociclam

[15]anoN₄

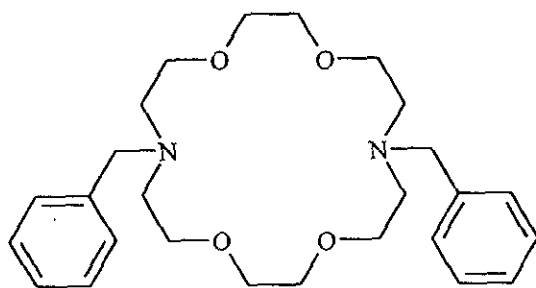
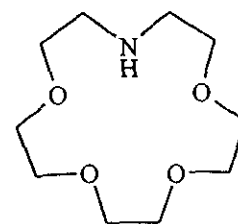
18-corona-6



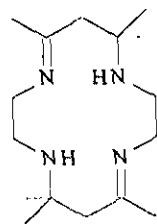
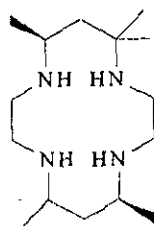
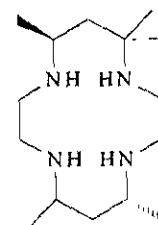
diaza-18-corona-6

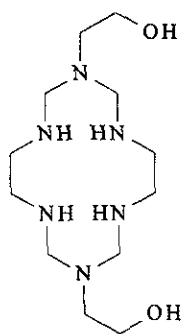


diaza-15-corona-5

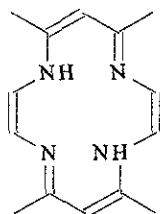
*N,N'*-dibenzildiaza-18-corona-6

monoaza-15-corona-5

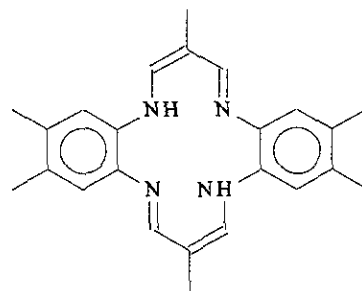
Me₆[14]dienoN₄*meso*-Me₆[14]anoN₄*rac*-Me₆[14]anoN₄



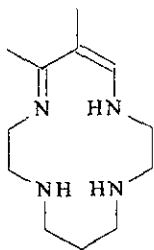
$(C_2H_4OH)_2[14]anoN_6$



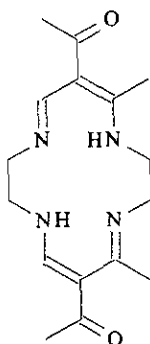
H_2tatma



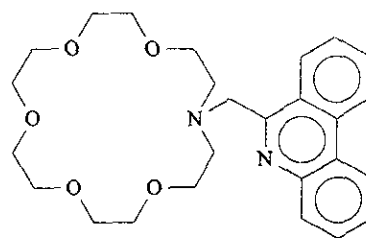
$H_2hMedbtaa$



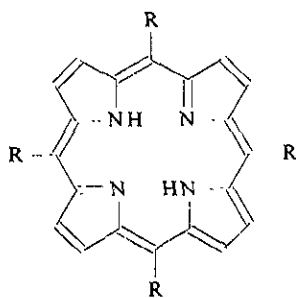
$Me_2[14]dienoN_4$



$H_2DADMTA$



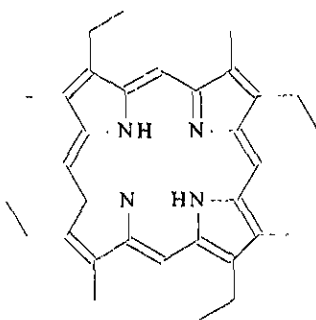
$N\text{-(fenantrenodinilometil)-aza-18-}$
 $corona-6$



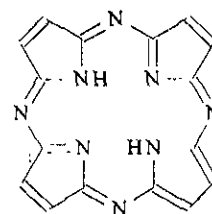
meso- R_4 -porfirina

$R = CH_3, C_6H_5, p-C_6H_4CH_3,$

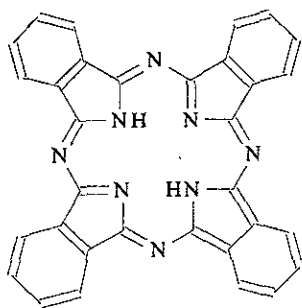
2-hidroxi-1-naftil, etc.



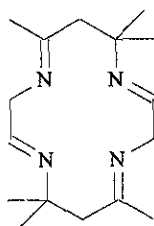
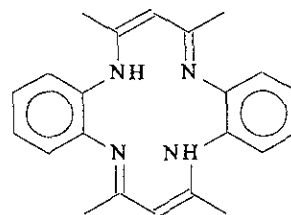
etioporfirina



porfirazina

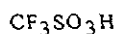


ftalocianina

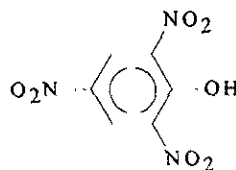
Me₆[14]tetraenoN₄H₂TMTAA

El complejo 1:2:2 de la misma 18-corona-6 con 2,4-dinitrofenol y H₂O (Caira y otros, 1984) es un ejemplo en donde el sustrato (huésped) está coordinado al anfitrión a través de las moléculas de agua, en donde cada molécula de agua forma un enlace de hidrógeno con el grupo hidroxílico del 2,4-dinitrofenol.

Los complejos entre las coronas aza y las moléculas orgánicas que contienen donadores de protones están estabilizados por los enlaces de hidrógeno hacia los átomos de N. Estos complejos muestran varios tipos de los enlaces de hidrógeno, dependiendo de la acidez de los huéspedes. En los complejos con los ácidos relativamente fuertes, tales como ácido trifluorometilsulfónico (Thuéry y otros, 1995a,b) o pícrico (Saleh y otros, 1996),



ácido trifluorometilsulfónico

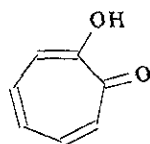


ácido pícrico

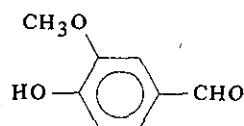
los protones son transferidos a los átomos básicos N. Además, en el caso de algunos huéspedes se pueden observar otros tipos de interacciones. Por ejemplo, en el complejo de ácido pícrico con diaza-15-corona-5 (Saleh y otros, 1996), el cual tiene la estequiometría 1:2, los aniones forman pares (entre los cationes) a través las interacciones apiladas y al mismo tiempo están conectados con las coronas por los enlaces de hidrógeno formando las columnas de los iones. El complejo se sintetiza al mezclar las cantidades equimolares de diaza-15-

corona-5 y ácido pícrico en metanol caliente; la solución se mantiene a reflujo durante 7 horas; los cristales se obtienen por la evaporación lenta durante varios días.

La misma situación se observa con la transferencia de protones para algunos ácidos débiles, tales como 2-hidroxi-2,4,6-cicloheptatrien-1-ona (tropolona) y 4-hidroxi-3-metoxibenzaldehído (Watson y otros, 1988).

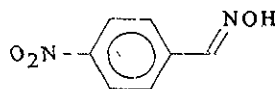


tropolona

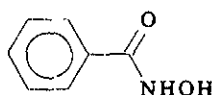


4-hidroxi-3-metoxibenzaldehído

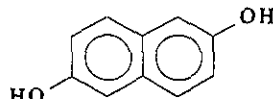
En otros casos, los complejos de las coronas aza con los donadores débiles de protones (por ejemplo, con la oxima del p-nitrobenzaldehído, N-hidroxibenzamida, 2,6-dihidroxi-naftaleno y 2,7-dihidroxi-naftaleno) están estabilizados por los enlaces de hidrógeno sin transferencia de protones a los átomos N (Watson y otros, 1989, 1991).



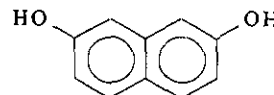
oxima del



p-nitrobenzaldehído N-hidroxibenzamida



2,6-dihidroxi-naftaleno

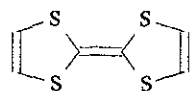


2,7-dihidroxi-naftaleno

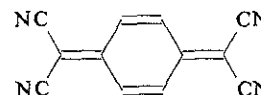
En relación con la cuestión del polimorfismo, es interesante mencionar que existen dos formas de complejos entre diaza-18-corona-6 y 2,7-dihydroxynaphtaleno con la estequiometría 1:1 y 1:2 (Watson y otros, 1989, 1991), dependiendo de la relación molar de los reactivos (la síntesis es bastante simple e incluye el reflujo en acetato de etilo).

La formación de los complejos de transferencia de carga se observa si los donadores y los aceptores de electrones son moléculas aproximadamente planas y tienen enlaces dobles conjugados. En estos sistemas, los cuales típicamente forman las estructuras del tipo "apilamientos", ocurre el traslape de orbitales moleculares π junto (en algunos casos) con una transferencia de carga intermolecular (Pace y otros, 1982), que hace posible la

cooperación de los fenómenos eléctricos y magnéticos. Por ejemplo, en el prototipo de metal orgánico tetratiofulvaleno(TTF)-tetracianoquinodimetano(TCNQ)

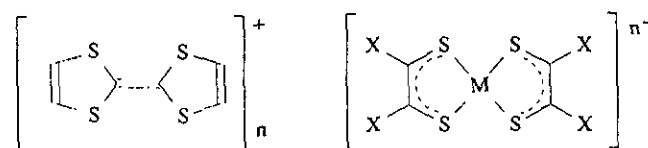


TTF



TCNQ

los apilamientos de estas dos moléculas se forman a través de una transferencia de carga intermolecular, las bandas electrónicas parcialmente ocupadas, lo que resulta en una alta conductividad electrónica (Hatfield, 1979). Los sólidos formados por complejos de metales de transición pueden tener propiedades que resultan de las interacciones cooperativas de electrones en los orbitales de los metales centrales, así como de las interacciones de los sistemas de electrones π de los ligantes. Los esfuerzos para entender las propiedades poco comunes de los complejos TTF-TCNQ y manejar los efectos de las modificaciones químicas de ambos componentes - donador y aceptor - han llevados a la síntesis de nuevos compuestos de este tipo (Interrante y otros, 1975) en los cuales el TCNQ como el aceptor ha sido reemplazado por complejos metálicos de los derivados de bis(ditioleño) (BDT). A sus complejos tipo



$M = \text{Ni, Pd, Pt, Fe, Co, Cu, Au, etc.}; X = \text{H, CH}_3, \text{CN, CF}_3, \text{C}_6\text{H}_5, \text{etc.}; n = 0, 1, 2;$

se les identificó como derivados iónicos de transferencia de carga, donde un electrón ha sido transferido de la molécula de TTF al complejo metálico de BDT. Estos compuestos son aislantes eléctricos con conductividad de $<10^{-9}$ a la temperatura ambiente y además tienen propiedades magnéticas poco comunes.

Las sales de TCNQ son el objeto clásico de los estudios en el área de los conductores moleculares (Delhaes, 1992). La combinación del anión radical TCNQ⁻ y los complejos catiónicos de los metales de transición da numerosos compuestos con propiedades físicas interesantes. Por ejemplo la sal $[\text{Ni}(\text{meso-Me}_6[14]\text{anoN}_4)]^{2+}(\text{TCNQ}^-)_2$ (Muñoz y otros, 1995) se comporta como semiconductor débil. El átomo Ni aquí se encuentra bastante lejos del TCNQ para estar coordinado y los aniones radicales TCNQ forman los dímeros discretos con traslape π que resulta en el estado diamagnético. El complejo fue sintetizado por la reacción de 1 mmol de Li(TCNQ) y 0.5 mmol de $[\text{Ni}(\text{meso-Me}_6[14]\text{anoN}_4)](\text{ClO}_4)_2$ en solución de acetonitrilo-metanol 1:1 a temperatura ambiente y condiciones aeróbicas (Muñoz y otros, 1995).

En el trabajo (Wang y otros, 1988) se reportó acerca de otros ejemplos de los complejos de este tipo. Como métodos sintéticos usaron: (1) la reacción de los complejos tipo $\text{ML}(\text{ClO}_4)_2$ o MLCl_2 con Li(TCNQ) en $\text{H}_2\text{O}-\text{CH}_3\text{CN}$ caliente (donde $\text{M} = \text{Ni}, \text{Cu}$; $\text{L} = \text{Me}_6[14]\text{dienoN}_4, \text{meso-Me}_6[14]\text{anoN}_4, \text{Me}_2[14]\text{dienoN}_4$); y (2) la reacción al mezclar Li(TCNQ), TCNQ en $\text{CH}_3\text{OH}-\text{CH}_3\text{CN}$ y $\text{ML}(\text{ClO}_4)_2$ en $\text{H}_2\text{O}-\text{CH}_3\text{CN}$. De esta manera prepararon los compuestos tipo $\text{ML}(\text{TCNQ})_2$ y $\text{ML}(\text{TCNQ})_3$. Desafortunadamente los autores no lograron obtener cristales para estudiar su estructura por medio de la difracción de rayos X, pero según el análisis por espectroscopía ESR es muy probable que la estructura de estas sales incluya apilamientos de las especies de TCNQ y un arreglo irregular de los cationes alrededor de los apilamientos de TCNQ.

En los compuestos $[\text{M}((\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})_2[14]\text{anoN}_6)(\text{TCNQ})_2]$, donde $\text{M} = \text{Ni}$ o Cu (Ballester y otros, 1994; Azcondo y otros, 1996), el átomo de metal está hexacoordinado por estar rodeado con 4 nitrógenos del ligante macrocíclico y 2 ligantes monodentados axiales de TCNQ⁻. Las interacciones intermoleculares entre los grupos TCNQ de las moléculas vecinas forman unidades diméricas y están conectadas por los enlaces de hidrógeno que involucran a los grupos OH y uno de los átomos de nitrógeno de la unidad vecina de TCNQ. La síntesis de dicho complejo (así como de sus dos análogos con los sustituyentes C_2H_5 o $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ en lugar de $\text{C}_2\text{H}_4\text{OH}$) se llevó a cabo (Ballester y otros, 1994) en dos etapas: (1) la formación del complejo macrocíclico, por ejemplo $[\text{Ni}((\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})_2[14]\text{anoN}_6)]\text{Cl}_2$, por adición de $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ con etilendiamina en metanol a la solución acuosa de formaldehído y amina correspondiente (por ejemplo $\text{NH}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{OH}$) y reflujo posterior; (2) la reacción durante 12

horas de la solución de Li(TCNQ) con el complejo obtenido anteriormente en etanol-agua 1:2. Los materiales sintetizados se comportan como aislantes a temperatura ambiente.

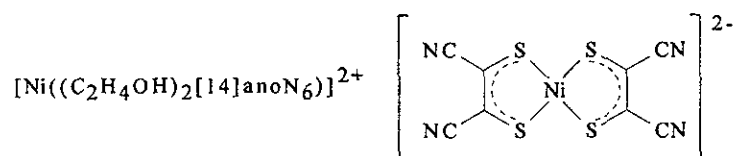
Otro compuesto parecido $[\text{Cu}(\text{ciclam})(\text{TCNQ})_2]\text{TCNQ}$ puede ser sintetizado también en dos etapas (Ballester y otros, 1997). En la primera, el complejo $[\text{Cu}(\text{ciclam})(\text{TCNQ})_2]$ fue obtenido al mezclar la solución de Li(TCNQ) con la solución de 0.5 mmol de $[\text{Cu}(\text{ciclam})](\text{ClO}_4)_2$ en metanol. En la segunda etapa, se mezcla 0.4 mmol de yodo en diclorometano con la solución caliente de $[\text{Cu}(\text{ciclam})(\text{TCNQ})_2]$ en acetonitrilo y se deja 1 día a temperatura ambiente. Como otra opción sintética de un solo paso, se puede llevar a cabo la reacción directa del $\text{Et}_3\text{NH}(\text{TCNQ})_2$ (1 mmol disuelto en acetonitrilo) con $[\text{Cu}(\text{ciclam})](\text{ClO}_4)_2$ (0.5 mmol en metanol); pero la desventaja de este método es un rendimiento menor. En el producto final se encuentran cristales de dos formas, que muestran la diferencia en el apilamiento de los grupos neutros de TCNQ. Comúnmente los isómeros tienen cadenas paralelas de las unidades macrocíclicas, con los iones $(\text{TCNQ})^-$ coordinados a los átomos metálicos.

También pueden funcionar como especies donadoras los complejos de metales de transición planos con los derivados de tetraaza[14]anuleno (Spellane y otros, 1989) que tienen dos tipos de sistemas electrónicos: los orbitales del ion metálico central y los sistemas de electrones π del ligante. El potencial redox de este tipo de complejos puede ser ajustado por sustitución de los hidrógenos periféricos o por variación del átomo metálico central. Los complejos $[\text{Ni}(\text{tatma})_2(\text{A})]$, donde $\text{A} = \text{TCNQ}$ or $\text{NiS}_4\text{C}_4\text{H}_4$, son de transferencia de carga y muestran comportamiento de semiconductores con la conductividad 10^{-4} - 10^{-3} ($\Omega \text{ cm}$)⁻¹ (Spellane y otros, 1989). El compuesto $[\text{Ni}(\text{hMedbtaa})](\text{TCNQ})$ fue reportado en el mismo trabajo (Spellane y otros, 1989). Este sólido molecular se sintetizó al mezclar las soluciones de los reactivos neutros, $[\text{Ni}(\text{hMedbtaa})]$ y TCNQ, en cloruro de metileno. Su estructura consiste de un apilamiento integrado por las moléculas planas de macrociclo y del aceptor. Aunque tiene las propiedades paramagnéticas débiles a temperatura ambiente, el $[\text{Ni}(\text{hMedbtaa})](\text{TCNQ})$, por su tipo de estructura similar a la propuesta por Breslow en la cual existen las interacciones fuertes ferromagnéticas, se considera como un compuesto modelo de los nuevos tipos de ferromagnetos moleculares: es un sólido donador-aceptor de electrones, tiene la estructura "apilamiento" mezclada, y sus iones metálicos se mantienen en posiciones relativamente fijas, dando posibilidad para las interacciones de los espines de los metales

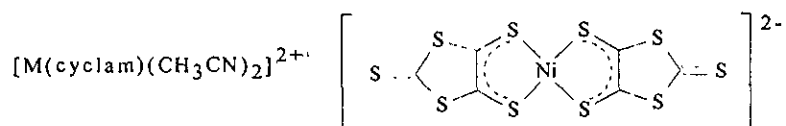
centrales.

Otro complejo semejante, [NiDADMTA](TCNQ), se obtiene por la reacción entre [NiDADMTA] y TCNQ (1:1) en cloroformo caliente (López-Morales y otros, 1985). La estructura cristalina consiste de los apilamientos, donde las moléculas de [NiDADMTA] y de TCNQ se alternan en las columnas infinitas paralelas; las interacciones entre las moléculas pueden ser de tipo van der Waals.

Para concluir con los derivados de los macrociclos sintéticos simples, hay que mencionar a los compuestos de transferencia de carga, los cuales contienen algunos derivados de ditiolato. El complejo:



fue sintetizado por la reacción del cloruro del macrociclo con el complejo aniónico ditiolénico (en la forma de sal de NBU^{4+}) (Shan y otros, 1996). Al estado sólido, este compuesto forma capas bidimensionales y su estructura cristalina está estabilizada por los enlaces de hidrógeno: $\text{N-H}\cdots\text{O}$, $\text{N-H}\cdots\text{S}$, $\text{C-H}\cdots\text{N}$ y $\text{O-H}\cdots\text{S}$. Además aquí existen las interacciones débiles tipo $\text{S}\cdots\text{Ni}$. Muy parecidos son los complejos

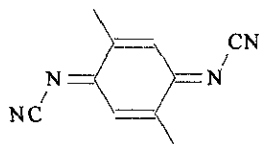


donde $\text{M} = \text{Ni}, \text{Cu}$

obtenidos por la interacción de $[\text{M}(\text{cyclam})](\text{ClO}_4)_2$ en acetonitrilo con la sal NBU_4^+ del complejo aniónico de Ni con isotritionaditiolato (conocido como conductor orgánico y que se usa para construir redes multidimensionales, que contienen complejos metálicos paramagnéticos como componentes) (Oshio, 1993). Mientras en los últimos ejemplos la

estequiometría es 1:1, en otro complejo de transferencia de carga formado por los cationes $[\text{Cu}(\text{ciclám})]^{2+}$ y $\text{N,N}'$ -diciano-2,5-dimetilquinodiimina la estequiometría es 2:5 (Oshio, 1993).

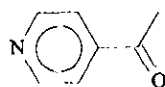
Con el objeto de encontrar nuevos fluoroionóforos para el reconocimiento de cationes, Kiralj y sus colegas (1996) sintetizaron el complejo de $[\text{K}(\text{N}-(\text{fenantridinilometil})\text{-aza-18-corona-}$



$\text{N,N}'$ -diciano-2,5-dimetilquinodiimina

6)]⁺ con ácido pícrico y caracterizaron su estructura cristalina. En este complejo, el átomo de K está coordinado a 5 átomos de O de la corona, al átomo de O fenólico ionizado y a uno de los átomos de O de un grupo o-nitro.

En el complejo $\text{trans-}[\text{RuCl}(\text{ciclám})(4\text{-acpy})]^{+} \text{BF}_4^{-}$ (4-acpy = 4-acetilpiridina) los



4-acetilpiridina

átomos de N del ligante macrocíclico y el átomo Ru se encuentran aproximadamente en el mismo plano, mientras los ligantes Cl y 4-acpy son axiales (Da Silva y otros, 1996).

La presente consideración sería incompleta sin mencionar a las porfirinas, ftalocianinas y porfirazinas. Estos compuestos poseen propiedades muy específicas y a veces muy distintas de las de los macrociclos sintéticos simples (todos los anteriores). En particular, tienen habilidades de autoensamblaje gracias a las interacciones fuertes de apilamiento entre sus anillos aromáticos (Van Nostrum y Nolte, 1996; Byrn y otros, 1996). El traslape entre los orbitales π dentro de los apilamientos bien organizados puede resultar en la obtención de los

materiales unidimensionales interesantes con propiedades conductoras.

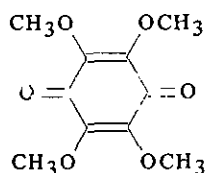
Las porfirinas y metaloporfirinas forman complejos con moléculasceptoras de electrones, tales como nitrocompuestos ácidos, con la estequiometría porfirina-aceptor 1:1 y 1:2 en los cuales el macrociclo está protonado (Grigg y Trocha-Grimshaw, 1978). Las metaloporfirinas tienen una estructura ideal para la formación de los complejos de transferencia de carga, y existen estudios numerosos sobre estos complejos con aceptores orgánicos aromáticos (Byrn y otros, 1996). La mayoría de las moléculas que se utilizan en la ingeniería cristalina tienen muchos grados de libertad conformacional. Esto es la razón porque es difícil predecir la estructura de los cristales formados por estas moléculas. Es necesario eliminar la variedad de conformaciones y con esto limitar el número de direcciones en las cuales las moléculas pueden empacarse durante el crecimiento del cristal. Se requiere entonces del uso de componentes rígidos y de simetría molecular alta; el tamaño también es de gran importancia (Byrn y otros, 1996).

Las moléculas de tetraarilporfirinas cristalizan de manera predecible con la incorporación de una gran variedad de huéspedes, debido a lo que sus moléculas son grandes, rígidas y de alta simetría. Por ejemplo, son muy útiles para la construcción del enrejado tipo clatratos, en donde el enrejado del anfitrión se forma con las moléculas de tetraarilporfirinas, en el cual se incorporan las moléculas huéspedes. Para el desarrollo de los enrejados tipo clatratos prácticamente útiles, las tetraarilporfirinas también tienen otras propiedades que se pueden usar. Son moléculas térmicamente estables, no muy reactivas, muchas de ellas se sintetizan fácilmente, y se pueden modificar químicamente de varias maneras: (1) a través del cambio del átomo de metal o del estado de oxidación de éste; (2) modificación del ligante de la porfirina; (3) adición de ligantes axiales al átomo de metal.

Como un ejemplo, se puede mencionar la obtención de una gran variedad de clatratos de meso-tetrafenil- ($R = C_6H_5$) y meso-tetra-p-tolilporfirina ($R = p-C_6H_4CH_3$) así como sus complejos metálicos (de Mg, Zn, Cd, Cu, CoII, CrII, CrIII, FeIII, MnIII, etc.) con los huéspedes aromáticos tales como piridina, anilina, metoxipirazina, indeno, toluenos y fenoles sustituidos, entre muchos otros (Byrn y otros, 1996; Dastidar y Goldberg, 1996). Los clatratos se preparan típicamente a través de la recrystalización de las porfirinas en dichos compuestos aromáticos como disolventes. En su estructura cristalina las moléculas huéspedes se encuentran dentro de los canales formados por las moléculas de porfirina.

Los cristales del complejo de transferencia de carga de (tetrametilporfirinato)níquel(II) ($R = CH_3$) con TCNQ (1:1) se obtuvieron por difusión lenta del porfirinato disuelto en benceno y TCNQ disuelto en acetonitrilo en un tubo "H" (Pace y otros, 1982). Los cristales se caracterizan por la estructura "apilamiento". Otro complejo molecular se sintetizó por tratamiento de la solución de etioporfirina de Co(II) en cloroformo con un exceso de 1,3,5-trinitrobenzeno (Hill y otros, 1967) (pero no han logrado obtener monocristales). La formación del complejo tipo "sandwich" de etioporfirina de Ni con tetranitrofluorenona (1:2) a través de la evaporación de la solución de los reactivos en cloroformo y su estructura cristalina, fueron reportadas por Grigg y Trocha-Grimshaw (1978).

En la búsqueda de los receptores moleculares para ubiquinona, los autores Hayashi y otros (1997) sintetizaron el complejo cristalino de meso-tetrakis-(2-hidroxi-1-naftil)porfirina con tetrametoxi-p-benzoquinona.



tetrametoxi-p-benzoquinona

Los 4 grupos OH convergentes de dicha porfirina son sitios funcionales arriba del plano del anillo macrocíclico, que forman un complejo fuerte con tetrametoxi-p-benzoquinona gracias a la acción simultánea de las interacciones tipo "apilamiento" y los enlaces de hidrógeno entre los grupos OH, por un lado, y C=O y OCH₃, por otro lado.

3. OBJETIVOS

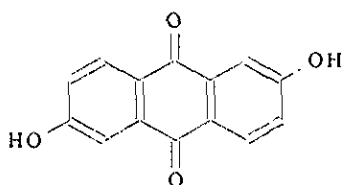
3.1. *Objetivo general*

La obtención de sólidos moleculares orgánicos utilizando el auto-ensamble de moléculas que contienen grupos complementarios de enlace hidrógeno, los cuales permiten explotar las interacciones intermoleculares direccionales asociadas con puentes de hidrógeno y también de las moléculas con interacciones moleculares que se manifiestan a través de una transferencia de carga desde la molécula donadora hacia la aceptora. La investigación de algunas propiedades físicas de los compuestos obtenidos para hacer esfuerzos especialmente en la dirección de la construcción de estructuras cristalinas predecibles con propiedades deseables que presentan interés desde el punto de vista ingenieril y de ciencia de materiales.

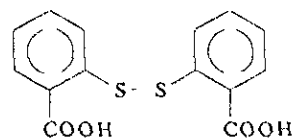
3.2. *Objetivos específicos*

1. La obtención de complejos entre macrociclos protonables y contraiones adecuados para formar las redes supramoleculares desarrolladas, establecidas a través de diferentes interacciones no covalentes. Como componentes macrocíclicos se utilizarán las aminas cíclicas, muchas de las cuales fueron ampliamente estudiadas y caracterizadas cristalográficamente en la literatura: monoaza-15-corona-5, diaza-18-corona-6, *N,N'*-dibenzildiaza-18-corona-6, ciclam ([14]anoN₄), [15]anoN₄ y 5,7-dioxociclam, que contienen fuertes donadores de electrones (los átomos de N y de O). Estos ligantes tienen la siguiente ventaja para ser utilizados en la ingeniería cristalina: se cristalizan en forma protonada en la combinación con moléculas donadoras de protones, formando los complejos estables. Se analizará el papel de los enlaces hidrógeno, de las interacciones direccionales débiles, y de las moléculas de agua en la formación de diferentes motivos supramoleculares obtenidos.

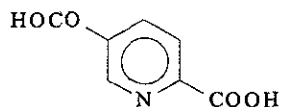
Como las contrapartes en los complejos planteados de obtener, se utilizarán los ácidos aromáticos de estructuras variables - antraflávic, 2,5-, 3,5-piridindicarboxílico y 2,2'-ditiosalicílico:



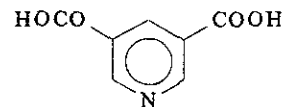
ácido antraflávic



ácido 2,2'-ditiosalicílico



ácido 2,5-piridindicarboxílico



ácido 3,5-piridindicarboxílico

Estos ácidos tienen varios grupos funcionales y heteroátomos (N, O y S), lo que puede proporcionar los rasgos específicos en las redes supramoleculares.

2. La obtención de sólidos moleculares por la combinación entre metalomacrociclos y ácidos aromáticos y el estudio de sus características estructurales. La síntesis de dichos complejos se realizará utilizando el macrociclo tetraaza tipo "Curtis" $[\text{Ni(II)}(\text{rac-Me}_6[14]\text{anoN}_4)]^{2+}$, estudiado ampliamente en la literatura, que tiene capacidad de adoptar la coordinación octaédrica con los ácidos carboxílicos para formar los complejos paramagnéticos. Como ligantes carboxílicos adicionales se usarán los ácidos aromáticos (benzoico, 2,5- y 3,5-piridindicarboxílico) que tienen las moléculas aproximadamente planas y pueden formar motivos supramoleculares conectados por puentes hidrógeno en la fase sólida.

3. La obtención de los sólidos moleculares que contienen los complejos metálicos con ligantes tetraazamacrocíclicos insaturados (como donadores de los electrones) y los π -ácidos (como aceptores de los electrones) para investigar los modos diferentes de la organización y la estabilización de sus estructuras y la probable formación de los complejos con transferencia de carga. Se usarán los complejos de Ni(II) y de Cu(II) con los ligantes TMTAA y DADMTA de los sistemas de enlaces dobles conjugados, por un lado, y el TCNQ como el π -ácido, por el otro. El TCNQ es una molécula plana con un sistema de los enlaces conjugados, un aceptor fuerte de los electrones, lo que se usa frecuentemente para obtener los complejos de las estructuras apiladas con propiedades conductoras y magnéticas importantes.

4. Estudiar por medio de diferentes técnicas las propiedades eléctricas, magnéticas y ópticas de los compuestos obtenidos y analizar la relación estructura-propiedades.

5. Intentar la simulación molecular de la geometría de algunos complejos obtenidos y de sus espectros ópticos, a través de diferentes métodos, para hacer esfuerzos en la dirección de la predicción de las características estructurales y espectroscópicas. Como modelo se utilizarán los complejos que contienen la unidad $[\text{Ni(II)}(\text{rac-Me}_6[14]\text{anoN}_4)]^{2+}$ y sus espectros de UV-visibles.

4. PARTE EXPERIMENTAL Y TEORICA

4.1. Reactivos

1,4,8,11-Tetraazaciclotetradecano ([14]anoN₄), 1,4,8,11-tetraazaciclotetradecan-5,7-diona (5,7-dioxociclam), 1,4,8,12-tetraazaciclopentadecano ([15]anoN₄), 1,4,10,13-tetraoxa-7,16-diazaciclooctadecano (diaz-18-corona-6), *N,N'*-dibenzil-1,4,10,13-tetraoxa-7,16-diazaciclooctadecano (*N,N'*-dibenzildiaza-18-corona-6), monoaza-15-corona-5 (1,4,7,10-tetraoxa-13-azaciclopentadecano), tetracianoquinodimetano (TCNQ), ácidos 2,5-piridindicarboxílico, 3,5-piridindicarboxílico, 2,2'-ditiosalicílico, benzoico y antraflávicico utilizados en los presentes estudios fueron adquiridos de Aldrich.

Los siguientes complejos de Ni(II) y Cu(II) fueron sintetizados de acuerdo de los métodos reportados en la literatura: [Ni(II)(5,5,7,12,12,14-hexametil-1,4,8,11-tetraazaciclotetradeca-1,8-dieno)](ClO₄)₂ ([Ni(Me₆[14]dienoN₄)](ClO₄)₂ (Curtis, 1964)), [Ni(II)(*meso*-5,5,7,12,12,14-hexametil-1,4,8,11-tetraazaciclotetradecano)](ClO₄)₂ ([Ni(*meso*-Me₆[14]anoN₄)](ClO₄)₂ (Curtis, 1964)), [Ni(II)(*rac*-5,5,7,12,12,14-hexametil-1,4,8,11-tetraazaciclotetradecano)](ClO₄)₂ ([Ni(*rac*-Me₆[14]anoN₄)](ClO₄)₂ (Curtis, 1964)), [Ni(II)(5,5,7,12,12,14-hexametil-1,4,8,11-tetraazaciclotetradeca-1,4,8,11-tetraeno)](ClO₄)₂ ([Ni(Me₆[14]tetraenoN₄)](ClO₄)₂ (Curtis, 1971)), [Ni(II)(7,13-dimetil-6,14-diacetil-1,4,8,12-tetraazaciclopentadeca-5,7,13,15-tetraenato(2-))] ([Ni(Me₂Ac₂[15]tetraenato(2-)N₄)] (Jager, 1968)), [Cu(II)(7,12-dimetil-6,13-diacetil-1,4,8,11-tetraazaciclotetradeca-5,7,12,14-tetraenato(2-))] ([Cu(Me₂Ac₂[14]tetraenato(2-)N₄)] o CuDADMTA (Busch, 1978)) y [Ni(II)(5,7,12,14-tetrametildibenzo-1,4,8,11-tetraazaciclotetradeca-3,5,7,10,12,14,-hexaenato(2-))] ([Ni(Me₄Bzo₂[14]hexaenato(2-)N₄)] o NiTMTAA (Place y otros, 1980)).

4.2. Equipo y mediciones

Para los estudios estructurales por difracción de rayos X, fueron utilizados los difractómetros Nicolet P3/F y Siemens P4/PC con monocromador de grafito e irradiación CuK_α (λ = 1.54178 Å) y MoK_α (λ = 0.71073 Å) (laboratorio de rayos X, Instituto de Química, UNAM). Las detalles del experimento y refinamiento se especifican en cada caso particular.

Los espectros de resonancia magnética nuclear fueron medidos en los espectrómetros JEOL USA 300 MHz y Varian Gemini 200 MHz (laboratorio de RMN, Instituto de Química, UNAM), con el uso de deuterometanol o deuterio-dimetilsulfoxido como disolventes.

Espectrómetros Nicolet Magna 750 FT-IR (pastillas de KBr) y Shimadzu U-160 (laboratorio de espectroscopía de IR y UV-visible, Instituto de Química, UNAM) fueron utilizados para medición de los espectros en el intervalo de luz infrarrojo y visible-ultravioleta, respectivamente.

Los espectros de masas de bombardeo con átomos rápidos (FAB) fueron medidos en el espectrómetro JMS SX102A (laboratorio de espectrometría de masas, Instituto de Química, UNAM), en alcohol nitrobenílico como matriz.

Los análisis termogravimétricos se realizaron en un analizador termogravimétrico General V4.1C Du Pont 2100 con atmósfera del aire y velocidad de calentamiento de 10°C/min (Instituto de Investigaciones en Materiales, UNAM).

Los análisis elementales se realizaron en el laboratorio Galbraith, E.U.A.

4.2.1. Determinación de susceptibilidad magnética

Para la determinación de la susceptibilidad magnética hemos usado la balanza magnética JMS (laboratorio de química inorgánica, Instituto de Química, UNAM), la cual funciona por principio de los imanes móviles y la muestra fija. Las mediciones y los cálculos se realizaron de acuerdo con (Instruction Manual). Cuando la muestra está introducida al campo magnético de la intensidad H (gauss), la inducción magnética B del campo dentro de la muestra se calcula por:

$$B = H + 4\pi I$$

donde I es la intensidad del magnetismo introducido por el campo. La susceptibilidad magnética está definida como la relación de la intensidad del magnetismo introducido en la muestra con la intensidad del campo aplicado. I/H es la susceptibilidad por volumen y tiene símbolo χ_v . Se usa más la susceptibilidad del peso χ_g , que es la relación χ_v/d , donde d es la densidad de la sustancia, en g cm^{-3} . La susceptibilidad del peso χ_g se calcula por la fórmula del método de Evans:

$$\chi_g = CL(R - R_0)/10^9 m$$

donde L es la longitud de la muestra en cm; m es el peso de la muestra en g; R es el valor que está en la pantalla de la balanza para el tubo vacío; R_0 es el valor de la pantalla para el tubo con la muestra; C es la constante de la balanza calibrada. La susceptibilidad molar χ_m es χ_g multiplicada por la masa molecular de la muestra. Para los compuestos que contienen iones

paramagnéticos, χ_m será menos que la susceptibilidad por átomo-gramo de ion paramagnético χ_a , por la contribución diamagnética de otros grupos o ligantes presentes. Como el momento magnético es una característica aditiva, χ_a puede ser obtenido por adición de las correcciones diamagnéticas apropiadas. Para iones paramagnéticos se calcula el momento magnético efectivo de ion, μ_{ef} , en magnetones de Bohr (μ_B):

$$\mu_{ef} = (3kT\chi_a/N\beta^2)^{1/2}$$

donde N es número de Avogadro, β es magnetón de Bohr, k es constante de Boltzmann, T es la temperatura (K). Entonces,

$$\mu_{ef} = 2,828(\chi_a T)^{1/2}$$

Para los compuestos que contienen electrones no-apareados, ambos momentos (espín angular y orbital angular de los electrones) pueden contribuir en el paramagnetismo observado. Sin embargo, para los complejos con los iones de los metales de transición, la contribución orbital está muy apagada por el campo de los ligantes rodeantes. En este caso tenemos la fórmula de “spin-only” simple:

$$\mu_{ef} = [n(n + 2)]^{1/2} \mu_B$$

donde n es número de los electrones no-apareados.

Antes de empezar las mediciones la muestra debe de estar bien molida en un mortero de ágata. Los cristales grandes pueden provocar errores por la anisotropía magnética. Cuando se obtiene para la balanza el voltaje balanceado por un voltímetro digital, se colocan el tubo vacío (ya pesado) al tubo guía de la balanza y se leen los valores en la pantalla. La muestra se introduce dentro del tubo (la longitud de la muestra debe de ser mínimo 1.5 cm), después se pesan y también se mide el valor por la balanza. Los valores positivos o negativos de la pantalla de la balanza nos indican si la muestra es para- o diamagnética.

4.2.2. Determinación de conductividad eléctrica

La resistividad eléctrica de materiales sintetizados fue medida por la técnica de prueba de dos puntos. Las pastillas se prepararon por compactación del compuesto a altas presiones. El espesor de la pastilla fue aproximadamente 1 mm, el diámetro 12.8 mm. Dos contactos de plata fueron hechos con la distancia entre ellos 4 mm y la longitud del contacto fue 10mm. En los compuestos sintetizados, se evaluó la variación de la corriente eléctrica como función de la temperatura a voltaje constante en régimen óhmico. Dentro del equipo utilizado para realizar

las mediciones de variación de corriente como función de temperatura, se empleó un criostato para un intervalo de temperaturas de -150°C hasta 170°C , que se miden con un termopar chromel-alumel. La muestra se fija al dedo frío con pintura de plata; el dedo frío se introduce a la cámara la cual es evacuada hasta una presión de 10^{-3} Torr. Se llena el dedo frío con nitrógeno líquido y se espera hasta que alcance la temperatura mínima de -150°C . Las mediciones se realizan automáticamente, se aplica un voltaje constante de 100 V y se procede a incrementar la temperatura hasta 140°C . Conforme aumenta la temperatura se mide la corriente eléctrica con un picoamperímetro logarítmico. Con los datos anteriores, se determina la resistencia eléctrica de los materiales. A partir de la resistencia eléctrica y utilizando las dimensiones de la pastilla, se determina la conductividad de los compuestos con las relaciones siguientes:

$$R = V/I; \quad \sigma = w/RtL,$$

donde R = resistencia eléctrica del material (Ω), I = corriente eléctrica (A), V = voltaje (V), σ = conductividad ($\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$), t = espesor (cm), L = longitud de los electrodos (cm), w = distancia entre los electrodos (cm).

Para semiconductores orgánicos la conductividad intrínseca varía con la temperatura en forma semejante a la de los materiales inorgánicos:

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-\Delta E/2kT),$$

donde ΔE es la energía de activación, T es la temperatura absoluta, k es la constante de Boltzman y σ_0 es la conductividad a temperatura ambiente.

4.3. Simulaciones moleculares

Todas las simulaciones se realizan en una computadora Pentium II con procesador 350 MHz y memoria RAM de 256 Mb. Se utilizan los métodos de la mecánica molecular MM+ y semi-empíricos Extended Hückel, ZINDO/1, ZINDO/S y PM3 (parametrizado para los metales de transición), los cuales están incluidos al paquete HyperChem™ Versión 5.1 (distribuido por Hypercube Inc., Canadá). Para los cálculos semi-empíricos, la energía se minimiza completamente con el uso de la base Hartree-Fock no-restringida, el algoritmo Polak-Ribiere conjugado, el límite de convergencia de $0.001 \text{ kcal mol}^{-1}$, y el gradiente RMS de $0.001 \text{ kcal } \text{Å}^{-1} \text{ mol}^{-1}$. Todos los cálculos se refieren a las moléculas o iones aislados al

vacío. Para calcular las propiedades electrónicas (densidad de espín y espectros UV-visible), se incluyen las interacciones de configuración.

4.4. Síntesis

4.4.1. Complejo de diaza-18-corona-6 con ácido antrafláxico y agua 1:2:2

262 mg (1 mmol) de diaza-18-corona-6 y 240 mg (1 mmol) del ácido antrafláxico se disuelven en 240 ml de etanol caliente. La solución se evapora hasta un volumen aproximado de 150 ml y se filtra. Una lenta evaporación subsecuente a temperatura ambiente hasta 100 ml produce 210 mg de pequeños cristales poliédricos de color naranja oscuro. Los cristales se filtran y se lavan con aproximadamente 10 ml de la mezcla agua-etanol 1:1. Rendimiento basado en el ácido antrafláxico, 54%. Una fracción adicional del complejo se cristaliza durante evaporación subsecuente. Se usa solamente la primera fracción del producto. Recristalización de la mezcla agua-etanol 1:3 produce cristales apropiados para el estudio estructural por difracción de rayos X.

Análisis elemental: calculado (%) para $C_{40}H_{46}N_2O_{14}$: C = 61.69, H = 5.95, N = 3.60; encontrado: C = 62.32, H = 5.94, N = 3.70.

En los espectros de resonancia magnética nuclear (en CD_3OD , TMS, 20°C, ppm) se encuentran las siguientes bandas: δ 8.08 (d, 4H de HC(4) y HC(8)), 7.50 (d, 4H de HC(1) y HC(5)), 7.09 (dd, 4H de HC(3) y HC(7)) para protones de diferentes tipos en ácido antrafláxico; 3.62 (m, 16H del grupo OCH_2) y 2.88 (m, 8H del grupo NCH_2) en la diazacorona. Los datos de RMN están totalmente de acuerdo con la estequiometría (diaza-18-corona-6)-(ácido antrafláxico) 1:2.

El espectro en el infrarrojo tiene las siguientes bandas: 3438 (ν_{H_2O}), 3288 (ν_{NH}), 3055 (ν_{CH} el ácido), 2879 (ν_{CH_2}), 2821, 1656 ($\nu_{C=O}$ el ácido), 1564 (ν_{CH} el ácido), 1462, 1306 (ν_{CH}), 1109 (ν_{C-O} la corona), 954 (ν_{C-O} la corona), 809, 740, 638, 513, 425 cm^{-1} . Las relaciones de las bandas con las vibraciones se hacen según las referencias: Williams y Fleming, 1973; Yatsimirskii y otros, 1987.

En el espectro de UV-Visible se presentan las siguientes bandas: 205 (transiciones $n-\sigma^*$ en la corona para los cromóforos $-O(:)-$ y $-N(:)-$), 213 (banda nueva, no está presente en los espectros de materias primas, ni en el espectro del ácido antrafláxico ionizado), 217 (pertenece al ácido antrafláxico ionizado), 228 (banda nueva), 246, 271 y 301 ($\pi-\pi^*$, $n-\pi^*$

transiciones electrónicas en el ácido antraflávicico neutro), 315 (banda nueva), 333 (transiciones $n-\pi^*$ en la quinona), 411 (transiciones en la quinona) y 477 nm (pertenece al ácido antraflávicico ionizado) (Williams y Fleming, 1973).

El complejo se descompone a 280°C.

4.4.2. Complejo de diaza-18-corona-6 con ácido 2,5-piridindicarboxílico y agua 1:2:2

131 mg (0.5 mmol) de la diaza-18-corona-6 y 167 mg (1 mmol) del ácido 2,5-piridindicarboxílico se disuelven en la mezcla agua-etanol (1:1 v/v, 50 ml) hirviente. La solución se evapora lentamente a temperatura ambiente hasta un volumen de 20 ml. Los cristales que se obtienen son incoloros y de dimensiones apropiadas para el análisis por difracción de rayos X. Rendimiento 49%.

Análisis elemental calculado (%) para $C_{26}H_{40}N_4O_{14}$: C = 51.98, H = 7.44, N = 9.39; encontrado: C = 53.14, H = 7.22, N = 9.79.

En los espectros de resonancia magnética nuclear (en DMSO, 20°C, ppm) se encuentran las siguientes bandas: δ 8.05 (d, 2H de HC(3)), 8.33 (dd, 2H de HC(4)), 9.10 (s, 2H de HC(6)) para protones en el ácido; δ 3.61 (m, 16H del grupo OCH_2) y 3.05 (m, 8H del grupo NCH_2) en la corona. La estequiometría entre el ácido y la corona no se puede estimar por la superposición de la señal del agua del DMSO con las señales de la corona.

El espectro en el infrarrojo tiene las siguientes bandas: 3432 (ν_{H_2O}), 3086 (ν_{CH} aromáticos), 2868 (ν_{CH_2}), 2466, 1719 ($\nu_{C=O}$ el ácido), 1599 (ν_{CH} aromáticos), 1307, 1273, 1134 (ν_{C-O} la corona), 1111 cm^{-1} (ν_{C-O} la corona). Las relaciones de las bandas con las vibraciones se hacen según las referencias: Williams y Fleming, 1973; Yatsimirskii y otros, 1987.

En el espectro de UV-Visible se presentan las siguientes bandas: 206 (transiciones $n-\sigma^*$ en la corona para los cromoforos $-O(:)-$ y $-N(:)-$), 226 (pertenece al ácido piridindicarboxílico), 251 (transiciones en el anillo piridínico del ácido), 271 nm (transiciones $n-\pi^*$ en el grupo COO del ácido piridindicarboxílico) (Williams y Fleming, 1973).

El complejo se descompone a 260°C.

4.4.3. Complejo de diaza-18-corona-6 con ácido 2,2'-ditiosalicílico y agua 1:1:1.75

131 mg (0.5 mmol) de la diaza-18-corona-6 y 153.2 mg (0.5 mmol) del ácido 2,2'-

ditiosalicílico se desuelven en la mezcla agua-etanol (1:1 v/v, 50 ml) hirviendo. Cristales incoloros del complejo, apropiados para el análisis por difracción de rayos X, se obtiene de una manera similar a la anterior. Rendimiento 52%.

Análisis elemental calculado (%) para $C_{26}H_{39.5}N_2O_{9.75}S_2$: C = 51.64, H = 6.67, N = 4.63, S = 10.60; encontrado: C = 52.56, H = 6.58, N = 4.65, S = 10.58.

En los espectros de resonancia magnética nuclear (en CD_3OD , TMS, $20^\circ C$, ppm) se encuentran las siguientes bandas: δ 7.61 (m), 7.7 (m), 7.9 (m), 8.1 (m) para protones en el ácido; δ 3.73 (m, 16H del grupo OCH_2) y 3.21 (m, 8H del grupo NCH_2) en la corona. El complejo no se disuelve bien, no se puede hacer la integración correcta por la presencia de mucho ruido en el espectro y por la superposición de las señales de la corona y del metanol, por lo tanto esta técnica sirve como la técnica cualitativa en el presente caso.

El espectro en el infrarrojo tiene las siguientes bandas: 3449 (ν_{H_2O}), 2870 (ν_{CH_2}), 2486 (ν_{OH} el ácido), 1594 ($\nu_{C=O}$ el ácido), 1547 (ν_{CH} aromáticos), 1371, 1135 (ν_{C-O} la corona), 1106 (ν_{C-O} corona) cm^{-1} . Las relaciones de las bandas con las vibraciones se hacen según las referencias: Williams y Fleming, 1973; Yatsimirskii y otros, 1987.

En el espectro de UV-Visible se presentan las siguientes bandas: 204 (transiciones $n-\sigma^*$ en la corona para los cromoforos $-O(:)-$ y $-N(:)-$), 218 (transiciones $n-\sigma^*$ en el ácido ditiosalicílico para el grupo carboxílico), 241 y 252 (transiciones en el anillo aromático), 283 y 305 nm (transiciones $n-\pi^*$ en el ácido para el grupo carboxílico) (Williams y Fleming, 1973).

El complejo se descompone a $180^\circ C$.

4.4.4. Complejo de 5,7-dioxociclám con ácido antraflávicico 1:1.5

228 mg (1 mmol) del 5,7-dioxociclám y 240 mg (1 mmol) del ácido antraflávicico se disuelven en la mezcla agua-etanol (1:1 v/v, 100 ml) hirviendo. Después, se filtra el residuo insoluble y el filtrado se evapora lentamente a temperatura ambiente hasta un volumen de aproximadamente 40 ml. Durante la evaporación, se precipita el producto cristalino (rendimiento 82%, basado en el ácido antraflávicico) de color rojo oscuro. Las dimensiones de cristales obtenidos son apropiadas para el análisis por difracción de rayos X.

Análisis elemental: calculado (%) para $2C_{10}H_{20}N_4O_2 \cdot 3C_{14}H_8O_4$: C = 63.26, H = 5.48, N = 9.52; encontrado (Galbraith): C = 63.50, H = 5.42, N = 9.68.

En los espectros de resonancia magnética nuclear (en CD₃OD, TMS, 20°C, ppm) se encuentran las siguientes bandas: δ 8.08 (d, 2.3H de HC(4) y HC(8)), 7.50 (d, 2.2H de HC(1) y HC(5)), 7.09 (dd, 2.7H de HC(3) y HC(7)) en el ácido antraflávido; 3.40 (m, 4H de los grupos CH₂(3 y 9)), 3.14 (s, 2H del grupo CH₂(6) entre los grupos carbonilos), 2.80 (m, 8H de los grupos CH₂(2,10,12,14)) y 1.73(m, 2H del grupo CH₂(13)) en el macrociclo.

El espectro en el infrarrojo tiene las siguientes bandas: 3335 (ν_{NH} , ν_{OH}), 3051 (ν_{CH} aromáticos), 2947, 2853 (ν_{CH_2}), 1686 ($\nu_{\text{C=O}}$ el ácido), 1651 ($\nu_{\text{C-O}}$ la corona), 1551 (ν_{CH} aromáticos), 1469, 1301, 884, 731, 563 cm⁻¹. Las relaciones de las bandas con las vibraciones se hacen según las referencias: Williams y Fleming, 1973; Yatsimirskii y otros, 1987.

Las bandas del espectro UV-Visible: 473 y 440 (pertenecen al ácido antraflávido ionizado), 338 (banda nueva, no está presente en los espectros de las materias primas, ni en el espectro del ácido antraflávido ionizado), 322 (transiciones n- π^* en la quinona para el grupo C=O), 300 (transiciones n- π^* en el dioxociclám para el grupo C=O), 287, 273 y 246 (las bandas también están presentes en el espectro del ácido antraflávido neutro) y 217 nm (transiciones n- σ^* en el dioxociclám para el grupo -NH(:-)) (Williams y Fleming, 1973).

El complejo se descompone a 330°C.

4.4.5. Complejo de ciclám con ácido antraflávido y agua 1:1:2

1 g (5 mmol) del ciclám se disuelve en 50 ml de la mezcla agua-etanol (1:1 v/v); y 2.4 g (10 mmol) del ácido antraflávido se disuelven en otros 50 ml del mismo disolvente. Las soluciones obtenidas se mezclan y posteriormente la solución final se agita con calentamiento durante 2 horas; después, se evapora hasta un volumen aproximado de 20 ml. El exceso del ácido antraflávido, que se precipita primero, se filtra. El producto cristalino, que se precipita durante los próximos días, tiene color anaranjado (rendimiento 2.9 g o 61%, basado en el ácido antraflávido).

Análisis elemental: calculado (%) para C₁₀H₂₄N₄C₁₄H₈O₄ 2H₂O: C = 60.49, H = 7.61, N = 11.76; encontrado: C = 60.57, H = 7.55, N = 11.65.

En los espectros de resonancia magnética nuclear (en CD₃OD, TMS, 20°C, ppm) se encuentran las siguientes bandas: δ 8.02 (d, 2H de CH(4), CH(8)), 7.41 (d, 2H de CH(1) y CH(5)), 6.98 (dd, 2H de CH(3) y CH(7)) en el ácido antraflávido; 1.79 (m, 4H de los grupos

CH₂), 2.9 (m, 16 H de los grupos NCH₂) en el macrociclo.

El espectro en el infrarrojo tiene las siguientes bandas: 3385 (difusa) (ν_{H₂O}), 3263 (ν_{NH}), 2951, 2845 (ν_{CH₂}), 2360 (difusa) (ν_{OH}), 1647 (ν_{C=O} ácido), 1560 (ν_{C=C}), 1470, 1435, 1333 (ν_{OH}), 1304 (ν_{C-O}), 1221, 1074 (ν_{C=O}), 986, 878, 733 y 563 cm⁻¹. Las relaciones de las bandas con las vibraciones se hacen según las referencias: Williams y Fleming, 1973; Yatsimirskii y otros, 1987.

Las bandas del espectro UV-Visible: 475, 425 y 334 (las bandas también están en el espectro del ácido antraflávido ionizado), 320, 272 y 246 (transiciones en la quinona), 300 y 285 (las bandas también están en el espectro del ácido antraflávido neutro) y 217 nm (transiciones n-σ* en el macrociclo para el grupo -NH(:-)) (Williams y Fleming, 1973).

El complejo se descompone a 260°C.

4.4.6. Complejo de [15]anoN₄ con ácido antraflávido y agua

107 mg (0.5 mmol) del [15]anoN₄ y 240 mg (1 mmol) del ácido antraflávido se disuelven en la mezcla agua-etanol (1:3 v/v, 120 ml) hirviente. Después, la solución se hierve durante 10 min y el residuo insoluble se filtra, el filtrado se deja para varios días a temperatura ambiente. Al evaporar el filtrado hasta un volumen aproximado de 60 ml, en las paredes del vaso crecen policristales (tamaño de 2 mm en promedio) del producto, de color rojo-violeta oscuro, casi negro, a los cuales se aíslan y se lavan con aproximadamente 10 ml de la mezcla agua-etanol 1:1 (125 mg, rendimiento 38% basado en el ácido antraflávido).

Análisis elemental: calculado (%) para C₁₁H₂₆N₄·3C₁₄H₈O₄·3H₂O: C = 64.36, H = 5.71, N = 5.66; encontrado (Galbraith): C = 64.66, H = 5.93, N = 5.54.

En los espectros de resonancia magnética nuclear (en CD₃OD, TMS, 20°C, ppm) se encuentran las siguientes bandas: δ 8.03 (d, 6H de CH(4) y CH(8)), 7.40 (d, 6H de CH(1) y CH(5)), 6.96 (dd, 6H de CH(3) y CH(7)) en el ácido antraflávido; 1.69 (m, 6H de los grupos CH₂), 2.70 (m, 16H de los grupos NCH₂) en el macrociclo.

El espectro en el infrarrojo tiene las siguientes bandas: 3520 (ν_{H₂O}), 3072 (ν_{CH} aromáticos), 2835 (ν_{CH₂}), 1660 (ν_{C=O} el ácido), 1570 (ν_{CH} aromáticos), 1310 (ν_{OH}), 1080, 886, 734 cm⁻¹. Las relaciones de las bandas con las vibraciones se hacen según las referencias: Williams y Fleming, 1973; Yatsimirskii y otros, 1987.

Las bandas del espectro UV-visible: 474 y 336 (estas bandas también están presentes en el espectro del ácido antraflávic ionizado), 430 (la banda nueva, no está presente en los espectros de las materias primas, ni en el espectro del ácido antraflávic ionizado), 321, 273 y 246 (transiciones en la quinona), 300 y 286 (transiciones $n-\pi^*$ en el ácido antraflávic neutro) y 217 nm (transiciones $n-\sigma^*$ en el macrociclo para el grupo $-\text{NH}(\text{:})-$) (Williams y Fleming, 1973).

El complejo se descompone a 280°C.

4.4.7. Complejo de NiTMTAA con TCNQ 1:1

401 mg (1 mmol) de NiTMTAA y 204 mg (1 mmol) de TCNQ se disuelven en 80 ml de acetonitrilo caliente. La solución obtenida se evapora hasta un volumen aproximado de 20 ml, los cristales muy pequeños de color verde oscuro se separan por filtración y se lavan con aproximadamente 5 ml de acetonitrilo. Rendimiento, 454 mg (75%).

Análisis elemental: calculado (%) para $\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{Ni}\cdot\text{C}_{12}\text{H}_4\text{N}_4$: C = 67.46, H = 4.33, N = 18.51; encontrado: C = 67.28, H = 4.41, N = 18.24.

El espectro en el infrarrojo tiene las siguientes bandas: 3030 (ν_{NH}), 2216 ($\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$ TCNQ), 2178, 2117 (ν_{CN} TCNQ), 1541 ($\nu_{\text{C}=\text{N}}$ macrociclo), 1465 ($\nu_{\text{C}=\text{C}}$), 1393, 837 (δ_{CH}), 430 cm^{-1} . Las relaciones de las bandas con las vibraciones se hacen según referencias (Williams y Fleming, 1973).

Las bandas del espectro UV-Visible para el compuesto obtenido: 842 (transiciones en el TCNQ ionizado), 783 (transiciones en el TCNQ ionizado), 743, 688 y 679 (transiciones en el TCNQ ionizado), 642, 589, 543, 394 (d-d transiciones en Ni (II) octaédrico (Martin y otros, 1977)), 307 y 268 ($n-\pi^*$ transiciones en el macrociclo (Williams y Fleming, 1973)) y 207 nm (transiciones en el anillo aromático (Williams y Fleming, 1973) del macrociclo).

Las bandas de UV-visible para NiTMTAA: 586, 498, 392, 312, 268, 245, 209 nm.

Las bandas de UV-visible para TCNQ: 394, 274, 229 nm.

Las bandas de UV-visible para LiTCNQ: 842, 784, 743, 688, 680, 262 nm.

El complejo se descompone a >280°C.

4.4.8. Complejo de CuDADMTA con TCNQ 1:1

366 mg (1 mmol) de CuDADMTA y 204 mg (1 mmol) de TCNQ se disuelven en 80

ml de acetonitrilo caliente. Después de evaporación de la solución obtenida hasta un volumen aproximado de 15 ml, los cristales muy pequeños como polvo, de color verde-café oscuro (casi negro) se separan por filtración y se lavan con aproximadamente 10 ml de acetonitrilo. Rendimiento, 284 mg (50%).

Análisis elemental: calculado (%) para $C_{16}H_{22}N_4Cu \cdot C_{12}H_4N_4$: C = 58.99, H = 4.60, N = 19.65, Cu = 11.15; encontrado: C = 57.95, H = 4.61, N = 19.57, Cu = 11.08.

El espectro en el infrarrojo tiene las siguientes bandas: 3429 (ν_{NH}), 2178 ($\nu_{C \equiv N}$ TCNQ), 2155 ($\nu_{C \equiv N}$ TCNQ), 1569 ($\nu_{C=C}$ conjugados con anillo aromático), 1505 ($\nu_{C=N}$ el macrociclo), 1329 ($\nu_{C=C}$ externa), 1283, 1114 cm^{-1} . Las relaciones de las bandas con las vibraciones se hacen según las referencias: Williams y Fleming, 1973; Yatsimirskii y otros, 1987.

Las bandas del compuesto en el espectro UV-Visible: 842, 784, 743, 689 y 679 (transiciones en el TCNQ ionizado), 589 (d-d transiciones en Cu (II) (Martin y otros, 1977, 1980)), 471, 446, 438 y 429 (las bandas nuevas, no están presentes en los espectros de las materias primas, ni en el espectro del TCNQ ionizado), 396 (transiciones $n-\pi^*$ en el TCNQ neutro), 312 (transiciones $n-\pi^*$ en el macrociclo para el grupo C=O (Williams y Fleming, 1973)), 264 y 207 nm (transiciones en el macrociclo).

Las bandas de UV-visible del CuDADMTA: 312, 264, 250, 242, 207 nm.

El complejo se descompone a $>250^\circ C$.

4.4.9. Complejo bis-[Ni(II)(rac-Me₆[14]anoN₄)]-2,5-piridíndicarboxilato diperclorato monohidrato

El complejo se sintetiza a través del siguiente método. $[Ni(rac-Me_6[14]aneN_4)](ClO_4)_2$ (0.54 g, 1 mmol) se disuelve en 50 ml de agua. 0.16 g (1 mmol) del ácido 2,5-pyridíndicarboxílico se suspende en 50 ml de agua, después a esta solución se adiciona NH_4OH hasta la disolución total del ácido. Las dos soluciones obtenidas se combinan y el valor de pH se ajusta a ca. 12 a través de adición de NH_4OH . El color primero de la solución es azul, después el color se cambia al verde oscuro. La solución se agita con calentamiento durante 1 hora, después se evapora hasta la mitad. Los cristales de color azul-violeta se forman en una semana a temperatura ambiente, y se separan de la solución por la filtración (0.38 g, rendimiento 72 %).

Los datos de análisis elemental calculados (%) para $C_{39}H_{77}Cl_2N_9Ni_2O_{13}$: C = 43.84, H

= 7.26, N = 11.80. Los datos de análisis elemental obtenidos: C = 43.83, H = 7.51, N = 11.73.

Las bandas más intensas en el espectro de infrarrojo (cm^{-1}): 3411 ($\nu_{\text{H}_2\text{O}}$), 3257 (ν_{NH} , OH), 2971 (ν_{CH_3}), 1633 ($\nu_{\text{C=O}}$), 1609 (ν_{CH} ácido), 1458 (δ_{CH_3}), 1390, 1363, 1170 ($\nu_{\text{C-O}}$), 1092 (ν_{ClO_4}), 979, 835, 624 (ν_{ClO_4}). Las relaciones de las bandas con las vibraciones se hacen según las referencias: Williams y Fleming, 1973; Yatsimirskii y otros, 1987.

El espectro UV-Vis contiene las siguientes bandas [nm (ϵ): 210 (76,200) (transiciones $n-\sigma^*$ en el ácido para el grupo C=O (Williams y Fleming, 1973)), 229 (26,800) (transiciones que también están presentes en el espectro del macrociclo), 269 (8390) (transiciones en el anillo piridínico (Williams y Fleming, 1973)), 365 (134), 448 (73) y 568 (30) (d-d transiciones en Ni (II) octaédrico (Martin y otros, 1977)).

El espectro de masas tiene los siguientes patrones (m/z): 341, 508, 850, 950, 1050, 1457, 1557, 1999 (la correspondencia de las señales ver en el párrafo 5.1.6.).

El complejo se descompone a 280°C.

4.4.10. Complejo bis-[Ni(II)(rac-Me₆[14]anoN₄)]-3,5-piridíndicarboxilato diperclorato hidrato

El presente complejo se sintetiza según el método descrito en el párrafo anterior (página 32) para el análogo con el ácido 2,5-piridíndicarboxílico (rendimiento 75 %).

Los datos de análisis elemental calculados (%) para $\text{C}_{39}\text{H}_{83}\text{Cl}_2\text{N}_9\text{Ni}_2\text{O}_{16}$: C = 41.73, H = 7.45, N = 11.23. Los datos de análisis elemental obtenido: C = 41.80, H = 7.47, N = 11.09.

Las bandas más intensas en el espectro de infrarrojo (cm^{-1}): 3431 (difusa) ($\nu_{\text{H}_2\text{O}}$), 3260 (ν_{NH} , ν_{OH}), 2932 (ν_{CH_2}), 1599 ($\nu_{\text{C=O}}$), 1545 ($\nu_{\text{C=N}}$), 1448 (δ_{CH_3}), 1396 (ν_{CH} aromáticos), 1169 ($\nu_{\text{C=O}}$), 1086 (ν_{ClO_4}), 968, 773, 744, 627 (ν_{ClO_4}). Las relaciones de las bandas con las vibraciones se hacen según las referencias: Williams y Fleming, 1973; Yatsimirskii y otros, 1987.

El espectro UV-Vis contiene las siguientes bandas: 216 ($n-\sigma^*$ en el ácido para el grupo C=O (Williams y Fleming, 1973)), 341 y 575 (d-d transiciones en Ni (II) octaédrico (Martin y otros, 1977)).

El espectro de masas tiene los siguientes patrones (m/z): 341, 508, 850, 950 (vease la correspondencia en el párrafo 5.2.4.; páginas 87-88).

El compuesto se descompone a 200°C.

4.4.11. Complejo [Ni(II)(rac-Me₆[14]anoN₄)]-benzoato monoperclorato monohidrato

0.54 g (1 mmol) del [Ni(II)(rac-Me₆[14]aneN₄)](ClO₄)₂ se disuelven en 25 ml de agua; y 0.17 g (1.4 mmol) del ácido benzoico se disuelven en otros 25 ml de agua, se adicionan unas gotas NH₄OH a esta solución, y se calienta para la disolución total del ácido. Las dos soluciones obtenidas se mezclan y el valor de pH se ajusta a valor 11 por adición de NH₄OH. Inmediatamente aparecen los cristales de color azul-violeta sobre la superficie de la solución de color amarillo. El precipitado se filtra (0.41 g, rendimiento 73%). En dos días, en el filtrado se observan más cristales del mismo color, de tamaño más grande y en forma de prisma, que se utilizan para el análisis por difracción de rayos X.

Análisis elemental: calculado (%) para C₂₃H₄₃N₄ClNiO₇: C = 48.00, H = 7.43, N = 9.74, Ni = 10.21; encontrado: C = 47.48, H = 7.45, N = 9.63, Ni = 10.09.

Las bandas más intensas en el espectro de infrarrojo (cm⁻¹): 3434 (difusa) (ν_{H₂O}), 3255 (ν_{NH}, ν_{OH}), 2970 (ν_{CH₃}), 1535 (ν_{C=O}), 1423 (ν_{CH} aromáticos), 1167 (ν_{CO}), 1105 (ν_{ClO₄}), 959, 852, 729, 684 (ν_{CH} aromáticos), 624 (ν_{ClO₄}). Las relaciones de las bandas con las vibraciones se hacen según las referencias: Williams y Fleming, 1973; Yatsimirskii y otros, 1987.

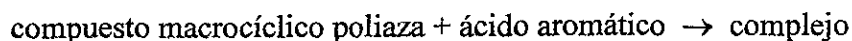
El espectro UV-Vis contiene las siguientes bandas: 226 (transiciones que también están presentes en el espectro del ácido), 365, 578 y 726 (d-d transiciones en Ni (II) octaédrico (Martin y otros, 1977)).

Los patrones encontrados en el espectro de masas (m/z): 341, 441, 463, 1027 (vease la correspondencia en el párrafo 5.1.7; página 78).

El compuesto se descompone a 220°C.

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Todos los complejos supramoleculares obtenidos en el presente investigación fueron sintetizados a través de la siguiente esquema general:



5.1. Estructura cristalina y propiedades de los materiales sintetizados

5.1.1. Complejo de diaza-18-corona-6 con ácido antraflávic y agua 1:2:2

Como aparece del análisis elemental, la proporción diaza-18-corona-6 al ácido antraflávic en el complejo sintetizado es 1:2. Al mismo tiempo, el uso de esta proporción de materias primas no es conveniente para la preparación del complejo, porque resulta en la precipitación de una cantidad significativa del ácido antraflávic antes de la cristalización del producto. Este hecho puede ser explicado por la baja acidez del ácido antraflávic ($pK_{a1} = 10.32$; $pK_{a2} = 12.75$), y puede ser evitado por el uso de proporciones diaza-18-corona-6 al ácido antraflávic 1:1. Cabe mencionar que el control estequiométrico fue posible en un caso muy semejante (Watson y otros, 1989, 1991), de los complejos de diaza-18-corona-6 con compuestos muy similares al ácido antraflávic - 2,6-dihidroxinaftaleno y 2,7-dihidroxinaftaleno: reflujo de las materias primas a las proporciones 1:1 y 1:2 produjo los complejos 1:1 y 1:2, respectivamente.

El resumen de la colección de los datos cristalográficos y refinamiento de la estructura del complejo (diaza-18-corona-6)-(ácido antraflávic)-agua 1:2:2 se presenta en la Tabla 2. Según los datos cristalográficos obtenidos, las moléculas de la corona en la red cristalina están doblemente protonadas y adoptan una conformación aproximada de la "silla". Los cuatro átomos de O del macrociclo están en un plano (para la numeración de los átomos, véase el diagrama ORTEP en Figura 1). Las distancias O(1)...O(10) y O(4)...O(13) son 5.736 y 4.980 Å, respectivamente, mientras que en la molécula de diaza-18-corona-6 neutra son aproximadamente iguales entre sí: 5.612 y 5.660 Å (Chekhlov y otros, 1991), respectivamente. Los extremos de la corona están doblados en direcciones opuestas con respecto a dicho plano, de una manera similar a la que se observa en el complejo de diaza-18-corona-6 con 4-hidroxi-

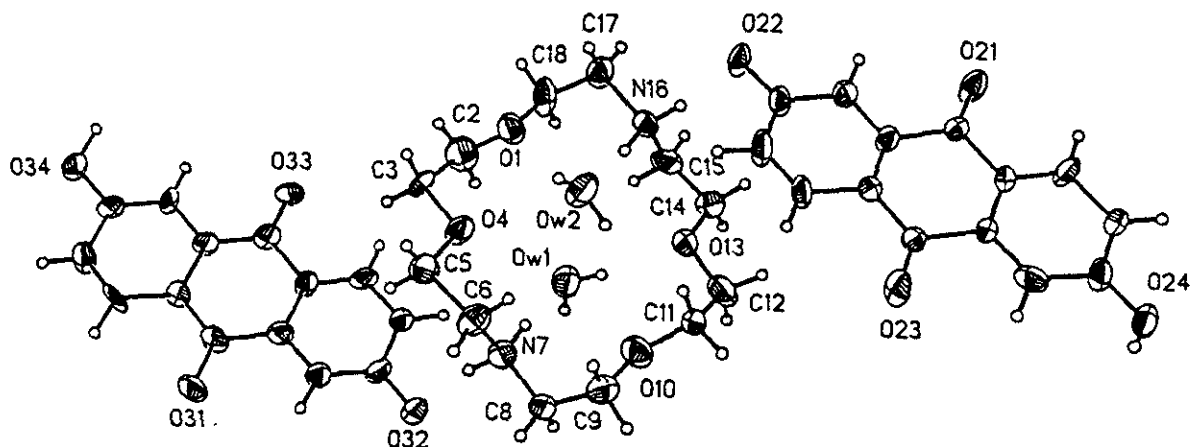


Figura 1. Diagrama ORTEP para el complejo (diaz-18-corona-6)-(ácido antraflávico)-agua 1:2:2. Los elipsoides térmicos se representan al nivel de probabilidad de 40%. Los átomos de H están presentados como esferas de tamaño arbitrario.

3-metoxibenzaldehído (Watson y otros, 1988). La distancia N(7)...N(16) es 6.05 Å, lo que es más que en la corona neutra [5.84 Å (Moras y otros, 1972); 5.85 Å (Chekhlov y otros, 1991)]. Las distancias C-O y C-C son en promedio 1.414 Å [el intervalo de 1.382(10) a 1.446(10) Å; Tabla 3] y 1.497 Å [el intervalo de 1.480(12) a 1.515(12) Å], respectivamente. Para longitudes de los enlaces C-N, el valor promedio es 1.491 Å [el intervalo de 1.476(11) a 1.512(10) Å]. Los ángulos de torsión C-O-C-C y O-C-C-O son aproximadamente 180° y 70° (Tabla 3), respectivamente. Estos valores corresponden a la conformación *gauche* del fragmento etilenoxi, la cual es típica para la diaza-18-corona neutra (Moras y otros, 1972; Chekhlov y otros, 1991), así como para sus complejos con otros huéspedes orgánicos (Thuéry y otros, 1995a; Watson y otros, 1984, 1989, 1991).

El empaquetamiento cristalino se caracteriza por capas de los dicaciones macrocíclicos y monoaniones del ácido antraflávico (Figura 2). Los dicaciones de la corona se unen a dos monoaniones antraflávicos - de cada lado a los átomos de nitrógeno, con transferencia de los átomos H hidroxílicos (solamente uno de los dos protones disponibles en cada molécula del ácido antraflávico) para los átomos de nitrógeno (los parámetros de los enlaces de hidrógeno se especifican en la Tabla 4). De esta manera, el producto sintetizado puede ser considerado como un caso intermedio entre los complejos donde se observa transferencia total de protones

hacia los grupos NH, por un lado (Thuéry y otros, 1995a,b; Saleh y otros, 1995; Watson y otros, 1988), y los complejos donde no hay protonación por otro lado (Watson y otros, 1989,1991).

Además, están presentes dos moléculas de agua para cada molécula de diaza-18-corona-6, las cuales aparentemente estabilizan los enlaces de hidrógeno entre los componentes macrocíclicos y los antraflávicos. Estas moléculas de agua están ubicadas de lados diferentes de la corona (Figura 2) y conectan los grupos hidroxílicos ionizados del ácido antraflávicico y los fragmentos NH₂. Los parámetros para estos enlaces de hidrógeno se especifican en la Tabla 4.

Otro tipo más de los enlaces de hidrógeno comunes existe dentro de las capas de los monoaniones antraflávicos (Figura 3), entre los grupos hidroxílicos ionizados y los que conservan sus protones. Las distancias O-H, O...H y O...O valen en promedio a 0.88, 1.75 y 2.60 Å, respectivamente; los ángulos O-H...O valen en promedio a 159°. Al mismo tiempo, este patrón no es el único responsable del empaquetamiento cristalino. Los enlaces adicionales pueden ser encontrados entre los grupos carbonílicos del ácido antraflávicico y sus grupos C-H. Estas interacciones C-H...O están normalmente clasificadas como fuerzas direccionales débiles, diferente de los enlaces de hidrógeno comunes. Sin embargo, llamarlos “enlaces de hidrógeno” es también correcto, porque son electrostáticos con un carácter de larga distancia (Desiraju, 1996). Las distancias C...O típicas se observan en el intervalo de 3.00-4.00 Å con las distancias H...O en el intervalo de 2.20-3.00 Å, y con los ángulos de enlace de hidrógeno en el intervalo de 100-180°, básicamente alrededor de 150-160° (Desiraju, 1996). En nuestro caso, se encuentran los siguientes valores promedio: la distancia C...O de 3.41 Å; la distancia H...O de 2.57 Å; el ángulo C-H...O de 149°; en otras palabras, todos estos valores caben en los típicos intervalos para tales interacciones. El arreglo resultante (Figura 3) recuerda al motivo supramolecular de tipo “listón” formado por medio de los enlaces de hidrógeno comunes en empaquetamientos cristalinos de algunas amidas cíclicas (MacDonald y Whitesides, 1994). Debido a este patrón, se forma una capa supramolecular de los monoaniones de ácido antraflávicico: no solamente de tipo cola-cabeza a través de los grupos hidroxílicos, sino también a los lados a través de los átomos O quinónicos.

El complejo sintetizado es otro ejemplo más de los complejos anfitrión-huésped, formados por éteres coronas con huéspedes fenólicos, donde los huéspedes están enlazados a

los anfitriones macrocíclicos por medio de moléculas de agua. Solamente muy pocos ejemplos de este tipo de los complejos han sido reportados para las coronas con solo átomos donadores de O [véase por ejemplo (Watson y otros, 1984; Caira y otros, 1984; Belamri y Bavoux, 1988)]. Para sus análogos nitrogenados (como las diazacoronas), el complejo (dianza-18-corona-6)-(ácido antraflávic)-agua 1:2:2 es el primer caso de tales compuestos.

Tabla 2. Resumen de la colección de los datos cristalográficos y refinamiento de la estructura para los complejos (dianza-18-corona-6)-(ácido antraflávic)-agua 1:2:2 ($C_{40}H_{46}N_2O_{14}$) y dioxociclám-(ácido antraflávic) 1:1.5 ($C_{31}H_{32}N_4O_8$)

Complejo	$C_{40}H_{46}N_2O_{14}$	$C_{31}H_{32}N_4O_8$
Color/forma	Rojo vino/prisma	Rojo oscuro/bloque
Peso de fórmula	778.79	588.61
Sistema cristalino		Triclínico
Grupo espacial	$P1$	$P-1$
Temperatura, °C		20(2)
Constantes de celda		
a, Å	7.705(2)	10.542(3)
b, Å	10.871(2)	11.936(2)
c, Å	11.540(2)	12.206(2)
α , grados	100.40(2)	104.00(1)
β , grados	91.38(2)	92.68(2)
γ , grados	98.01(2)	103.64(5)
Volumen de celda, Å ³	940.2(3)	1439.4(5)
Unidades de fórmula/celda		
unitaria	1	2
D_{calc} , g cm ⁻³	1.375	1.358
μ_{calc} , mm ⁻¹	8.75	9.90
$F(000)$	412	620
Difractómetro, scan	Nicolet P3/F, $\theta/2\theta$	Siemens P4/PC, $\theta/2\theta$

Tabla 2

Continuación

Radiación	CuK α ($\lambda = 1.54178$)	MoK α ($\lambda = 0.71073$)	
Dimensiones de cristal, mm ³	0.40×0.20×0.18	0.56×0.24×0.20	
Reflecciones estándares	3 cada 97 reflecciones (-2 -1 1, -1 0 1, -2 1 -1)		
Reflecciones medidas	2582	5349	
Rango 2 θ , grados	7.8 < 2 θ < 110	3 < 2 θ < 50	
Rangos de índices	0 ≤ h ≤ 8, -11 ≤ k ≤ 11, 12 ≤ l ≤ 12	0 ≤ h ≤ 12, -13 ≤ k ≤ 13, -14 ≤ l ≤ 14	
Transmisión max. y min.	0.9430 y 0.8387	0.9827 y 0.9746	
Programa	SHELXL-97		
Solución de estructura	Métodos directos		
Refinamiento	Full-matrix least-squares on F^2		
Datos/restricciones/parámetros	2582/9/532	5046/0/409	
Átomos H	Mixto		
Pesos	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0751P)^2 + 0.0697P]$ $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.1215P)^2 + 2.1435P]$ donde $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$		
GOF	1.035	1.015	
R_1 y wR_2 finales:	observados	0.0383 y 0.0989	0.0965 y 0.2204
	todos	0.0461 y 0.1061	0.2351 y 0.3156

Tabla 3. Las distancias (Å), los ángulos de enlaces (°) y los ángulos de torsión (°) en los dicaciones de corona en el complejo (diaz-18-corona-6)-(ácido antraflávic)-agua 1:2:2

O(1)-C(2)	1.385(10)	C(2)-C(3)	1.501(13)
C(3)-O(4)	1.425(8)	O(4)-C(5)	1.400(10)
C(5)-C(6)	1.491(11)	C(6)-N(7)	1.476(11)
N(7)-C(8)	1.512(10)	C(8)-C(9)	1.515(12)

Tabla 3

Continuación

C(9)-O(10)	1.420(10)		
O(1)-C(2)-C(3)	109.3(7)	C(2)-C(3)-O(4)	107.5(6)
C(3)-O(4)-C(5)	114.2(6)	O(4)-C(5)-C(6)	106.7(6)
C(5)-C(6)-N(7)	112.5(7)	C(6)-N(7)-C(8)	115.6(7)
N(7)-C(8)-C(9)	114.3(7)	C(8)-C(9)-O(10)	106.2(7)
C(9)-O(10)-C(11)	113.0(6)		
O(1)-C(2)-C(3)-O(4)	-62.4	C(2)-C(3)-O(4)-C(5)	-168.6
C(3)-O(4)-C(5)-C(6)	177.7	O(4)-C(5)-C(6)-N(7)	-59.5
C(5)-C(6)-N(7)-C(8)	-175.4	C(6)-N(7)-C(8)-C(9)	-63.4
N(7)-C(8)-C(9)-O(10)	-65.5	C(8)-C(9)-O(10)-C(11)	174.6
C(9)-O(10)-C(11)-C(12)	174.8		

Tabla 4. Las distancias (Å) y los ángulos (°) para los enlaces de hidrógeno en el complejo (diaz-18-corona-6)-(ácido antraflávic)-agua 1:2:2

D-H...A	D-H	H-A	D-A	Angulo D-H-A
O(w1)-H(w1A)...O(22)	0.899(11)	2.05(3)	2.843(8)	147(4) ^a
N(7)-H(7 ^A)...O(w1)	0.999(11)	1.96(2)	2.912(8)	158(4)
N(7)-H(7B)...O(32)	1.002(11)	1.729(16)	2.725(9)	172(6)
O(34)-H(34)...O(32)	1.006(11)	1.609(19)	2.586(7)	162(4) ^b

Transformaciones de simetría usadas para generar átomos equivalentes:

^a (1+x, y, z); ^b (x, 1+y, z).

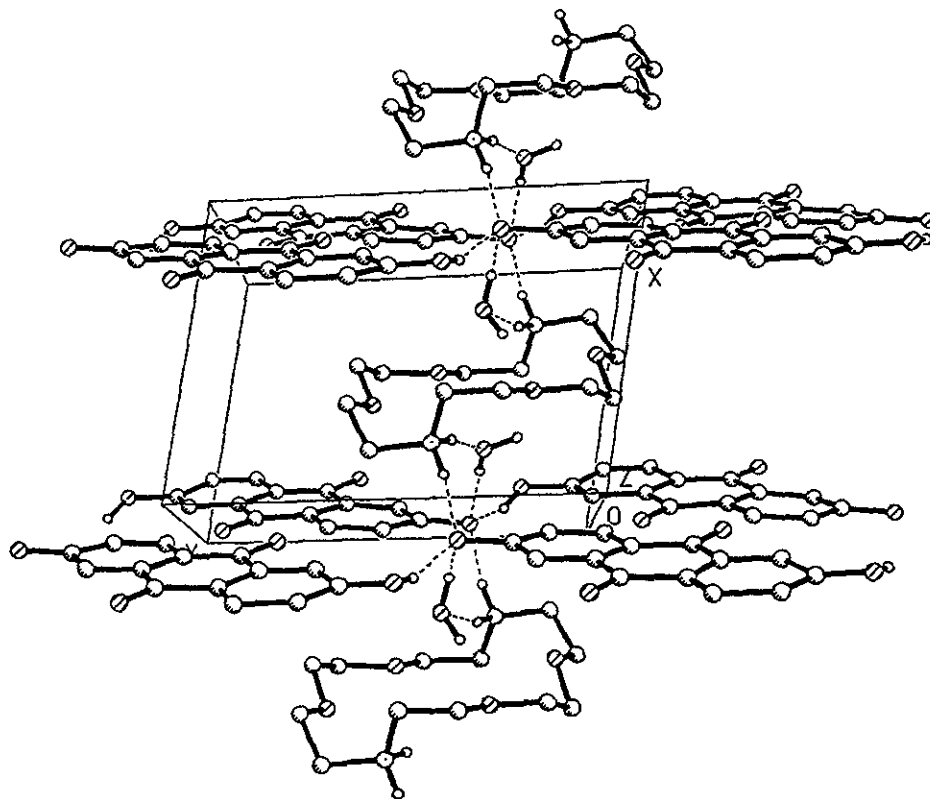


Figura 2. La celda cristalina del complejo (diaz-18-corona-6)-(ácido antraflávico)-agua 1:2:2

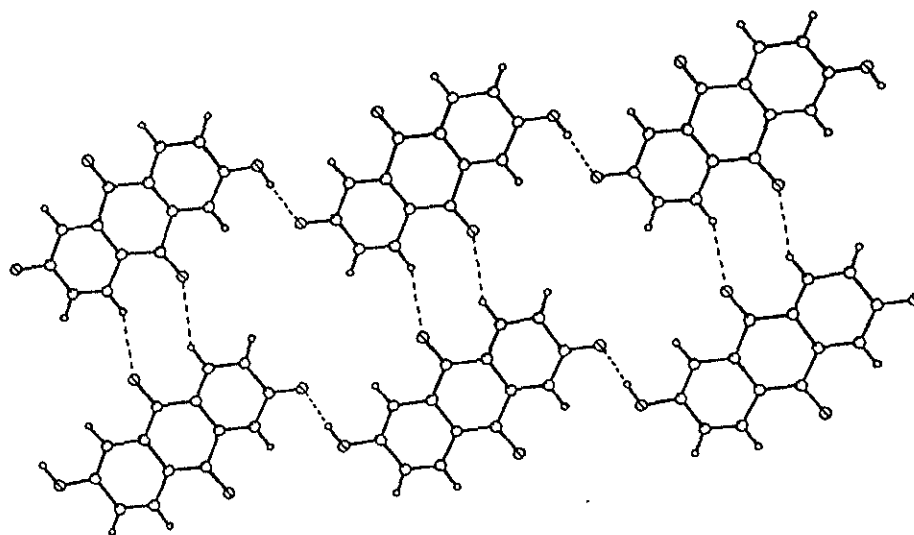


Figura 3. El motivo supramolecular de tipo listón ("ribbon") para los monoaniones del ácido antraflávico en su complejo con diaza-18-corona-6.

5.1.2. Complejo de diaza-18-corona-6 con ácido 2,5-piridindicarboxílico y agua 1:2:2

El resumen de la colección de los datos cristalográficos y refinamiento de la estructura del complejo (diaza-18-corona-6)-(ácido 2,5-piridindicarboxílico)-agua 1:2:2 se presenta en la Tabla 5. En este complejo, las moléculas de diazacorona están doblemente protonadas y adoptan aproximadamente la conformación de silla (para la numeración de los átomos, véase Figura 4; las distancias interatómicas y los ángulos se presentan en la Tabla 6). Los cuatro átomos O del macrociclo se encuentran en el plano, mientras los átomos de N se quedan ligeramente fuera de él. Los extremos de la corona están doblados en direcciones opuestas con respecto a dicho plano, de una manera similar a la que se observa en el complejo de diaza-18-corona-6 con 4-hidroxi-3-metoxibenzaldehído (Watson y otros, 1988) y en su complejo con ácido antraflávicico y agua 1:2:2 (véase párrafo 5.1.1; página 35). Es interesante que la distancia entre los átomos de N del macrociclo (4.01 Å) es aproximadamente 1.5 veces más corta que la misma distancia en la molécula neutra de diaza-18-corona-6 [5.84 Å (Moras y otros, 1972); 5.85 Å (Chekhlov y otros, 1991)] y en su complejo 1:2:2 con ácido antraflávicico (6.05 Å, ver el párrafo anterior). Este fenómeno se puede explicar por la contracción del dicatión en el complejo presente a lo largo de la línea N1...N10, causada por los enlaces de hidrógeno fuertes N-H...O y N-H...N (Chekhlov y otros, 1991).

Igualmente, como en el complejo de diaza-18-corona-6 con el ácido antraflávicico, el presente complejo incluye las moléculas de agua, las cuales participan en la formación de los enlaces de hidrógeno entre la corona y el ácido aromático (Figura 5). Los enlaces de hidrógeno para este complejo son los siguientes (Tabla 7):

(1) entre los grupos NH protonados del macrociclo y los grupos carboxílicos ionizados [N(1)-H(1A)...O(28) y N(1)-H(1B)...O(28)];

(2) entre los grupos NH y los átomos de N del fragmento de piridina [N(1)-H(1A)...N(21)]; para N(1)-N(21) el valor de la distancia está ligeramente alto - 3 Å;

(3) entre las moléculas de agua y los grupos C=O de grupos hidroxílicos no-ionizados del ácido [O(20)-H(20B)...O(32)]; y

(4) entre los grupos ionizados y no-ionizados de ácido carboxílico [O(31)-H(31)...O(29)].

Las interacciones mencionadas antes participan en la formación de la red supramolecular desarrollada para los cristales de dicho compuesto. Su elemento básico son

cadenas infinitas de los monoaniones de ácido 2,5-piridindicarboxílico, formadas a través de interacciones del tipo cola-cabeza (Figura 6).

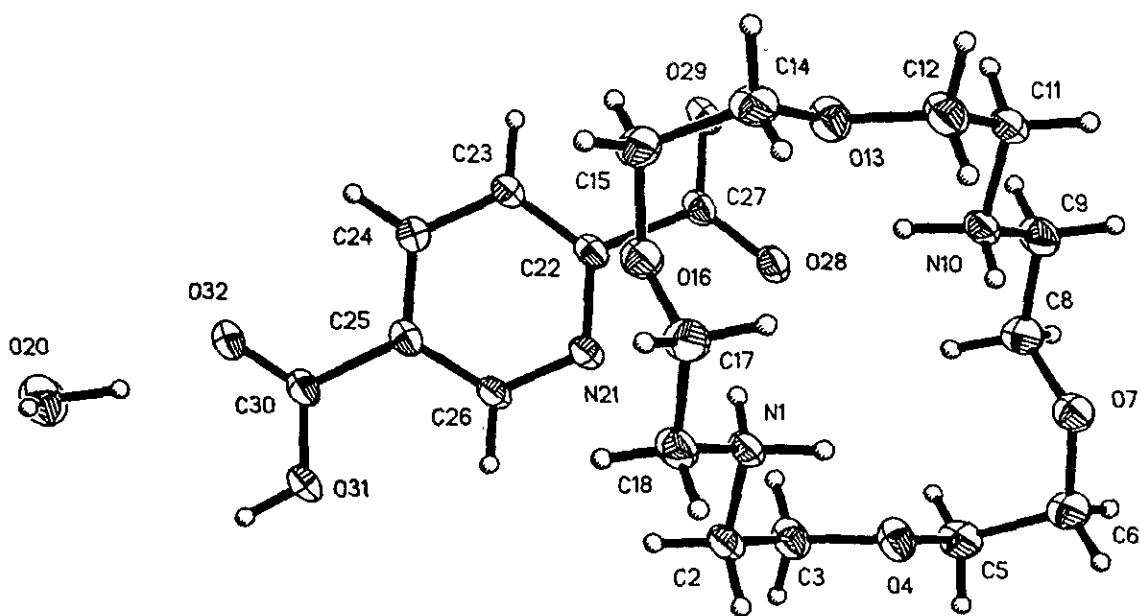


Figura 4. Diagrama ORTEP para el complejo (diaz-18-corona-6)-(ácido 2,5-piridindicarboxílico)-agua 1:2:2. Los elipsoides térmicos se representan al nivel de probabilidad de 30%. Los átomos de H están presentados como esferas de tamaño arbitrario.

Tabla 5. Resumen de la colección de los datos cristalográficos y refinamiento de la estructura para los complejos (diaz-18-corona-6)-(ácido 2,5-piridindicarboxílico)-agua 1:2:2 ($C_{26}H_{40}N_4O_{14}$) y (diaz-18-corona-6)-(ácido 2,2'-ditiosalicílico)-agua 1:1:1.75 ($C_{26}H_{39.5}N_2O_{9.75}S_2$)

Complejo	$C_{26}H_{40}N_4O_{14}$	$C_{26}H_{39.5}N_2O_{9.75}S_2$
Peso de fórmula	632.62	600.22
Color/forma	Sin color/bloque	Sin color/lámina
Sistema cristalino		Triclínico
Grupo espacial		$P-1$
Temperatura, °C		20(2)
Constantes de celda		
a, Å	9.574(1)	10.492(1)
b, Å	9.632(1)	10.945(1)
c, Å	9.723(1)	14.535(2)
α , grados	112.70(1)	102.74(1)
β , grados	91.07(1)	109.08(1)
γ , grados	115.45(1)	90.68(1)
Volumen de celda, Å ³	728.35(13)	1532.2(3)
Unidades de fórmula/celda		
unitaria	1	2
D_{calc} , g cm ⁻³	1.442	1.301
μ_{calc} , mm ⁻¹	1.004	0.228
$F(000)$	336	639
Difractómetro		Siemens P4/PC
Radiación	CuK α	MoK α
	($\lambda = 1.54178$ Å)	($\lambda = 0.71073$ Å)
Dimensiones de cristal, mm ⁻³	0.60×0.40×0.30	0.64×0.28×0.10
Reflecciones estándares		3 cada 97 reflexiones (-2 -1 1, -1 0 1, -2 1 -1)
Reflecciones medidas	1993	5702

Tabla 5

Continuación

Rango θ , grados		1.50 a 56.70	1.53 a 25.00
Rangos de índices		$0 \leq h \leq 9,$ $9 \leq k \leq 8,$ $10 \leq l \leq 10$	$0 \leq h \leq 12,$ $-12 \leq k \leq 12,$ $-17 \leq l \leq 16$
Programa		SHELXL-97	
Solución de estructura		Métodos directos	
Refinamiento		Full-matrix least-squares on F^2	
Datos/restricciones/parámetros		1859/0/215	5379/7/402
Pesos		$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.1886P)^2 + 0.4592P]$	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.911P)^2]$
		donde $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$	
GOF		1.124	1.030
R_I y wR_2 finales:	observados	0.0695 y 0.2483	0.0626 y 0.1524
	todos	0.0746 y 0.2606	0.1087 y 0.1800

Tabla 6. Las distancias (Å), los ángulos de enlaces ($^\circ$) y los ángulos de torsión ($^\circ$) en las dicaciones de corona en los complejos (diaz-18-corona-6)-(ácido 2,5-piridindicarboxílico)-agua 1:2:2 (1) y (diaz-18-corona-6)-(ácido 2,2'-ditiosalicílico)-agua 1:1:1.75 (2)

1		2	
N(1)-C(2)	1.487(5)	N(1)-C(2)	1.489(6)
N(1)-C(9)	1.493(5)	N(1)-C(18)	1.495(7)
C(2)-C(3)	1.507(6)	C(2)-C(3)	1.495(8)
C(3)-O(4)	1.399(5)	C(3)-O(4)	1.408(6)
O(4)-C(5)	1.425(5)	O(4)-C(5)	1.426(7)
C(5)-C(6)	1.508(6)	C(5)-C(6)	1.488(8)

Tabla 6

Continuación

C(6)-O(7)	1.429(5)	C(6)-O(7)	1.420(6)
O(7)-C(8)	1.428(5)	O(7)-C(8)	1.412(6)
C(8)-C(9)	1.498(6)	C(8)-C(9)	1.494(7)
C(9)-N(1)	1.493(5)	C(9)-N(10)	1.490(6)
N(21)-C(22)	1.344(5)	N(10)-C(11)	1.483(6)
N(21)-C(26)	1.345(5)	C(11)-C(12)	1.499(7)
C(22)-C(23)	1.372(6)	C(12)-O(13)	1.417(7)
C(22)-C(27)	1.529(5)	O(13)-C(14)	1.414(7)
C(23)-C(24)	1.383(6)	C(14)-C(15)	1.490(9)
C(24)-C(25)	1.386(6)	C(15)-O(16)	1.432(7)
C(25)-C(26)	1.367(6)	O(16)-C(17)	1.417(7)
C(25)-C(30)	1.507(6)	C(17)-C(18)	1.495(8)
C(27)-O(28)	1.237(5)	S(1)-C(20)	1.799(4)
C(27)-O(29)	1.268(5)	S(1)-S(2)	2.0534(13)
C(30)-O(32)	1.218(5)	S(2)-C(27)	1.807(4)
C(30)-O(31)	1.303(5)	C(19)-C(20)	1.394(6)
		C(19)-C(24)	1.397(6)
		C(19)-C(25)	1.504(6)
		C(20)-C(21)	1.382(6)
		C(21)-C(22)	1.388(7)
		C(22)-C(23)	1.365(8)
		C(23)-C(24)	1.388(7)
		C(25)-O(1)	1.232(5)
		C(25)-O(2)	1.262(6)
		C(26)-C(31)	1.394(6)
		C(26)-C(27)	1.400(6)
		C(26)-C(32)	1.507(5)
		C(27)-C(28)	1.392(6)
		C(28)-C(29)	1.382(7)

Tabla 6

Continuación

		C(29)-C(30)	1.384(7)
		C(30)-C(31)	1.378(6)
		C(32)-O(5)	1.245(5)
		C(32)-O(6)	1.261(5)
		.	
C(2)-N(1)-C(9)	111.8(3)	C(2)-N(1)-C(18)	114.3(4)
N(1)-C(2)-C(3)	111.2(3)	N(1)-C(2)-C(3)	109.7(4)
O(4)-C(3)-C(2)	107.4(3)	O(4)-C(3)-C(2)	106.1(4)
C(3)-O(4)-C(5)	112.7(3)	C(3)-O(4)-C(5)	114.6(4)
O(4)-C(5)-C(6)	108.3(3)	O(4)-C(5)-C(6)	107.1(5)
O(7)-C(6)-C(5)	113.0(3)	O(7)-C(6)-C(5)	112.1(4)
C(8)-O(7)-C(6)	114.7(3)	C(8)-O(7)-C(6)	113.2(4)
O(7)-C(8)-C(9)	107.5(4)	O(7)-C(8)-C(9)	109.7(4)
N(1)-C(9)-C(8)	111.9(3)	N(10)-C(9)-C(8)	111.5(4)
C(22)-N(21)-C(26)	116.6(3)	C(11)-N(10)-C(9)	113.0(4)
N(21)-C(22)-C(23)	123.0(3)	N(10)-C(11)-C(12)	112.0(4)
N(21)-C(22)-C(27)	115.1(3)	O(13)-C(12)-C(11)	115.5(4)
C(23)-C(22)-C(27)	121.9(3)	C(14)-O(13)-C(12)	116.5(4)
C(22)-C(23)-C(24)	119.3(4)	O(13)-C(14)-C(15)	108.4(5)
C(23)-C(24)-C(25)	118.8(4)	O(16)-C(15)-C(14)	113.1(4)
C(26)-C(25)-C(24)	118.0(4)	C(17)-O(16)-C(15)	115.1(4)
C(26)-C(25)-C(30)	121.7(4)	O(16)-C(17)-C(18)	107.2(4)
C(24)-C(25)-C(30)	120.2(3)	N(1)-C(18)-C(17)	110.6(4)
N(21)-C(26)-C(25)	124.4(4)	C(20)-S(1)-S(2)	105.00(14)
O(28)-C(27)-O(29)	126.2(4)	C(27)-S(2)-S(1)	104.24(13)
O(28)-C(27)-C(22)	119.1(3)	C(20)-C(19)-C(24)	118.4(4)
O(29)-C(27)-C(22)	114.7(3)	C(20)-C(19)-C(25)	124.0(4)
O(32)-C(30)-O(31)	125.5(4)	C(24)-C(19)-C(25)	117.5(4)
O(32)-C(30)-C(25)	120.9(4)	C(21)-C(20)-C(19)	119.5(4)

Tabla 6

Continuación

O(31)-C(30)-C(25)	113.6(3)	C(21)-C(20)-S(1)	121.2(3)
		C(19)-C(20)-S(1)	119.3(3)
		C(20)-C(21)-C(22)	121.0(4)
		C(23)-C(22)-C(21)	120.5(5)
		C(22)-C(23)-C(24)	118.9(5)
		C(23)-C(24)-C(19)	121.8(4)
		O(1)-C(25)-O(2)	123.6(4)
		O(1)-C(25)-C(19)	119.8(4)
		O(2)-C(25)-C(19)	116.6(4)
		C(31)-C(26)-C(27)	118.6(4)
		C(31)-C(26)-C(32)	118.6(4)
		C(27)-C(26)-C(32)	122.8(4)
		C(28)-C(27)-C(26)	119.5(4)
		C(28)-C(27)-S(2)	120.8(3)
		C(26)-C(27)-S(2)	119.7(3)
		C(29)-C(28)-C(27)	120.5(4)
		C(28)-C(29)-C(30)	120.6(4)
		C(31)-C(30)-C(29)	118.8(4)
		C(30)-C(31)-C(26)	121.9(4)
		O(5)-C(32)-O(6)	124.1(4)
		O(5)-C(32)-C(26)	118.8(4)
		O(6)-C(32)-C(26)	117.0(3)

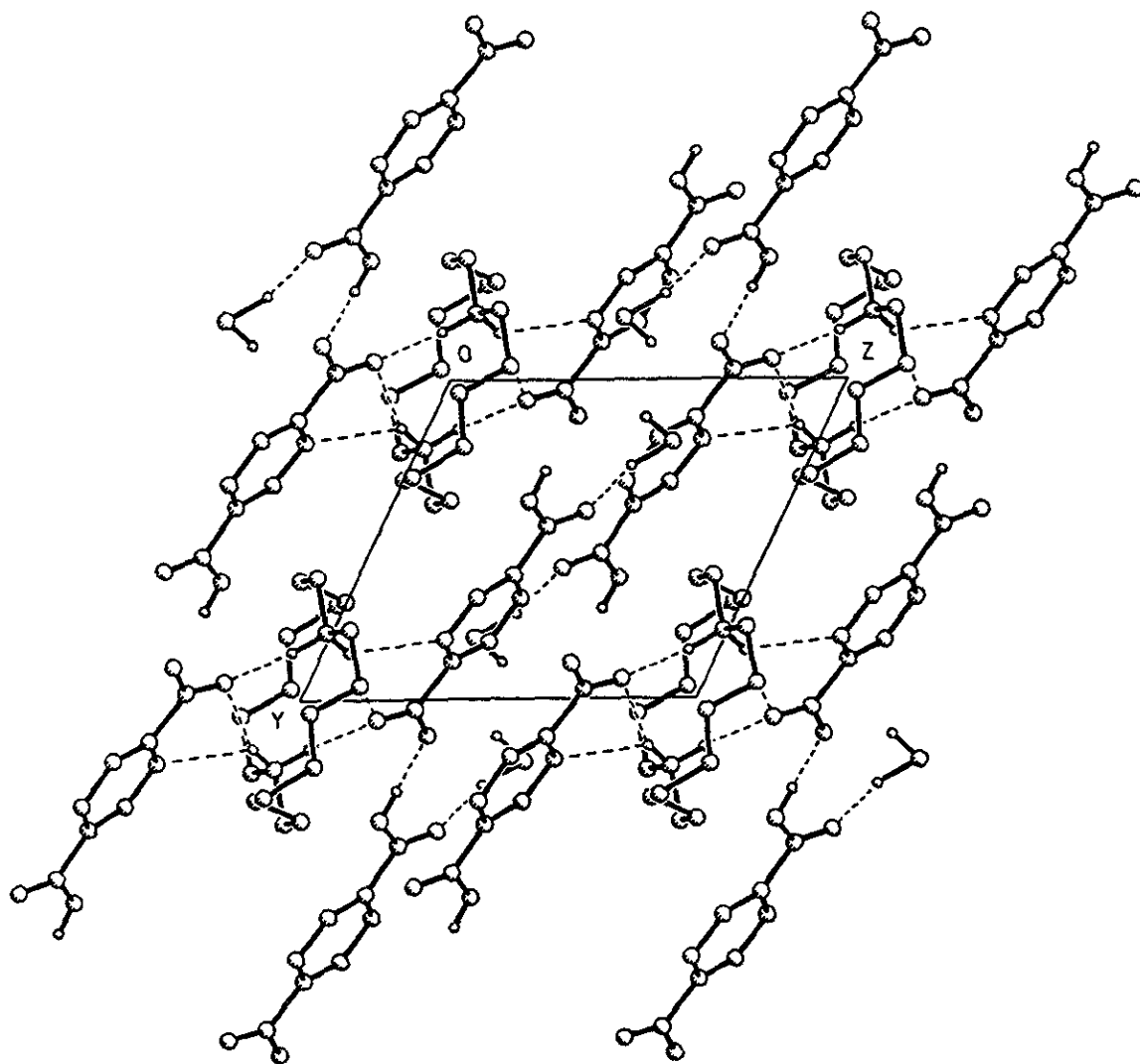


Figura 5. La celda cristalina del complejo (diaz-18-corona-6)-(ácido 2,5-piridindicarboxílico)-agua 1:2:2.

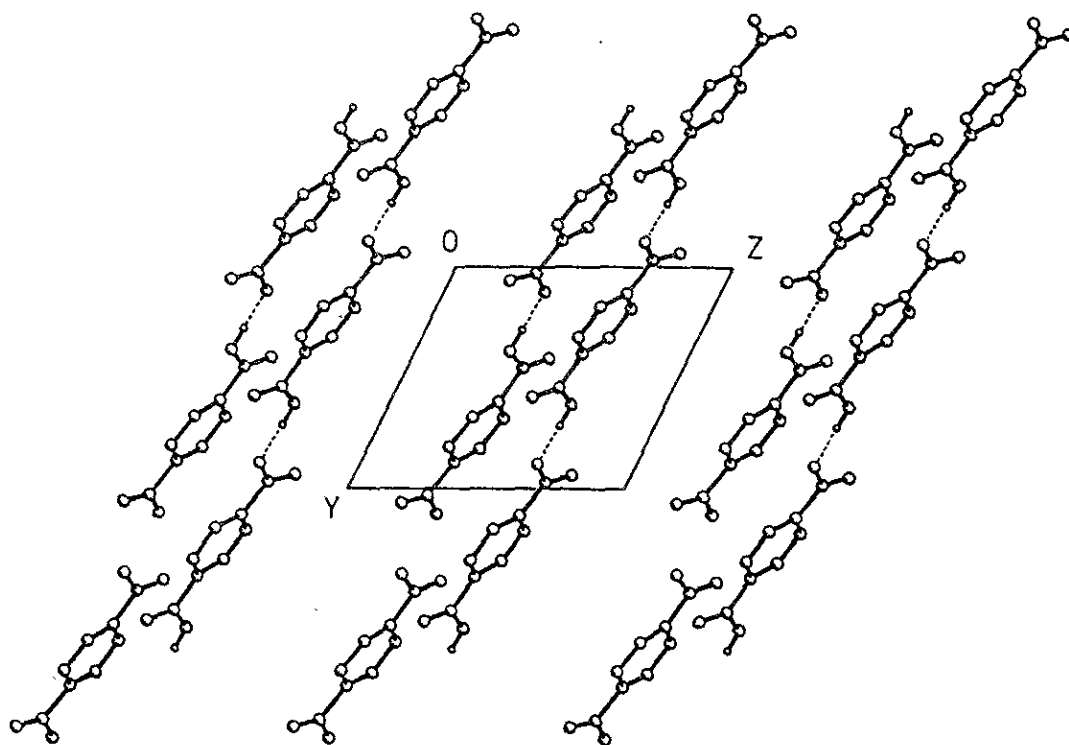


Figura 6. El motivo supramolecular de tipo “cadena” para los monoaniones del ácido 2,5-piridindicarboxílico en el complejo con la diaza-18-corona-6.

Tabla 7. Las distancias (Å) y los ángulos (°) para los enlaces de hidrógeno en el complejo (diaza-18-corona-6)-(ácido 2,5-piridindicarboxílico)-agua 1:2:2.

D-H···A	D-H	H-A	D-A	Angulo D-H-A
N(1)-H(1A)···O(28)	0.85(5)	2.12(5)	2.928(4)	159(4)
N(1)-H(1A)···N(21)	0.85(5)	2.41(5)	3.006(5)	128(4)
N(1)-H(1B)···O(28) ^a	0.97(5)	1.87(5)	2.812(4)	162(4)
O(20)-H(20B)···O(32)	1.19(8)	1.67(8)	2.822(5)	161(6)
O(31)-H(31)···O(29) ^b	0.87(6)	1.62(6)	2.495(4)	176(5)

Transformaciones de simetría usadas para generar átomos equivalentes:

^a (-x, -y+2, -z+2); ^b (x, y+1, z).

5.1.3. Complejo de diaza-18-corona-6 con ácido 2,2'-ditiosalicílico y agua 1:1:1.75

El resumen de la colección de los datos cristalográficos y refinamiento de la estructura del complejo (diaza-18-corona-6)-(ácido 2,2'-ditiosalicílico)-agua se presenta en la Tabla 5. En este complejo (para la numeración de los átomos, véase la Figura 7; las distancias y los ángulos se presentan en la Tabla 6), a pesar de la estequiometría 1:1:1.75, sólo un tipo de moléculas de agua ocupa una posición bien definida. Una característica interesante, que distingue este complejo del antraflavato y del complejo con el ácido piridindicarboxílico, es que cuatro átomos de O de la corona no están en el mismo plano. La distancia entre los átomos de N de macrociclo es cerca de 4.61 Å y es más larga que en el complejo con ácido 2,5-piridindicarboxílico, pero más corta que en la molécula neutra de diazacorona (Moras y otros, 1972; Chekhlov y otros, 1991) y que en el complejo con el ácido antrafláxico.

La protonación de ambos átomos de nitrógeno en la corona facilita la formación de los enlaces de hidrógeno de diferentes tipos (Tabla 8; Figura 8):

(1) entre uno de los grupos NH protonados de la diazacorona y las moléculas de agua [N(1)-H(1A) \cdots O(3)];

(2) entre los grupos NH protonados de diazacorona y los átomos de O de los grupos hidroxílicos ionizados del ácido ditiosalicílico [N(1)-H(1B) \cdots O(5), N(10)-H(10A) \cdots O(6), N(10)-H(10B) \cdots O(2) and N(10)-H(10B) \cdots O(1)];

(3) entre las moléculas de agua y los átomos de O carboxílicos [O(3)-H(3C) \cdots O(2)];

(4) entre las moléculas de agua y el átomo de S del ácido [O(3)-H(3C) \cdots S(1)]; la distancia O(3)-S(1) llega hasta 3.5 Å; y

(5) entre las moléculas de agua y los átomos de O de diazacorona [O(3)-H(3D) \cdots O(13)].

Así, el átomo de O(13) es el único de los cuatro átomos de O etéreos de diaza-18-corona-6 que está involucrado en la formación de enlaces de hidrógeno. Por el contrario, en todos estos tres casos discutidos (para los complejos de la diazacorona), ambos grupos NH de la corona siempre están involucrados en la formación de enlaces hidrógeno y están siempre protonados. Las azacoronas poseen habilidad para formar los complejos estables con diferentes moléculas orgánicas debido a las propiedades de los grupos NH como donadores de electrones. Se han reportado varios ejemplos de los complejos de aza-coronas con donadores de protones orgánicos, presentan varios tipos de enlaces según la acidez del huésped. En los

complejos con los ácidos relativamente fuertes, como el trifluorometilosulfónico (Thuéry et al., 1995a; Thuéry y otros, 1995b) y el ácido pícrico (Saleh y otros, 1995), el protón del huesped está transferido al átomo de N básico del anfitrión (azacorona). La formación de complejos iónicos similares fue observada para la 2-hidroxi-2,4,6-cicloheptatrien-1-ona (tropolona) y el 4-hidroxi-3-metoxibenzaldehído (Watson y otros, 1988). En otros casos, los complejos entre azacoronas y los donadores de protones débiles están estabilizados por los enlaces de hidrógeno hacia los átomos de N; los ejemplos son los complejos con la oxima del *p*-nitrobenzaldehído, *N*-hidroxibenzamida, 2,6-dihidroxi-naftalina (Watson y otros, 1991) y

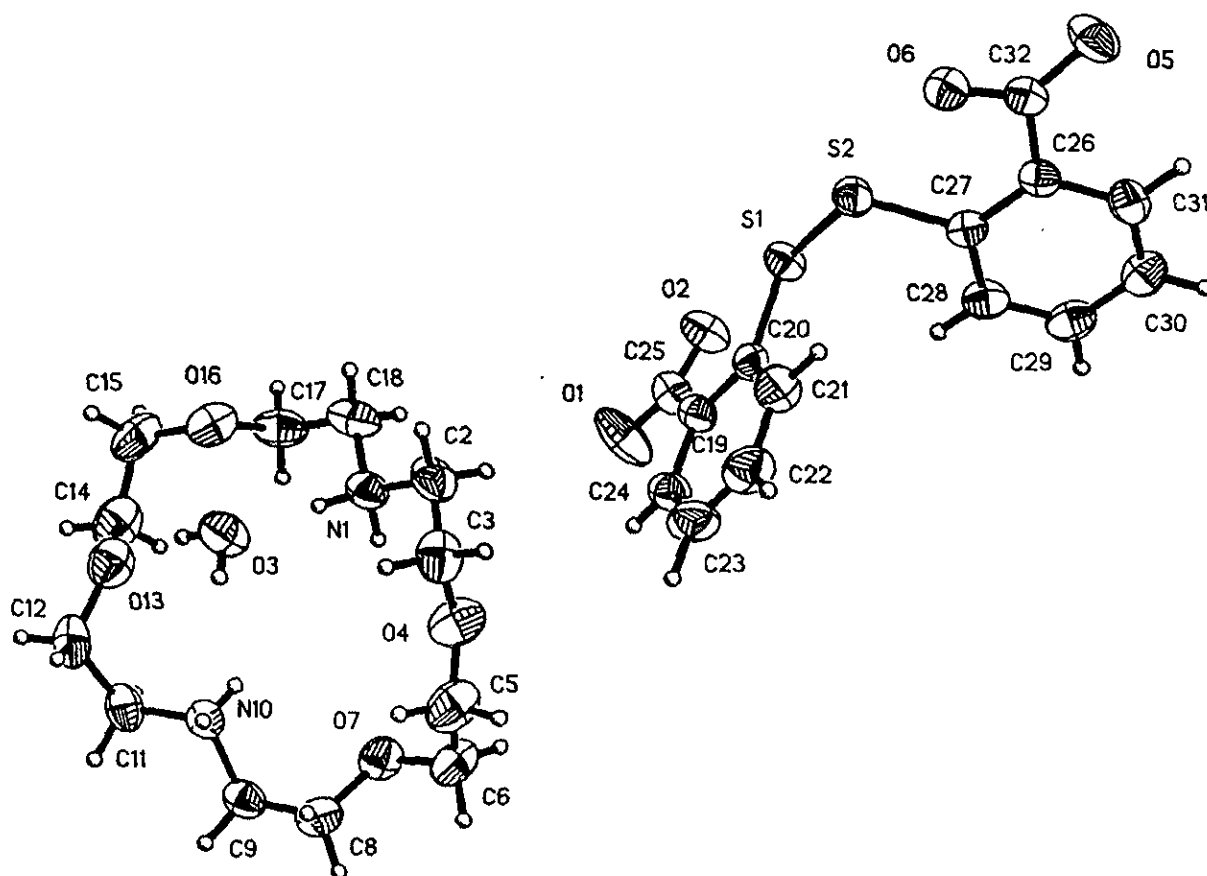


Figura 7. Diagrama ORTEP para el complejo (diaz-18-corona-6)-(ácido 2,2'-ditiosalicílico)-agua 1:1:1.75. Los elipsoides térmicos se representan al nivel de probabilidad de 30%. Los átomos de H están presentados como esferas de tamaño arbitrario.

2,7-dihidroxi-naftaleno (Watson y otros, 1989). Las moléculas dibásicas de dihidroxi-naftaleno conservan ambos átomos de H hidroxílicos sin protonización de los grupos NH de la corona (Watson y otros, 1989,1991). Los complejos de diaza-18-corona-6 con los ácidos antraflávic y 2,5-piridindicarboxílico (véase párrafos 5.1.1 y 5.1.2; páginas 35 y 42) representan el caso intermedio entre la transferencia total de los protones de los huéspedes orgánicos ácidos a

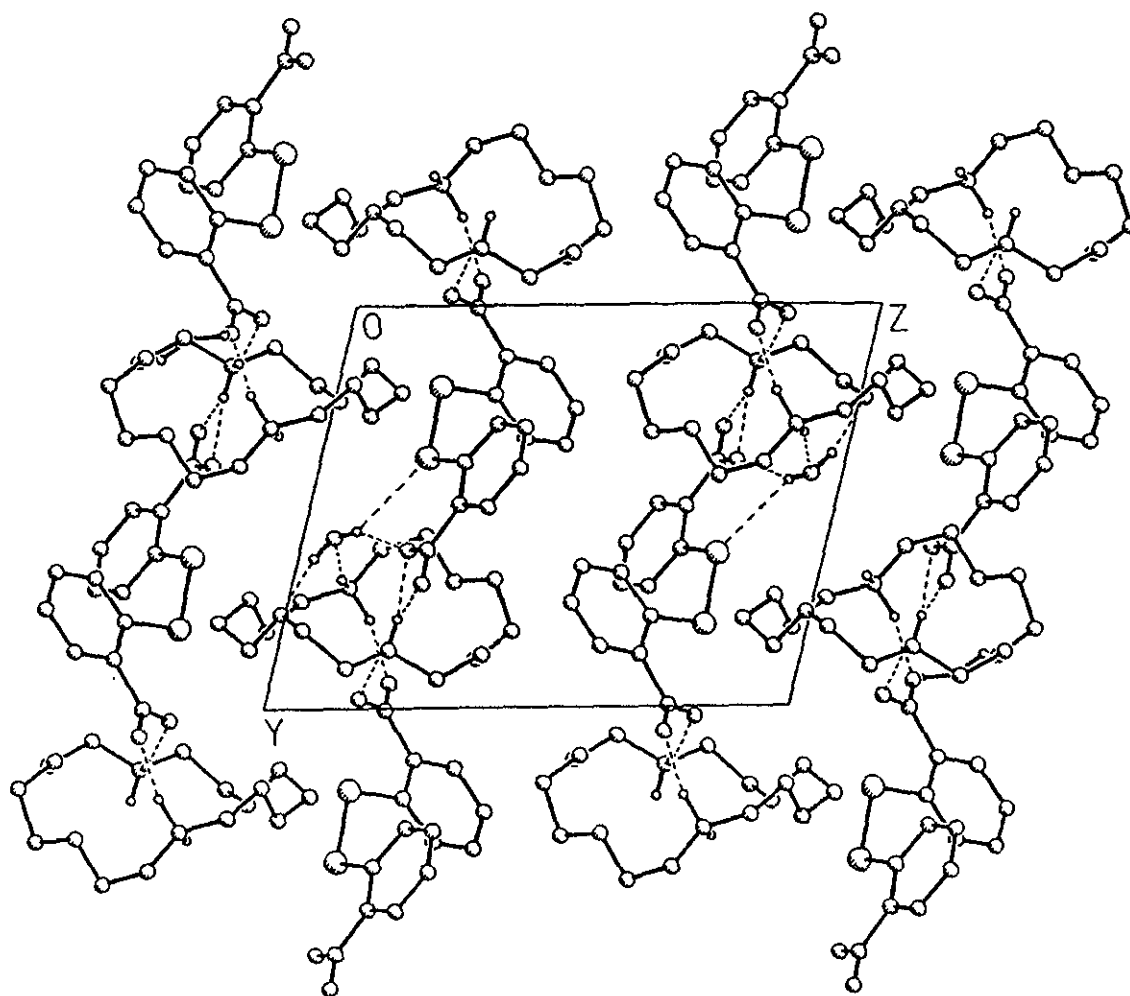


Figura 8. La celda cristalina del complejo (diaza-18-corona-6)-(ácido 2,2'-ditiosalicílico)-agua 1:1:1.75.

los átomos N de la corona, y ninguna transferencia; mientras en el complejo con ácido 2,2'-ditiosalicílico, este ácido dicarboxílico transfiere ambos sus protones a los átomos de N donadores de electrones.

Finalmente, el complejo (dianza-18-corona-6)-(ácido 2,2'-ditiosalicílico)-agua exhibe un motivo supramolecular diferente a los que se encuentran para el antraflavato y el complejo con ácido 2,5-piridindicarboxílico. Para el presente complejo, los enlaces de hidrógeno involucran a las moléculas de la corona, el ácido 2,2'-ditiosalicílico y el agua, pero los aniones aromáticos forman dichos enlaces solo con moléculas de la corona y agua, sin la formación de un motivo supramolecular aniónico tal como se genera en los dos casos anteriores. Este comportamiento diferente puede ser usado como una guía para obtener los motivos supramoleculares predeterminados.

Tabla 8. Las distancias (Å) y los ángulos (°) para los enlaces de hidrógeno en el complejo (dianza-18-corona-6)-(ácido 2,2'-ditiosalicílico)-agua 1:1:1.75.

D-H...A	D-H	H-A	D-A	Angulo D-H-A
N(1)-H(1A)...O(3) ^a	0.99(6)	1.92(6)	2.880(6)	163(4)
N(1)-H(1B)...O(5) ^b	0.95(6)	1.85(6)	2.729(5)	153(5)
N(10)-H(10A)...O(6) ^b	0.78(5)	2.07(6)	2.748(5)	145(5)
N(10)-H(10B)...O(2)	0.92(5)	1.82(5)	2.738(5)	176(5)
N(10)-H(10B)...O(1)	0.92(5)	2.53(5)	3.133(6)	124(4)
O(3)-H(3C)...O(2) ^a	0.81(4)	2.14(5)	2.860(5)	148(6)
O(3)-H(3C)...S(1) ^a	0.81(4)	2.77(5)	3.480(4)	148(6)
O(3)-H(3D)...O(13) ^a	0.88(4)	1.97(4)	2.821(5)	164(6)

Transformaciones de simetría usadas para generar átomos equivalentes:

^a (-x, -y+1, -z); ^b (x, y+1, z).

5.1.4. Complejo de 5,7-dioxociclám con ácido antraflávicó 1:1.5

El resumen de la colección de los datos cristalográficos y refinamiento de la estructura del complejo (5,7-dioxociclám)-(ácido antraflávicó) 1:1.5 se presenta en la Tabla 2. Se tuvieron dificultades significativas en la selección de un cristal apropiado para el análisis por difracción de rayos X: los cristales normalmente se forman como agregados ó gemelos. Se hicieron varios intentos de obtener mejores resultados (incluyendo el cambio de etanol como disolvente a metanol o 1-butanol), pero la forma de los cristales obtenidos nunca fue satisfactoria. Aparentemente, esto fue la razón de que el valor de *R*, especificado en la Tabla 2, esté bastante alto: 0.0965.

Según los datos obtenidos, los cuatro átomos de N del anillo macrocíclico están en el mismo plano, que los átomos carbonílicos O(5) y O(7) ubicados del mismo lado del plano macrocíclico (para la numeración de los átomos, véase el diagrama ORTEP en la Figura 9).

En la red cristalina (Figuras 10 y 11) se pueden distinguir dos tipos de componentes antraflávicos: unos, que tienen la orientación paralela con respecto al eje Y y participan en la formación de enlaces de hidrógeno, y otro tipo de estas moléculas, que están orientadas en la dirección perpendicular al eje cristalográfico Y, y no forman dichos enlaces (cabe mencionar, que en el complejo de diaza-18-corona-6 todos los monoaniones del ácido antraflávicó están en planos paralelos). Los componentes antraflávicos del presente complejo forman un motivo supramolecular de tipo jaula (véase la Figura 11, donde los macrociclos no están incluidos para distinguir bien este motivo cristalino) a través de enlaces de hidrógeno entre sí. Además, los componentes antraflávicos orientados en la dirección paralela, a su vez, forman cadenas infinitas.

Otra característica notable del complejo de dioxociclám es que sólo uno de los dos átomos de N amínicos del macrociclo está protonado a causa de la acidez débil de la 2,6-dihidroxoantraquinona, mientras que el complejo con la diazacorona tiene ambos grupos NH amínicos protonados.

La otra diferencia grande entre los dos complejos de antraflavatos obtenidos está en la presencia de las moléculas de agua. El complejo de dioxociclám con ácido antraflávicó no las incluye, mientras que para el de diazacorona dos moléculas de agua están involucradas en el sistema de los enlaces de hidrógeno entre el macrociclo y el ácido.

Debido a la baja calidad de los cristales y el valor del refinamiento de la estructura, la

determinación correcta de enlaces de hidrógeno para el presente complejo es complicada. Los tipos de enlaces de hidrógeno propuestos para el complejo de dioxociclám con ácido antraflávido son los siguientes (Tabla 9):

(1) entre los grupos amínicos protonados y los grupos C=O del macrociclo: N(1)-H(1A)...O(7) y N(1)-H(1A)...O(5);

(2) entre los grupos amínicos no-protonados y los grupos C=O del macrociclo: N(11)-H(11)...O(5);

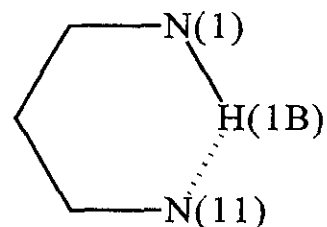
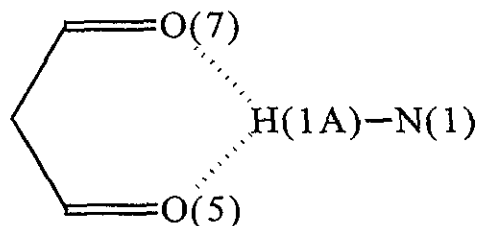
(3) entre los grupos amínicos protonados y no-protonados: N(1)-H(1B)...N(11);

(4) entre los grupos NH amídicos y los grupos C=O del ácido antraflávido: N(4)-H(4)...O(30) y N(8)-H(8)...O(29); y

(5) entre los grupos hidroxílicos del ácido protonados y no-protonados: O(22)-H(22)...O(26) y O(26)-H(26)...O(32).

Algunos de los enlaces mencionados arriba (1-3) forman ángulos menos de 140°.

La explicación que podemos proponer es la formación de anillos de 6 miembros con átomos de hidrógeno, en particular:



Estas y otras interacciones resultan en la formación de una red supramolecular desarrollada para los cristales de antraflavato de dioxociclám, la cual es totalmente diferente a la red formada en el complejo de diaza-18-corona-6.

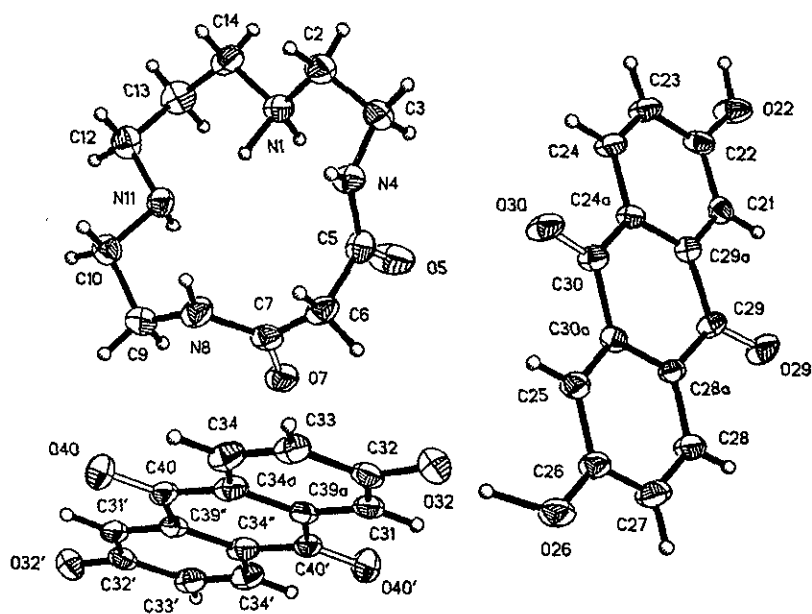


Figura 9. Diagrama ORTEP para el complejo (5,7-dioxociclam)-(ácido antraflávico) 1:1.5. Los elipsoides térmicos se representan al nivel de probabilidad de 30%. Los átomos de H están presentados como esferas de tamaño arbitrario. Los átomos marcados ' y '' fueron generados por la operación de simetría (1-x, 1-y, 1-z).

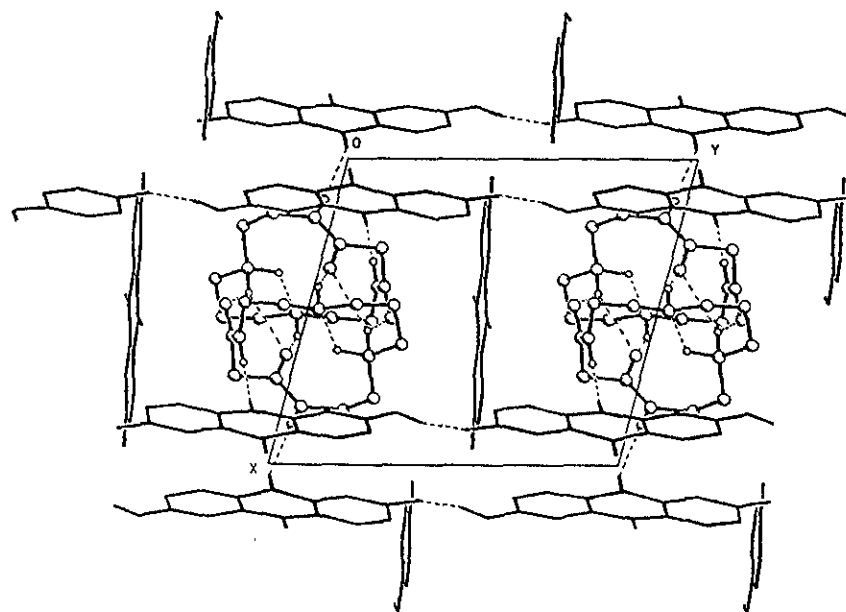


Figura 10. La celda cristalina del complejo (5,7-dioxociclam)-(ácido antraflávico) 1:1.5.

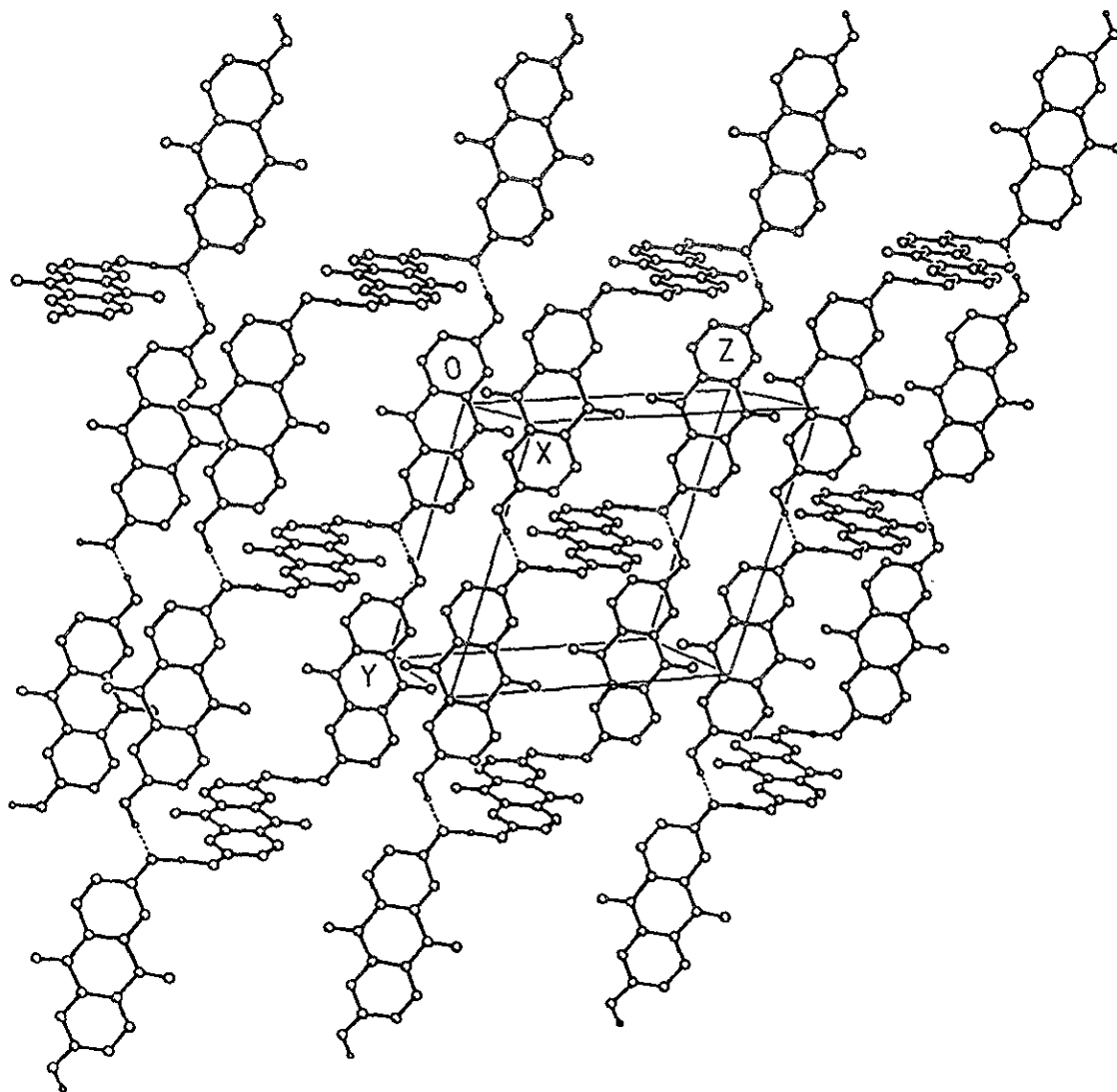


Figura 11. El motivo supramolecular de tipo “jaula” para ácido antrafláxico en su complejo con 5,7-dioxociclam 1:1.5.

Tabla 9. Las distancias (Å) y ángulos (°) para los enlaces de hidrógeno en el complejo (5,7-dioxociclám)-(ácido antraflávico) 1:1.5.

D-H...A	D-H	H-A	D-A	Angulo D-H-A
N(1)-H(1A)...O(7)	1.07(9)	1.90(9)	2.750(9)	134(7) ^a
N(1)-H(1A)...O(5)	1.07(9)	2.42(9)	3.280(11)	136(6) ^a
N(1)-H(1B)...N(11)	1.18(9)	1.95(8)	2.869(10)	132(6)
N(4)-H(4)...O(30)	0.84(9)	2.13(9)	2.963(9)	171(9) ^b
N(8)-H(8)...O(29)	0.96(10)	1.92(10)	2.837(9)	158(8) ^c
N(11)-H(11)...O(5)	0.85(9)	2.28(9)	2.934(9)	134(8) ^a
O(22)-H(22)...O(26)	0.95(10)	1.62(10)	2.555(8)	168(10) ^d
O(26)-H(26)...O(32)	1.27(10)	1.33(10)	2.488(8)	147(8)

Transformaciones de simetría usadas para generar átomos equivalentes:

^a (-x+1, -y+2, -z+1); ^b (-x+2, -y+2, -z+1); ^c (x, y, z+1); ^d (x, y+1, z).

5.1.5. Complejo de ciclám con ácido antraflávico y agua 1:1:2

El resumen de la colección de los datos cristalográficos y refinamiento de la estructura del complejo ciclám-(ácido antraflávico)-agua 1:1:2 se presenta en la Tabla 10. Según los datos obtenidos, los cuatro átomos de N del anillo macrocíclico están en un plano (para la numeración de los átomos, véase el diagrama ORTEP en Figura 12): en este sentido el presente complejo es muy parecido al anterior (párrafo 5.1.4; página 55). Sólo dos de los átomos de N están protonados; respectivamente, la molécula del ácido antraflávico pierde ambos protones hidroxílicos. De esta manera, el macrociclo existe en la conformación endodentada (Melson, 1979), típica para los complejos de los cationes metálicos de transición (Lindoy, 1989) y las sales del ligante libre tipo $[\text{H}_2(\text{ciclám})]^{2+}$ (Nave y Truter, 1974; Bandoli y otros, 1993) (véase párrafo 2.3; página 7).

En la red cristalina (Figura 13) se distingue sólo un tipo del componente antraflávico, a diferencia del análogo con dioxociclám. Otra diferencia, que es mucho más importante y, además, distingue este complejo de todos los otros antraflavatos de macrociclos conocidos

(reportados en este trabajo y por Sánchez-Vergara y otros, 1999), consiste en la ausencia de alguna red supramolecular formada entre componentes antraflávicos. A su vez, el presente complejo incluye dos moléculas de agua (el complejo de dioxociclám no las tiene), la presencia de las cuales resulta en la generación de un sistema de enlaces de hidrógeno bastante desarrollado (Figura 13). Aquí se encuentran los siguientes tipos de enlaces de hidrógeno (ver Tabla 11):

(1) entre los grupos amínicos protonados del macrociclo y los grupos hidroxílicos desprotonados del ácido antraflávic: N(4)-H(4A)···O(1);

(2) entre los grupos amínicos protonados y no-protonados: N(4)-H(4B)···N(1);

(3) entre las moléculas de agua y los grupos hidroxílicos desprotonados del ácido antraflávic: O(3)-H(3C)···O(1) y O(3)-H(3D)···O(1).

Para concluir, el uso del ácido antraflávic en combinación con los componentes catiónicos macrocíclicos permite obtener un amplio espectro de redes supramoleculares, desde las que no presentan contacto directo entre los aniones (el presente caso) hasta las que forman motivos supramoleculares tipo listón de los iones antraflávicos (el complejo de diaza-18-corona-6; párrafo 5.1.1; página 35), o tipo jaula (el complejo de 5,7-dioxociclám; párrafo 5.1.4; página 55), entre otros. Aparentemente, en la ingeniería cristalina de los complejos de esta naturaleza se puede utilizar otros tipos de ácidos aromáticos polifuncionales, por ejemplo, los ácidos piridíndicarboxílicos y 2,2'-ditiosalicílico (párrafos 5.1.2 y 5.1.3; páginas 42 y 51), donde los tipos de redes supramoleculares pueden ser totalmente diferentes.

Tabla 10. Resumen de la colección de los datos cristalográficos y refinamiento de la estructura para el complejo de ciclám con ácido antraflávic y agua 1:1:2 ($C_{24}H_{36}N_4O_6$)

Complejo	$C_{24}H_{36}N_4O_6$
Peso de fórmula	476.57
Color/forma	Prisma color naranja
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	$P2_1/c$
Temperatura, °C	20(2)

Tabla 10

Continuación

Constantes de celda		
	a, Å	11.966(1)
	b, Å	11.570(1)
	c, Å	9.604(1)
	α , grados	90
	β , grados	107.16(1)
	γ , grados	90
	Volumen de celda, Å ³	1270.5(2)
Unidades de fórmula/celda		
	unitaria	2
	D_{calc} , g cm ⁻³	1.246
	μ_{calc} , mm ⁻¹	0.090
	$F(000)$	512
	Difractómetro	Siemens P4/PC
	Radiación	MoK α ($\lambda = 0.71073$ Å)
	Dimensiones de cristal, mm ⁻³	0.60×0.34×0.18
	Reflecciones medidas	2390
	Rango θ , grados	1.50 a 25.00
	Rangos de índices	$-14 \leq h \leq 13, -13 \leq k \leq 0, 0 \leq l \leq 11$
	Programa	SHELXL-97
	Solución de estructura	Métodos directos
	Refinamiento	Full-matrix least-squares on F^2
	Datos/restricciones/parámetros	2242/0/170
	Pesos	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0880P)^2]$ donde $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
	GOF	1.041
	R_1 y wR_2 finales:	observados 0.0669 y 0.1580
		todos 0.1504 y 0.2199

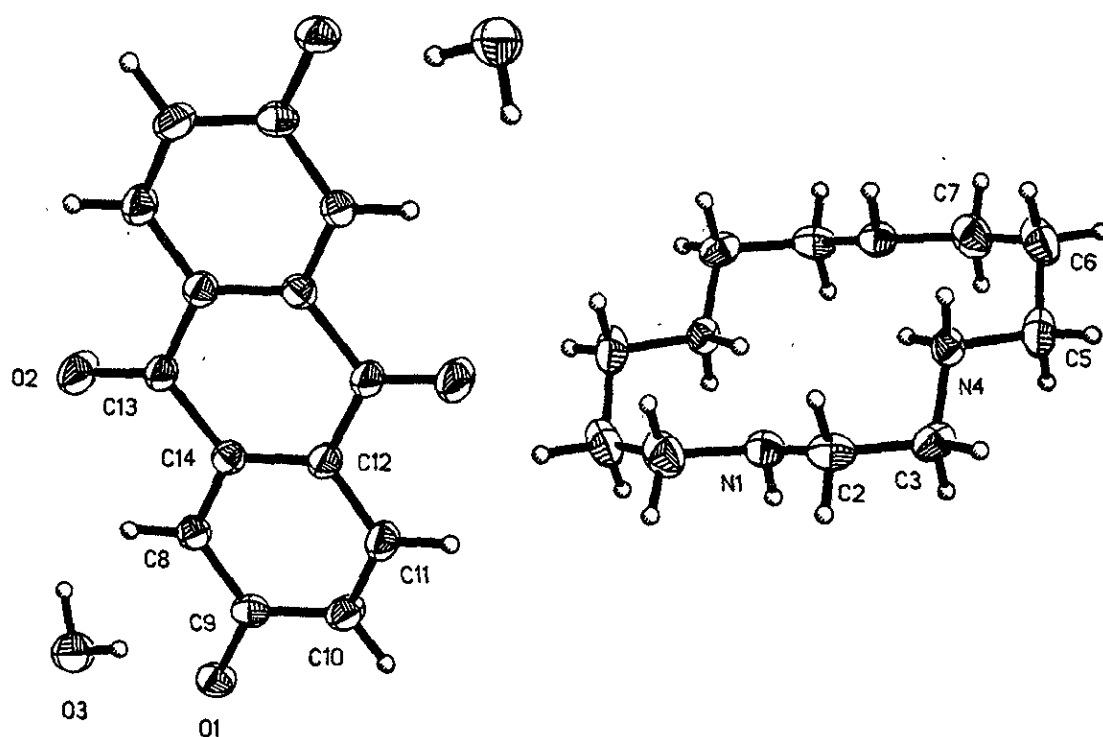


Figura 12. Diagrama ORTEP para el complejo ciclam-(ácido antraflávico)-agua 1:1:2. Los elipsoides térmicos se representan al nivel de probabilidad de 30%. Los átomos de H están presentados por esferas de tamaño arbitrario.

Tabla 11. Las distancias (Å) y los ángulos (°) para los enlaces de hidrógeno en el complejo ciclam-(ácido antraflávico)-agua 1:1:2.

D-H...A	D-H	H-A	D-A	Angulo D-H-A
N(4)-H(4A)···O(1)	0.94(6)	1.75(6)	2.671(5)	163(5) ^b
N(4)-H(4B)···N(1)	0.90(6)	2.07(6)	2.825(6)	140(5) ^a
O(3)-H(3C)···O(1)	0.99(7)	1.81(7)	2.771(5)	161(6)
O(3)-H(3D)···O(1)	0.94(7)	1.99(7)	2.890(6)	160(6) ^c

Transformaciones de simetría usadas para generar átomos equivalentes:

^a (-x, -y+1, -z); ^b (x-1, y, z); ^c (x, -y+1/2, z-1/2).

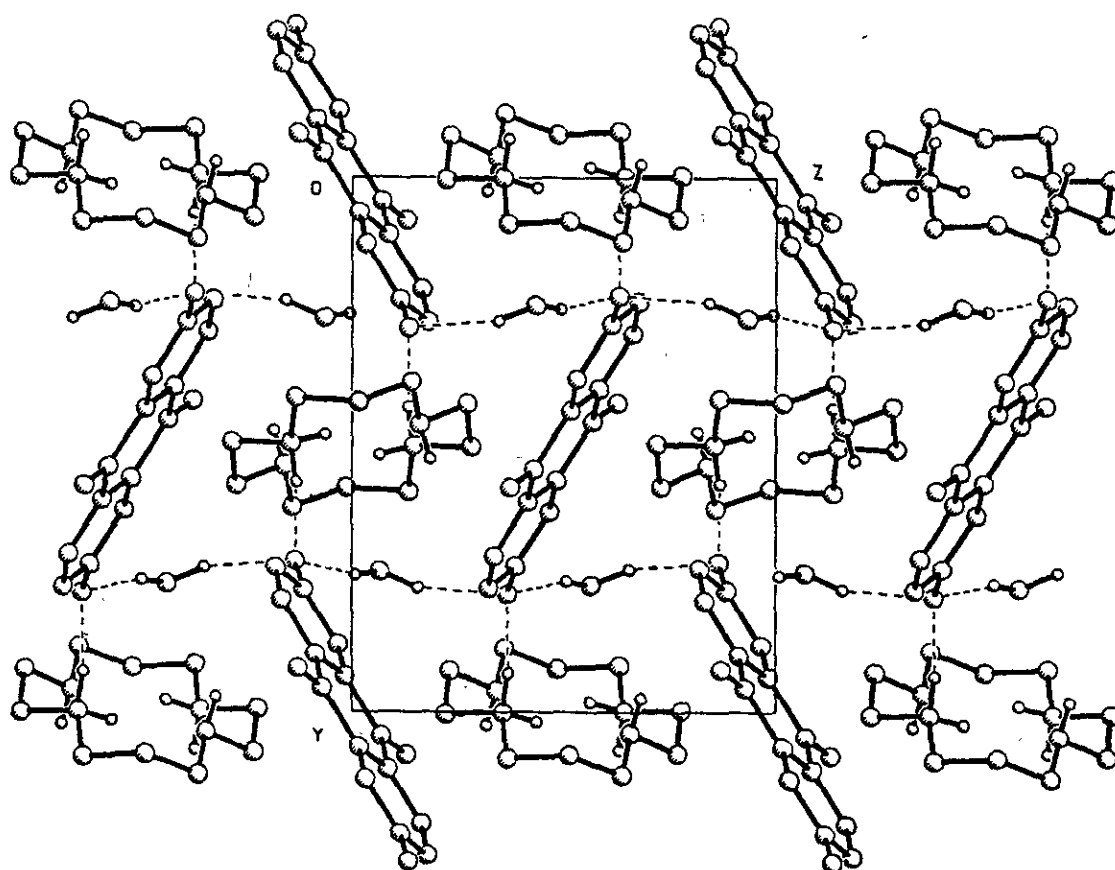


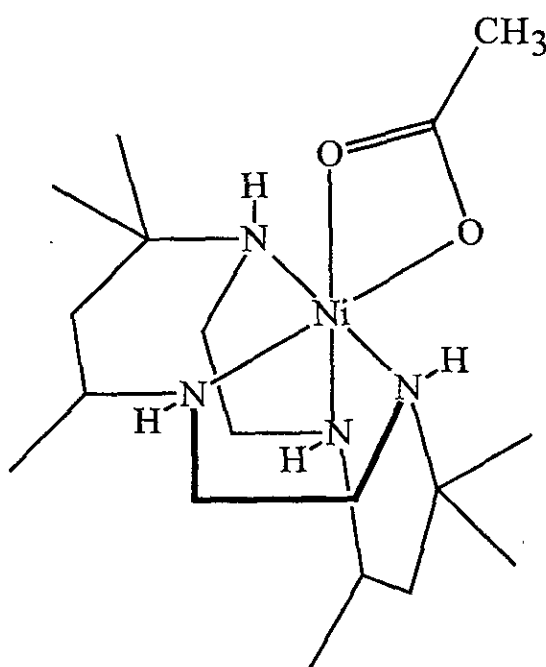
Figura 13. La celda cristalina del complejo ciclam-(ácido antraflávico)-agua 1:1:2.

5.1.6. *Complejo bis-[Ni(II)(rac-Me₆[14]anoN₄)]-2,5-piridíndicarboxilato diperclorato monohidrato*

Los complejos de Ni(II) hexacoordinados octaédricos de espín alto se investigan extensamente debido a sus características estructurales, propiedades magnéticas y ópticas [véase, por ejemplo, los trabajos recientes (Ali y otros, 1998; Barik y otros, 1998; Black y otros, 1998; Bruckner y otros, 1998; Emara, 1999; Escuer y otros, 1998; Garoufis y otros, 1998a,b; Siddiqi y Nishat, 1999; Tong y otros, 1999)].

Especialmente interesantes, desde nuestro punto de vista, son los complejos tetraazamacrocíclicos de Ni(II), de tipo "Curtis". Estos complejos son mucho menos estudiados en la química supramolecular (a pesar de ser conocidos por más de 3 décadas). Su

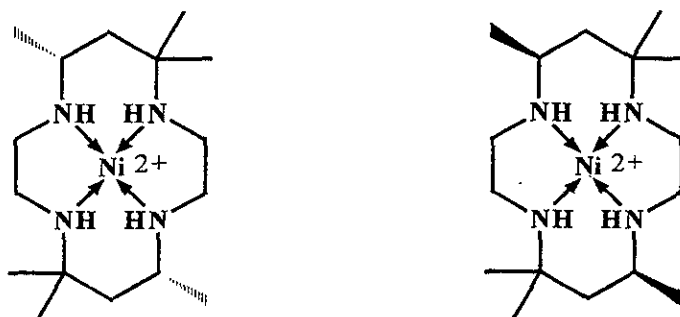
característica principal es que los cuatro átomos donadores de N ocupan cuatro ubicaciones de coordinación, y los dos átomos donadores restantes son átomos de O de los ácidos carboxílicos (Curtis, 1964,1968; Whimp y otros, 1970). Un ejemplo elegante es el complejo con un ligante saturado bien conocido *rac*-Me₆[14]anoN₄ y ácido acético, en cual las unidades macrocíclicas adoptan una conformación “doblada” permitiendo de esta manera a los dos átomos de O carboxílicos ocupar las dos ubicaciones de coordinación vecinas formando así un anillo quelato de cuatro miembros (Whimp y otros, 1970):



El catión macrocíclico $[\text{Ni}(\text{rac-Me}_6[14]\text{anoN}_4)]^{2+}$, que es un plano cuadrado, tiene la capacidad de adoptar la coordinación octaédrica. De esta manera, en el caso del uso de los ligantes adicionales polifuncionales carboxílicos, es probable la formación de ensamblajes poliméricos o conectados por puentes en la fase sólida, los cuales pueden exhibir características supramoleculares interesantes. Además, los complejos de espín alto tienen propiedades magnéticas y ópticas interesantes (Martín, 1976; Kadirvelraj y otros, 1996). Desafortunadamente, solo pocos ejemplos de este interesante tipo de complejos fueron reportados.

Hemos sintetizado otro complejo de este tipo, el cual contiene ácido 2,5-piridindicarboxílico como el componente coordinado adicionalmente al catión $[\text{Ni}(\text{rac-}$

$\text{Me}_6[14]\text{anoN}_4)^{2+}$. El resumen de la colección de los datos cristalográficos y refinamiento de la estructura de este complejo se presenta en la Tabla 12; su estructura se demuestra en el diagrama ORTEP en la Figura 14. Según estos datos, el complejo incluye dos unidades “dobladas” de $[\text{Ni}(\text{rac-Me}_6[14]\text{anoN}_4)]^{2+}$, las cuales tienen las configuraciones diastereoméricas opuestas del ligante macrocíclico:



El ácido 2,5-piridindicarboxílico funciona como el puente entre dos unidades macrocíclicas, una de las cuales (la izquierda) está coordinada con el átomo de O del grupo 2-carboxílico y con el átomo de N piridínico (formando el anillo quelato de 5 miembros), y la otra (la derecha) está coordinada con ambos átomos de oxígeno del grupo 5-carboxílico (formando el anillo quelato de 4 miembros). En ambas unidades catiónicas el lado del macrociclo, que tiene dos grupos CH asimétricos, está dirigido hacia el bi-anión 2,5-piridindicarboxílico o, en otras palabras, los grupos $\text{C}(\text{H})-\text{CH}_3$ están dirigidos hacia fuera del puente bi-aniónico. Los grupos NH vecinos a estos grupos $\text{C}(\text{H})-\text{CH}_3$ están dirigidos hacia fuera, mientras que los NH vecinos de los grupos $\text{C}(\text{CH}_3)_2$, están dirigidos hacia bi-anión 2,5-piridindicarboxílico.

Las dos esferas octaédricas de coordinación tienen diferencias notables, se han analizado sus geometrías a través de la comparación de los ángulos y de las distancias de los enlaces correspondientes (Tabla 13) con los ángulos y los enlaces reportados para el catión $[\text{Ni}(\text{rac-Me}_6[14]\text{anoN}_4)\text{OAc}]^+$ (Whimp y otros, 1970), que es el análogo más cercano a nuestro compuesto. Las unidades macrocíclicas están dobladas alrededor de los ejes $\text{N}(4)-\text{Ni}(1)-\text{N}(11)$ y $\text{N}(24)-\text{Ni}(2)-\text{N}(31)$ (con ángulos de 168° y 176° , respectivamente). La coordinación octaédrica está distorsionada: los ángulos formados por los átomos de Ni y dos átomos donadores que se acercan a 90° , son $\text{N}(4)-\text{Ni}(1)-\text{N}(41)$ y $\text{N}(31)-\text{Ni}(2)-\text{N}(21)$ y los

ángulos N(1)-Ni(1)-N(8) y N(21)-Ni(2)-N(28) son 99° y 103° , respectivamente; así que la unidad macrocíclica de Ni(1) está más doblada que la unidad macrocíclica de Ni(2) y que la del análogo del acetato [103° (Whimp y otros, 1970)]. La mayoría de las distancias de los enlaces entre el Ni y los átomos donadores de O y de N (así como los ángulos correspondientes) en el presente complejo se acercan a los del complejo del acetato (Whimp y otros, 1970). El valor de la distancia Ni-N promedio es 2.12 \AA , que es típica para el ion Ni(II) octaédrico en el estado básico de triplete, coordinado con grupos amínicos secundarios (Whimp y otros, 1970). Sólo la distancia Ni(2)-O(43) es más larga (aproximadamente 0.1 \AA) que la de otros enlaces Ni-O, probablemente debido al impedimento espacial entre las unidades macrocíclicas. Las distancias C-O, así como los ángulos O-C-O, para ambos grupos carboxílicos son también aproximadamente iguales, a pesar del diferente modo de coordinación. El ángulo más agudo es O(44)-Ni(2)-O(43), cerca de 60° , o sea un poco (2°) menos que para el acetato. En la unidad de Ni(1) (el anillo quelato de 5 miembros) el ángulo correspondiente O(41)-Ni(1)-N(41) es 77° .

El anión 2,5-piridindicarboxílico no es totalmente plano, esto se puede ver por los ángulos de torsión presentados en la Tabla 13. Los ángulos, que son más cercanos a 0° o 180° , son N(41)-C(42)-C(47)-O(41) y N(41)-C(42)-C(47)-O(42), respectivamente. El grupo 2-carboxílico está menos girado alrededor del enlace C(42)-C(47), que el grupo 5-carboxílico alrededor del enlace C(45)-C(48), lo que es de esperar, ya que en el primer caso la conformación más plana está estabilizada por la participación del átomo N(41) del núcleo piridínico en la formación del anillo quelato de 5 miembros.

El aspecto de mayor interés para nosotros es la posibilidad de la formación de una red supramolecular desarrollada. La base de tales redes supramoleculares son los enlaces de hidrógeno. Los enlaces de hidrógeno para el presente complejo están listados en la Tabla 14, y pueden ser clasificados de la siguiente manera:

- (1) entre los grupos NH del macrociclo y los átomos de O carboxílicos: N(1)-H(1) \cdots O(42) y N(8)-H(8) \cdots O(42);
- (2) entre los grupos NH del macrociclo y las moléculas de agua: N(4)-H(4) \cdots O(1);
- (3) entre los grupos NH del macrociclo y los aniones de perclorato: N(11)-H(11) \cdots O(13B), N(11)-H(11) \cdots O(13), N(21)-H(21) \cdots O(14B), N(21)-H(21) \cdots O(11), N(28)-H(28) \cdots O(11) y N(31)-H(31) \cdots O(22);

(4) entre las moléculas de agua y los átomos de O carboxílicos: O(1)-H(1A) \cdots O(43);

(5) entre las moléculas de agua y los aniones de perclorato: O(1)-H(1B) \cdots O(21), O(1)-H(1B) \cdots O(24B) y O(1)-H(1B) \cdots O(23).

Este sistema de los enlaces de hidrógeno, que involucra los grupos NH del macrociclo, los grupos 2- y 5-carboxílicos, los aniones de perclorato y moléculas de agua, forma una red supramolecular infinita en el compuesto obtenido, la cual se ve claramente en la Figura 15 (el diagrama de empaquetamiento cristalino).

De las características espectrales (página 32) cabe mencionar el espectro de masas de bombardeo con átomos rápidos (FAB), que presenta un patrón de ionización interesante (Figura 16). El más abundante es el ion con m/e 341, pero esta señal representa la

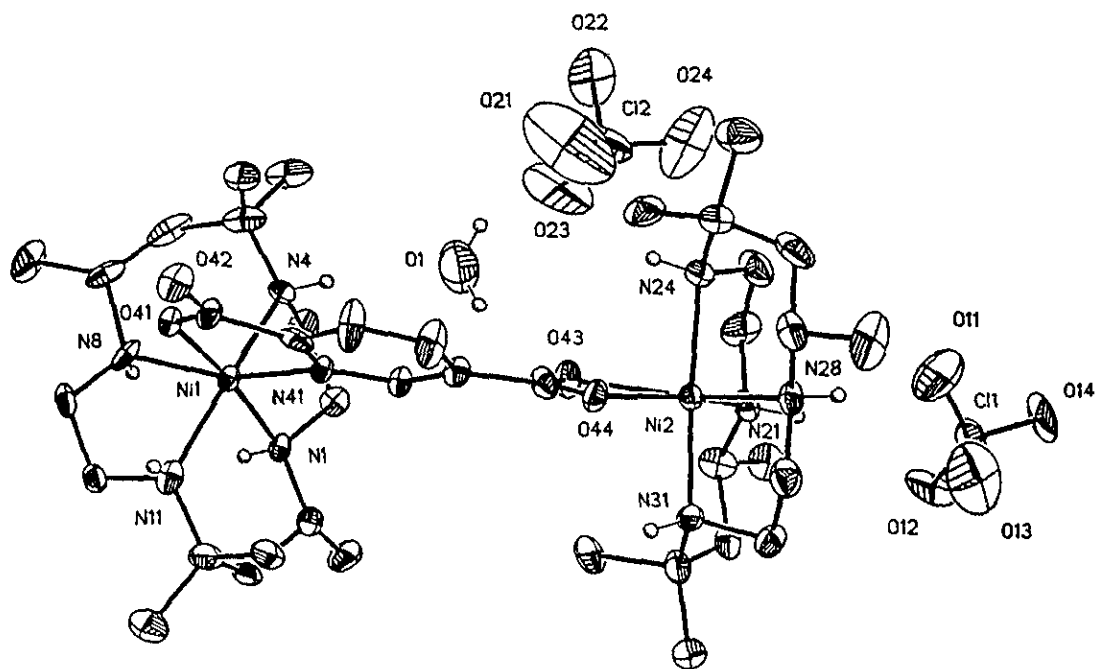


Figura 14. Diagrama ORTEP para el complejo bis-[Ni(II)(*rac*-Me₆[14]anoN₄)]-2,5-piridíndicarboxilato diperclorato monohidrato. Los elipsoides térmicos se representan al nivel de probabilidad de 30%. Los átomos de H están representados como esferas de tamaño arbitrario.

superposición del pico m/e 342, que corresponde al fragmento macrocíclico [Ni(*rac*-Me₆[14]anoN₄)], y del m/e 341, que corresponde a este fragmento deprotonizado. Pero además, están presentes los iones que incluyen a este macrociclo junto con el monoanión 2,5-piridindicarboxílico con la estequiometría 1:1 (m/e 508); el macrociclo deprotonado con el dianión del ácido con la estequiometría 2:1 (m/e 850); los iones que contienen [Ni(*rac*-Me₆[14]anoN₄)], el dianión 2,5-piridindicarboxílico y el anión perclorato con la estequiometría 2:1:1 (m/e 950), 3:2:1 (m/e 1457) y 4:2:3 (m/e 1999).; y una serie de iones que incluyen [Ni(*rac*-Me₆[14]anoN₄)], el dianión 2,5-piridindicarboxílico, el monoanión 2,5-piridindicarboxílico y el anión perclorato con estequiometrías siguientes: 2:1:1:1 (m/e 1050), y 3:2:1:1(m/e 1557).

Tabla 12. Resumen de la colección de los datos cristalográficos y refinamiento de la estructura para los complejos bis-[Ni(II)(*rac*-Me₆[14]anoN₄)]-2,5-piridindicarboxilato diperclorato monohidrato (C₃₉H₇₇Cl₂N₉Ni₂O₁₃) y [Ni(II)(*rac*-Me₆[14]anoN₄)]-benzoato monoperclorato monohidrato (C₂₃H₄₃ClN₄NiO₇)

Compuesto	C ₃₉ H ₇₇ Cl ₂ N ₉ Ni ₂ O ₁₃	C ₂₃ H ₄₃ ClN ₄ NiO ₇
Color/forma	Violeta claro/prisma	
Peso de fórmula	1068.42	581.77
Sistema cristalino	Ortorrómico	Monoclínico
Grupo espacial	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	P2 ₁ /c
Temperatura, °C	20(2)	
Constantes de celda		
<i>a</i> , Å	11.423(3)	15.183(5)
<i>b</i> , Å	14.770(6)	9.036(1)
<i>c</i> , Å	31.608(7)	21.162(4)
<i>α</i> , deg	90	90
<i>β</i> , deg	90	102.80(2)
<i>γ</i> , deg	90	90
Volumen de celda, Å ³	5333(3)	2831(1)

Tabla 12

Continuación

Unidades de fórmula/ celda unitaria	4	4	
D_{calc} , g cm ⁻³	1.331	1.365	
μ_{calc} , mm ⁻¹	0.869	0.826	
$F(000)$	2272	1240	
Difractómetro, scan	Siemens P4/PC, $\theta/2\theta$		
Radiación	MoK α ($\lambda = 0.71073$)		
Dimensiones de cristal, mm ⁻³	0.56×0.20×0.08	0.28×0.26×0.10	
Reflecciones estándares	3 cada 97 reflexiones (-2 -1 1, -1 0 1, -2 1 -1)		
Reflecciones medidas	5524	4736	
Rango 2θ , grados	$3 < 2\theta < 51$	$3 < 2\theta < 50$	
Rangos de índices	$0 \leq h \leq 13,$ $0 \leq k \leq 17,$ $0 \leq l \leq 38$	$0 \leq h \leq 18,$ $0 \leq k \leq 10,$ $-25 \leq l \leq 24$	
Refinamiento	Full-matrix least-squares on F^2		
Programa	SHELXL-97		
Datos/restricciones/parámetros	5524/42/610	4561/8/353	
Átomos H	Mixto		
Pesos	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0985P)^2 + 4.4744P]$	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0527P)^2]$	
	donde $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$		
GOF	1.021	0.986	
R_1 y wR_2 finales:	observados	0.0870 y 0.1899	0.0959 y 0.1621
	todos	0.1979 y 0.2656	0.2556 y 0.2222

Tabla 13. Las distancias (Å), los ángulos de enlaces (°) y los ángulos de torsión (°) seleccionados para bis-[Ni(II)(*rac*-Me₆[14]anoN₄)]-2,5-piridíndicarboxilato diperclorato monohidrato (1) y [Ni(II)(*rac*-Me₆[14]anoN₄)]-benzoato monoperclorato monohidrato (2).

1		2	
Ni(1)-O(41)	2.107(10)	Ni(1)-O(28)	2.124(8)
Ni(1)-N(8)	2.108(13)	Ni(1)-O(29)	2.166(8)
Ni(1)-N(11)	2.110(18)	Ni(1)-N(1)	2.091(9)
Ni(1)-N(1)	2.126(12)	Ni(1)-N(4)	2.121(10)
Ni(1)-N(4)	2.164(13)	Ni(1)-N(8)	2.089(9)
Ni(1)-N(41)	2.170(13)	Ni(1)-N(11)	2.116(9)
Ni(2)-N(31)	2.069(14)	C(27)-O(28)	1.250(13)
Ni(2)-N(21)	2.077(14)	C(27)-O(29)	1.275(13)
Ni(2)-N(28)	2.121(14)		
Ni(2)-O(44)	2.123(12)		
Ni(2)-N(24)	2.146(15)		
Ni(2)-O(43)	2.255(13)		
C(47)-O(42)	1.264(19)		
C(47)-O(41)	1.27(2)		
C(48)-O(43)	1.25(2)		
C(48)-O(44)	1.29(2)		
O(41)-Ni(1)-N(8)	83.3(5)	N(8)-Ni(1)-N(1)	102.7(4)
O(41)-Ni(1)-N(11)	84.4(5)	N(8)-Ni(1)-N(11)	85.3(4)
N(8)-Ni(1)-N(11)	85.0(7)	N(1)-Ni(1)-N(11)	91.6(4)
O(41)-Ni(1)-N(1)	170.7(6)	N(8)-Ni(1)-N(4)	92.0(4)
N(8)-Ni(1)-N(1)	98.9(5)	N(1)-Ni(1)-N(4)	85.3(4)
N(11)-Ni(1)-N(1)	86.7(6)	N(11)-Ni(1)-N(4)	175.4(4)
O(41)-Ni(1)-N(4)	105.6(5)	N(8)-Ni(1)-O(28)	157.0(3)
N(8)-Ni(1)-N(4)	88.8(6)	N(1)-Ni(1)-O(28)	100.3(3)
N(11)-Ni(1)-N(4)	167.5(6)	N(11)-Ni(1)-O(28)	95.7(3)

Tabla 13

Continuación

N(1)-Ni(1)-N(4)	83.5(6)	N(4)-Ni(1)-O(28)	88.2(4)
O(41)-Ni(1)-N(41)	76.7(4)	N(8)-Ni(1)-O(29)	96.1(3)
N(8)-Ni(1)-N(41)	158.8(5)	N(1)-Ni(1)-O(29)	160.9(3)
N(11)-Ni(1)-N(41)	99.7(6)	N(11)-Ni(1)-O(29)	86.4(3)
N(1)-Ni(1)-N(41)	102.1(5)	N(4)-Ni(1)-O(29)	97.7(4)
N(4)-Ni(1)-N(41)	90.0(5)	O(28)-Ni(1)-O(29)	61.2(3)
N(31)-Ni(2)-N(21)	90.4(6)	O(28)-C(27)-O(29)	119.7(11)
N(31)-Ni(2)-N(28)	86.9(6)		
N(21)-Ni(2)-N(28)	102.6(6)		
N(31)-Ni(2)-O(44)	86.3(5)		
N(21)-Ni(2)-O(44)	159.4(5)		
N(28)-Ni(2)-O(44)	97.5(5)		
N(31)-Ni(2)-N(24)	176.4(6)		
N(21)-Ni(2)-N(24)	87.2(6)		
N(28)-Ni(2)-N(24)	91.0(6)		
O(44)-Ni(2)-N(24)	96.9(6)		
N(31)-Ni(2)-O(43)	98.6(6)		
N(21)-Ni(2)-O(43)	100.1(5)		
N(28)-Ni(2)-O(43)	156.6(5)		
O(44)-Ni(2)-O(43)	60.4(4)		
N(24)-Ni(2)-O(43)	84.5(6)		
O(42)-C(47)-O(41)	121.6(14)		
O(43)-C(48)-O(44)	120.6(15)		
N(41)-C(42)-C(47)-O(41)	0(3)	C(22)-C(21)-C(27)-O(28)	31.2(17)
C(43)-C(42)-C(47)-O(41)	172(2)	C(26)-C(21)-C(27)-O(28)	-151.3(13)
N(41)-C(42)-C(47)-O(42)	-178.7(17)	C(22)-C(21)-C(27)-O(29)	-146.6(11)
C(43)-C(42)-C(47)-O(42)	-7(3)	C(26)-C(21)-C(27)-O(29)	30.9(18)
C(46)-C(45)-C(48)-O(43)	21(3)		

Tabla 13

Continuación

C(44)-C(45)-C(48)-O(43)	-154(2)
C(46)-C(45)-C(48)-O(44)	-160.7(19)
C(44)-C(45)-C(48)-O(44)	24(3)

Tabla 14. Las distancias (Å) y los ángulos (°) para los enlaces de hidrógeno en el complejo bis-[Ni(II)(*rac*-Me₆[14]anoN₄)]-2,5-piridíndicarboxilato diperclorato monohidrato.

D-H...A	D-H	H-A	D-A	Angulo D-H-A
N(1)-H(1)...O(1)	0.90	2.11	2.991(18)	164.6 ^a
N(4)-H(4)...O(1)	0.90	2.35	3.20(2)	156.9
N(8)-H(8)...O(42)	0.90	2.12	2.965(18)	156.7 ^a
N(11)-H(11)...O(13B)	0.90	2.56	3.41(6)	156.1 ^b
N(11)-H(11)...O(13)	0.90	2.63	3.33(5)	134.6 ^b
N(21)-H(21)...O(14B)	0.90	2.55	3.41(6)	158.7
N(21)-H(21)...O(11)	0.90	2.65	3.45(3)	149.9
N(28)-H(28)...O(11)	0.90	2.36	3.25(3)	168.4
N(31)-H(31)...O(22)	0.90	2.62	3.38(5)	142.1 ^c
O(1)-H(1A)...O(43)	0.85	2.29	3.10(3)	160.5
O(1)-H(1B)...O(21)	0.85	2.15	2.95(5)	156.8
O(1)-H(1B)...O(24B)	0.85	2.49	3.00(7)	119.6
O(1)-H(1B)...O(23)	0.85	2.51	3.07(7)	124.3

Transformaciones de simetría usadas para generar átomos equivalentes:

^a (-x+1, y-1/2, -z+1/2); ^b (-x+3/2, -y+2, z+1/2); ^c (x+1, y, z).

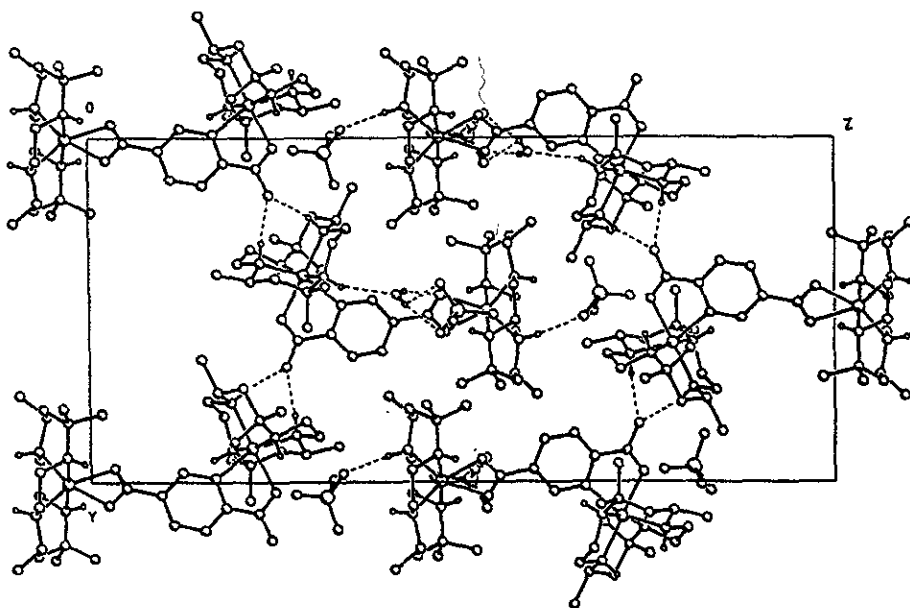


Figura 15. La celda cristalina del complejo bis-[Ni(II)(*rac*-Me₆[14]anoN₄)]-2,5-piridíndicarboxilato diperclorato monohidrato.

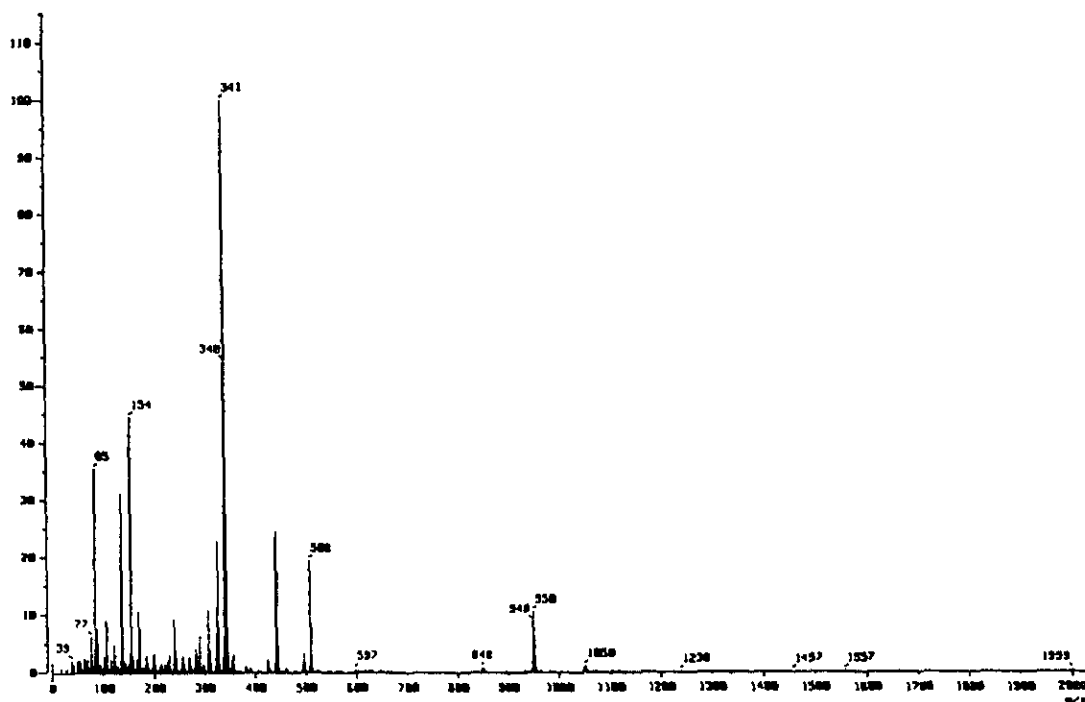


Figura 16. Espectro de masas de bombardeo con átomos rápidos (FAB) del complejo bis-[Ni(II)(*rac*-Me₆[14]anoN₄)]-2,5-piridíndicarboxilato diperclorato monohidrato.

5.1.7. Complejo [Ni(II)(rac-Me₆[14]anoN₄)]-benzoato monoperclorato monohidrato

Este es otro ejemplo de los complejos de espín alto que contienen la unidad del catión macrocíclico [Ni(rac-Me₆[14]anoN₄)]²⁺ “doblada”. El resumen de la colección de los datos cristalográficos y refinamiento se presenta en la Tabla 12 y la estructura se muestra en el diagrama ORTEP en la Figura 17. En general, el catión hexacoordinado es muy parecido a su análogo con acetato [Ni(rac-Me₆[14]anoN₄)OAc]⁺ (Whimp y otros, 1970). El lado del macrociclo con menor impedimento estérico (el cual tiene dos grupos CH asimétricos) está dirigido hacia el anión aromático y los grupos C(H)-CH₃ están dirigidos al lado opuesto, del mismo modo que los grupos NH vecinos de estos grupos C(H)-CH₃; y los NH vecinos de los grupos C(CH₃)₂, están dirigidos hacia el benzoato.

La coordinación octaédrica está distorsionada. La unidad macrocíclica está doblada alrededor del eje N(4)-Ni(1)-N(11) con un ángulo de 175° (Tabla 13). De los ángulos formados por los átomos Ni y dos átomos donadores, más cercano a 90° son N(1)-Ni(1)-N(11) (91.6°) y N(1)-Ni(1)-N(8) (103°), así que la unidad macrocíclica está doblada tanto como la del acetato análogo [103° (Whimp y otros, 1970)]. La mayoría de los enlaces entre Ni y los átomos donadores de O y de N (así como los ángulos correspondientes) en el complejo presente se acercan a los del complejo del acetato. El valor promedio de la distancia Ni-N promedio es 2.10 Å, que es típico para el ion Ni(II) octaédrico coordinado con los grupos amínicos secundarios (Whimp y otros, 1970); la distancia Ni-O promedia es 2.15 Å. La distancia C-O es 1.26 Å en promedio, y el ángulo O-C-O es 120°, o sea valores típicos. El ángulo más agudo es O(28)-Ni(1)-O(29), aproximadamente 61°: solamente 1° menos que para el acetato análogo.

El anión benzoico, igual que el 2,5-piridindicarboxílico en su complejo, no es totalmente plano. Como se muestra en la Tabla 13, los ángulos más cercanos a 0° o 180° son C(26)-C(21)-C(27)-O(29) y C(26)-C(21)-C(27)-O(28), 31° y -151° respectivamente (véase Figura 17).

Un aspecto de interés primordial para nosotros es la posibilidad de formación de una red supramolecular desarrollada. El ácido benzoico es monofuncional a diferencia del 2,5-piridindicarboxílico, por eso no se espera encontrar una red supramolecular tan desarrollada como en el caso del ácido 2,5-piridindicarboxílico. Sin embargo, hemos encontrado varios tipos de enlaces de hidrógeno, como los que se muestran en la Tabla 15 (Figura 18) y que se

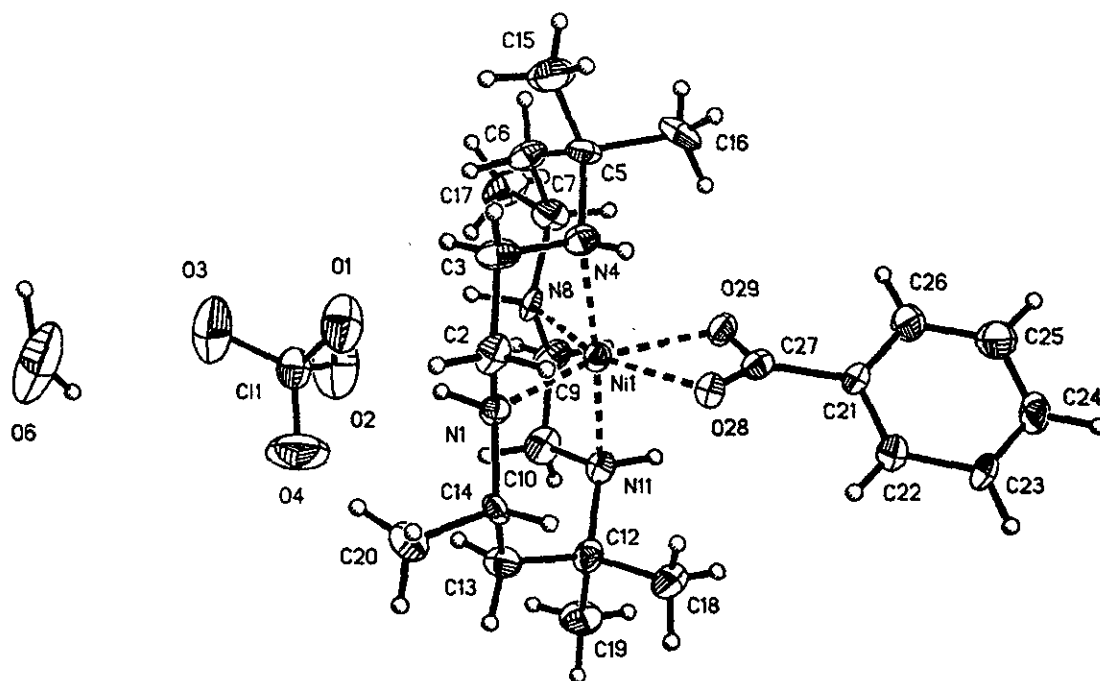


Figura 17. Diagrama ORTEP para el complejo $[\text{Ni}(\text{II})(\text{rac-Me}_6[14]\text{anoN}_4)]\text{-benzoato}$ monoperclorato monohidrato. Los elipsoides térmicos se representan al nivel de probabilidad de 30%. Los átomos de H están representados como esferas de tamaño arbitrario.

describen a continuación:

(1) entre los grupos NH del macrociclo y los átomos de O de los iones perclorato: $\text{N}(1)\text{-H}(1)\cdots\text{O}(1)$, $\text{N}(8)\text{-H}(8)\cdots\text{O}(1)$ y $\text{N}(4)\text{-H}(4)\cdots\text{O}(2)$;

(2) entre los grupos NH del macrociclo y las moléculas de agua: $\text{N}(11)\text{-H}(11)\cdots\text{O}(6)$;

(3) entre los grupos NH del macrociclo y los átomos de O de los aniones carboxílicos coordinados: $\text{N}(4)\text{-H}(4)\cdots\text{O}(28)$;

(4) entre las moléculas de agua y los átomos de O carboxílicos: $\text{O}(6)\text{-H}(6\text{D})\cdots\text{O}(29)$;

(5) entre las moléculas de agua y los aniones de perclorato: $\text{O}(6)\text{-H}(6\text{C})\cdots\text{O}(3)$ y $\text{O}(6)\text{-H}(6\text{C})\cdots\text{O}(5)$.

De esta manera, el sistema de los enlaces de hidrógeno involucra a los grupos NH, los grupos carboxílicos, los aniones de perclorato y las moléculas de agua, formando una red supramolecular infinita en el compuesto obtenido, comparable con la que fué encontrada en el análogo 2,5-piridindicarboxílico (párrafo 5.1.6; página 63).

El espectro de masas de bombardeo con átomos rápidos (FAB), como en el caso del 2,5-piridindicarboxilato, también presenta un patrón de ionización interesante (Figura 19). En este caso también el ion más abundante es el de m/e 341, que representa la superposición del pico m/e 342, que corresponde al fragmento macrocíclico $[\text{Ni}(\text{rac-Me}_6[14]\text{anoN}_4)]$, y del m/e 341, que corresponde a este fragmento deprotonizado; también se encuentra el patrón del monoperclorato de $[\text{Ni}(\text{rac-Me}_6[14]\text{anoN}_4)]$ (m/e 441). Además de éstos, están presentes los picos de los iones que incluyen un macrociclo junto con un anión benzoico (m/e 463), y dos macrociclos con dos aniones benzoicos y un perclorato (m/e 1027).

Basándose en los resultados obtenidos, se puede proponer que la combinación de los cationes tetraazamacrocíclicos de Ni(II), que producen las formas “dobladas” octaédricas de alto espín con los ácidos aromáticos que se coordinan con ellos, puede ser usada en la ingeniería cristalina para la síntesis de materiales novedosos con redes supramoleculares desarrolladas. Para proporcionar otro ejemplo de los materiales cristalinos de este tipo, hemos logrado sintetizar un análogo muy cercano de bis- $[\text{Ni}(\text{II})(\text{rac-Me}_6[14]\text{anoN}_4)]$ -2,5-piridindicarboxilato diperclorato monohidrato, por medio de la sustitución del ácido 2,5-piridindicarboxílico por su isómero-3,5. [Desafortunadamente, los intentos de obtención de cristales de alta calidad para el análisis por difracción de rayos X no fueron exitosos; sus características espectrales se presentan en el párrafo 5.2.4; página 85].

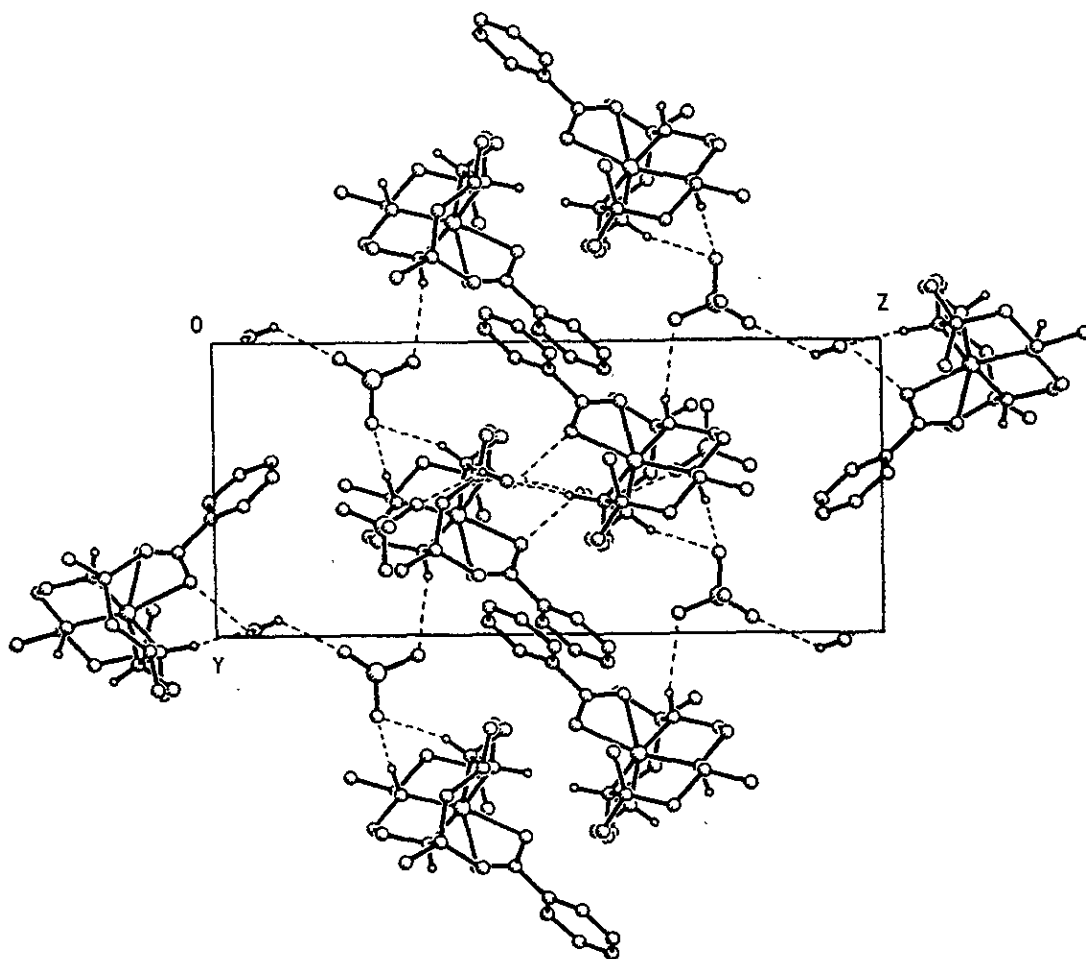


Figura 18. La celda cristalina del complejo $[\text{Ni}(\text{II})(\text{rac-Me}_6[14]\text{anoN}_4)]$ -benzoato monoperclorato monohidrato.

Tabla 15. Las distancias (Å) y los ángulos (°) para los enlaces de hidrógeno en el complejo [Ni(II)(*rac*-Me₆[14]anoN₄)]-benzoato monoperclorato monohidrato.

D-H...A	D-H	H-A	D-A	Angulo D-H-A
N(1)-H(1)···O(1)	0.97(13)	2.25(13)	3.209(14)	167(11)
N(4)-H(4)···O(2)	0.85(8)	2.48(10)	3.240(15)	149(13) ^a
N(4)-H(4)···O(28)	0.85(8)	2.48(13)	2.954(13)	116(12)
N(8)-H(8)···O(1)	0.94(13)	2.31(14)	3.149(14)	148(11)
N(11)-H(11)···O(6)	1.10(14)	1.97(14)	3.059(18)	170(11) ^b
O(6)-H(6C)···O(5)	0.86(14)	2.31(17)	3.02(8)	139(15)
O(6)-H(6C)···O(3)	0.86(14)	2.44(15)	2.93(2)	116(13)
O(6)-H(6D)···O(29)	1.15(8)	2.49(14)	2.966(16)	103(8) ^c

Transformaciones de simetría usadas para generar átomos equivalentes:

^a (x, y+1, z); ^b (x, -y-1/2, z-1/2); ^c (x, -y-1/2, z+1/2).

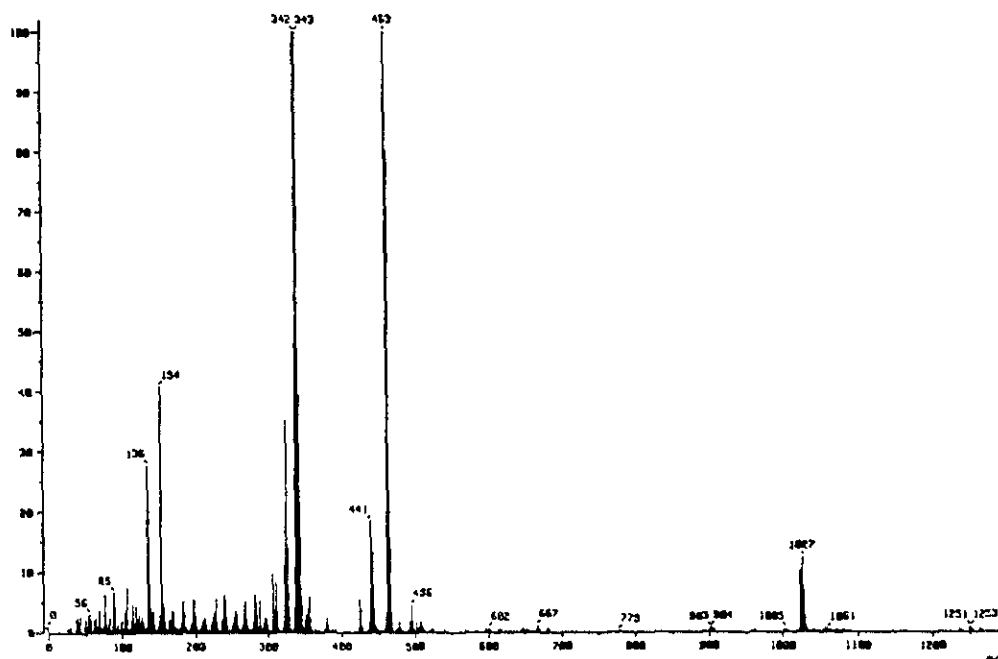


Figura 19. Espectro de masas de bombardeo con átomos rápidos (FAB) del complejo [Ni(II)(*rac*-Me₆[14]anoN₄)]-benzoato monoperclorato monohidrato.

5.2. Otros compuestos sintetizados

5.2.1. Complejo de [15]anoN₄ con ácido antraflávico y agua

No se han logrado obtener los monocristales del complejo ([15]anoN₄)-(ácido antraflávico), porque se forman agregados que no se pueden separar. Según los datos espectroscópicos de RMN se tiene la estequiometría ([15]anoN₄)-(ácido antraflávico)= 1:3. Esto significa que 3 de los 4 átomos de nitrógeno del macrociclo están protonados, lo que a su vez causa una conformación exodentada ya que los átomos de nitrógeno están orientados hacia fuera de la cavidad del anillo y ocupan las posiciones más lejanas posibles uno de otro en la periferia, como en las sales de ciclam investigadas por Subramanian y Zaworotko (1993, 1995) (véase parrafo 2.3.). Según nuestras simulaciones moleculares, una de las conformaciones más probables (a la cual corresponde uno de los mínimos locales) puede ser descrita según la Figura 20. Se comprueba un alto grado de protonación por medio de la espectroscopía en el infrarrojo (Figura 21): se observa absorción muy intensa en el intervalo 2500-3500 cm⁻¹ correspondiente a las vibraciones de los grupos protonados NH₂⁺. En total, los valores de las vibraciones C=O (1660 cm⁻¹), C=C (1570 cm⁻¹), C-O (1310 cm⁻¹) del ácido antraflávico para el presente complejo están desplazados en comparación con los valores de estas vibraciones para el complejo de ciclam (1647, 1560 y 1304 cm⁻¹), lo que puede suceder debido a que se tiene otro tipo de estructura, relacionada con diferente estequiometría en presente complejo y la conformación exodentada del macrociclo. También es interesante su color rojo-violeta oscuro (mientras que el ácido antraflávico tiene color naranja y el ligante macrocíclico es incoloro), lo que puede significar la formación de un complejo con

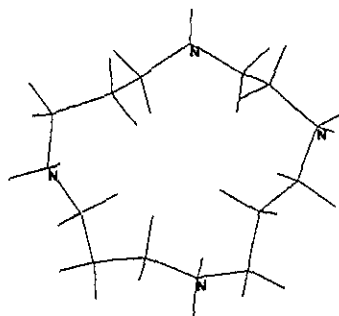


Figura 20. Una de las conformaciones más probables del ligante [15]anoN₄ triprotonado en su complejo ([15]anoN₄)-(ácido antraflávico)-agua 1:3:3, obtenida por el método PM3.

transferencia de carga. Los datos de análisis elemental corresponden a la presencia en el complejo obtenido de 3 moléculas de agua; los resultados de la termogravimetría del complejo muestran 4 % de la pérdida de su peso cerca de 190°C (3 moléculas de agua corresponden a 5.5%).

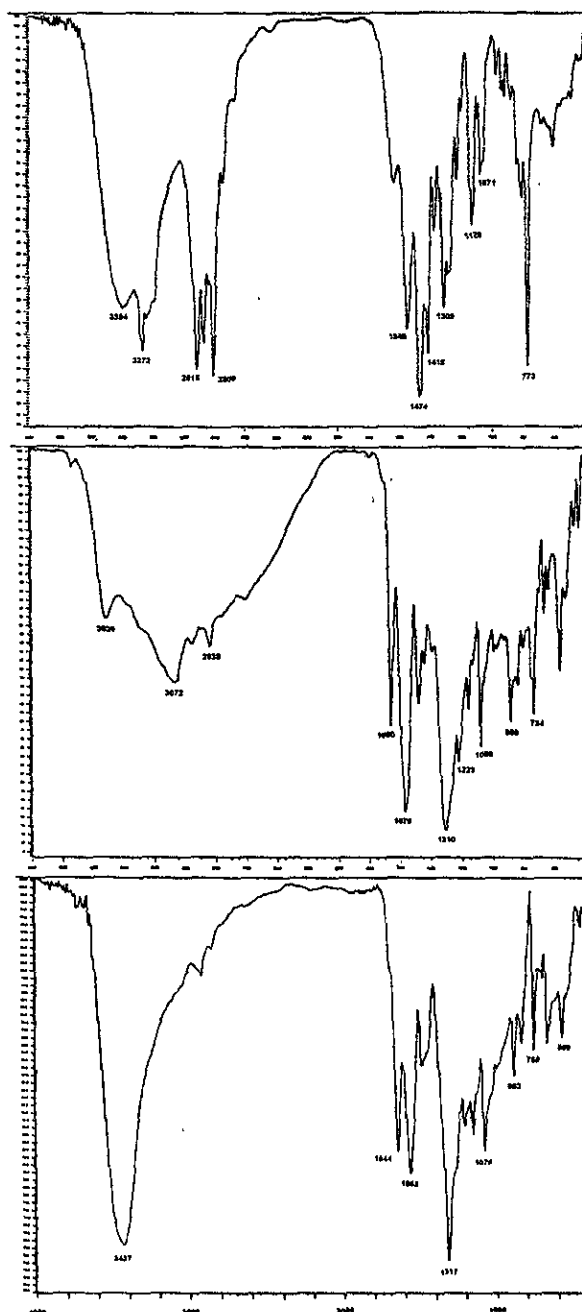


Figura 21. Los espectros en el infrarrojo del ligante [15]anoN₄ (a), el ácido antraflávico (c) y el complejo ([15]anoN₄)-(ácido antraflávico)-agua 1:3:3 (b).

5.2.2. Complejo de NiTMTAA con TCNQ 1:1

Este complejo se forma fácilmente al mezclar las materias primas (NiTMTAA y TCNQ) en acetonitrilo (o algunos otros disolventes, por ejemplo diclorometano), pero no se ha logrado crecer cristales de tamaño necesario para el análisis por difracción de rayos X. Sin embargo, se puede obtener una idea sobre las peculiaridades de su estructura en la fase sólida a partir de los espectros en el infrarrojo. En la Figura 22 se muestran los espectros en el infrarrojo en pastilla KBr del complejo [NiTMTAA](TCNQ) y de las materias primas para comparación. La molécula neutra de TCNQ tiene tres bandas características en el IR: $\nu_{C\equiv N} = 2224$, $\nu_{C=C} = 1545$, $\delta_{C-H} = 862 \text{ cm}^{-1}$, mientras que para el anión radical de TCNQ estas bandas se pueden observar a 2181/2154, 1503 y 828 cm^{-1} respectivamente. En el compuesto sintetizado tenemos bandas a 2216, 2178, 2117, 1541, 837 cm^{-1} .

La molécula aceptora de los electrones fuerte, el TCNQ, tiende formar en sus compuestos con complejos con metales de transición los dímeros π -enlazados o está presente como el anión radical. Si existe una posición vacante en la esfera de coordinación del átomo metálico, se forma una coordinación σ entre su grupo nitrilo y el ion metálico. El átomo de Ni en los complejos macrocíclicos tetraaza no está saturado coordinativamente y en su esfera de coordinación existen todavía dos posiciones accesibles para enlazar ligantes adicionales. Entonces existe la posibilidad de la obtención de un complejo con la molécula de TCNQ σ -enlazada (Ballester y otros, 1994, 1996).

La frecuencia de estiramiento $\nu_{C\equiv N}$ es muy sensible al ambiente local en la estructura cristalina de los compuestos de TCNQ (Spellane y otros, 1989). En el complejo obtenido [NiTMTAA](TCNQ) esta banda se multiplica en tres: 2216, 2178, 2117 cm^{-1} (véase la Figura 22). La multiplicación de $\nu_{C\equiv N}$ puede indicar la formación de enlace σ entre el grupo nitrilo de la molécula TCNQ y el átomo de metal del macrociclo (Ballester y otros, 1994, 1996; Spellane y otros, 1989; Pace y otros, 1982). Otras bandas fuertes en el espectro de TCNQ son de la frecuencia de giro C-H (862 cm^{-1}) y de tijera $C(CN)_2$ (476 cm^{-1}). Estas bandas están desplazadas para el complejo sintetizado hasta 836 y 430 cm^{-1} , respectivamente.

El espectro de UV-visible del compuesto [NiTMTAA](TCNQ) no es la simple superposición de los espectros de las componentes moleculares individuales del complejo (véase las bandas de diferentes transiciones para el presente compuesto y sus materias primas en el párrafo 4.4.7; página 31). La aparición de las bandas nuevas (842, 783, 743, 688, 679,

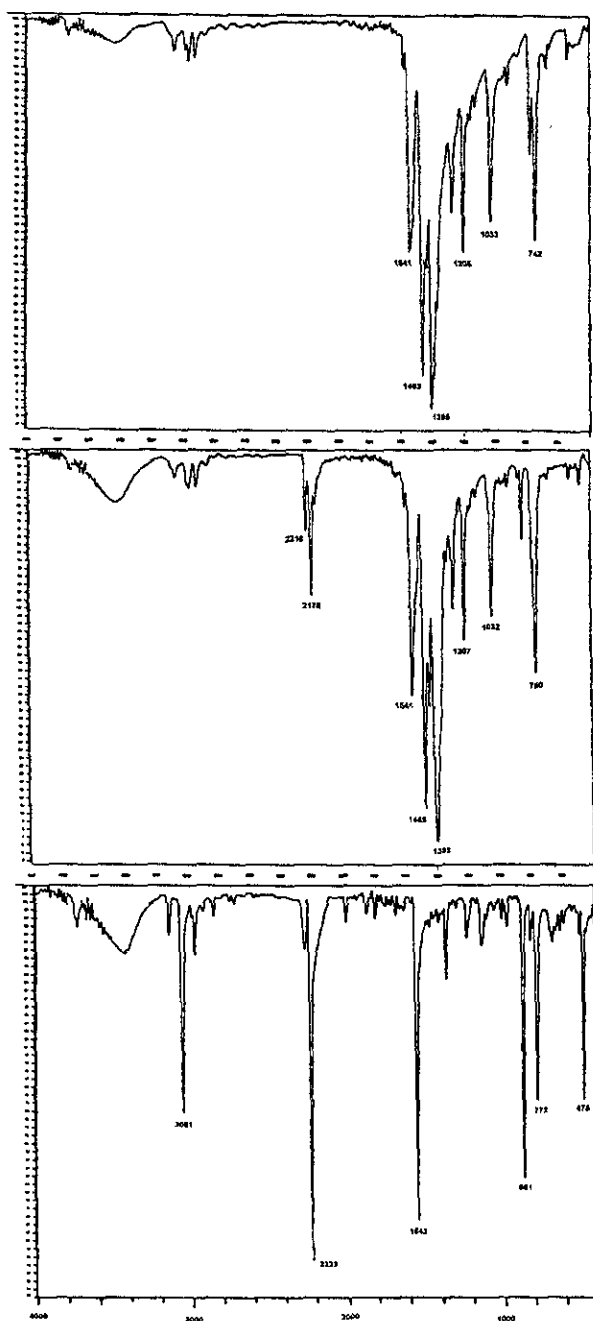


Figura 22. Los espectros en el infrarrojo en fase sólida del complejo $[\text{NiTMTAA}](\text{TCNQ})$ (centro) y las materias primas NiTMTAA (arriba) y TCNQ (abajo) para comparación.

642, 543 nm) en el $[\text{NiTMTAA}](\text{TCNQ})$ indica, que en este complejo las interacciones intermoleculares son más fuertes en comparación con los enlaces intramoleculares, y pueden

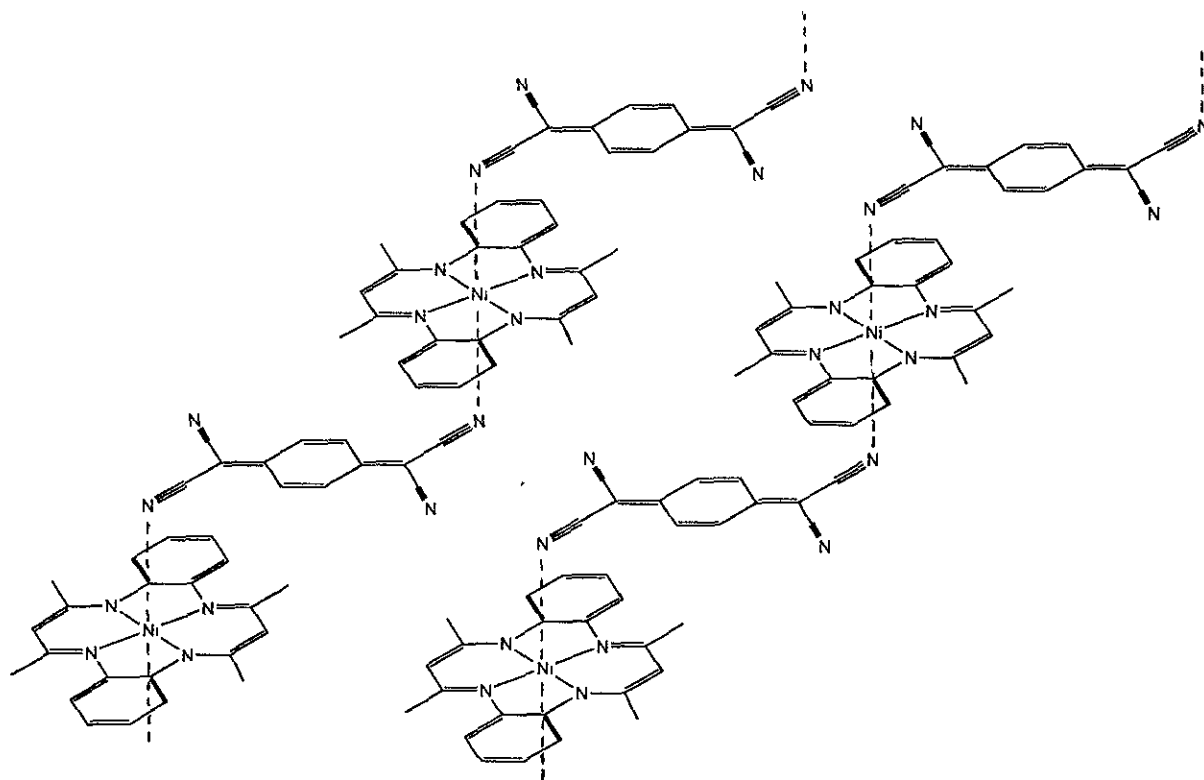


Figura 23. Presentación esquemática del enlazamiento entre las unidades macrocíclicas NiTMTAA y las unidades neutras TCNQ en la fase cristalina del complejo $[\text{NiTMTAA}](\text{TCNQ})$.

ser las transiciones de la transferencia de carga (Ballester y otros, 1997). Entre las bandas nuevas mencionadas arriba se observan las absorciones características para la molécula de TCNQ ionizada.

El paramagnetismo encontrado para el presente compuesto ($\mu_{\text{ef}}=4.3$, párrafo 5.4; página 94) también es una evidencia de que la coordinación del Ni no es de plano cuadrada por lo que sugiere la coordinación de la molécula de TCNQ por ambos lados del plano macrocíclico. Para el presente complejo se puede proponer la estructura presentada en la Figura 23, cuando se forman cadenas infinitas en donde cada molécula de NiTMTAA está enlazada a dos moléculas de TCNQ, en las cuales, a su vez, se distinguen los grupos $\text{C}\equiv\text{N}$ involucrados en este enlazamiento y los que se quedan libres. El apilamiento de la estructura propuesta es de tipo “segregado”, en el cual los donadores y aceptores forman apilamientos

separados:

A---D

A---D

A---D

y la molécula de TCNQ coordinada conecta como un puente dos unidades metalomacrocíclicas.

5.2.3. Complejo de CuDADMTA con TCNQ 1:1

El análogo más cercano del complejo sintetizado es el [NiDADMTA](TCNQ) reportado por López-Morales y otros (1985). La banda $\nu_{C=N}$ en el espectro en el IR para complejo obtenido no se multiplica en tres o cuatro bandas, cuando se forma el enlace σ entre el átomo metálico y TCNQ (Ballester y otros, 1996) (véase la Figura 24). Por otro lado están presentes las bandas 2178, 2155, 1505 cm^{-1} , típicas para la presencia de la molécula TCNQ ionizada. Chapell con sus colaboradores (Chapell y otros, 1981) encontraron la relación lineal entre la frecuencia $\nu_{C=N}$ y el grado de transferencia de carga para las sales de TCNQ. De acuerdo con esta gráfica, el valor 2178 cm^{-1} obtenido para el complejo presente corresponde al grado de transferencia de carga cerca de "1". En el espectro en el IR también se observa la activación de la banda 1329 cm^{-1} , que corresponde a las vibraciones del C=C externas, y es específico sólo para el sistema de TCNQ ionizada con las interacciones intermoleculares.

En el espectro de UV-visible del complejo sintetizado se observan varias bandas nuevas (842, 784, 743, 689, 679, 589, 471, 446, 438, 429 nm), algunas de las cuales son características para la molécula TCNQ ionizada (véase el párrafo 4.4.8; página 31). Las absorbciones 589, 471, 446, 438, 429 nm no aparecen en el espectro de sus materias primas, por lo cual se sugiere la presencia en el presente complejo de las interacciones intermoleculares más fuertes que intramoleculares, las transiciones de la transferencia de carga ($DA \rightarrow D^+A^-$) (Pace y otros, 1982).

Comparando el compuesto presente con su análogo [NiDADMTA](TCNQ) reportado por López-Morales y otros (1985) se puede suponer el modelo de la estructura cristalina de tipo apilamiento mezclado de fragmentos metalomacrocíclicos y de TCNQ, cuando los donadores (D) y aceptores (A) se apilan alternadamente cara a cara:

A---D

D---A

A---D

y forman las columnas infinitas paralelas alternadas.

Los apilamientos mezclados propuestos para el compuesto presente tienen las interacciones donador-aceptor mucho más fuertes que en apilamientos segregados, lo cual favorece su formación, mostrando conductividad eléctrica menor, debido a la localización de los electrones en la especie aceptora. Lo último está de acuerdo con las mediciones del comportamiento eléctrico del complejo de CuDADMTA con TCNQ, que indican a este compuesto como un material aislante (véase el párrafo 5.5; página 96).

5.2.4. Complejo bis-[Ni(II)(rac-Me₆[14]anoN₄)]-3,5-piridíndicarboxilato diperclorato hidrato

Se sintetiza según el mismo método que su análogo con el ácido 2,5-pirindicarboxílico, y forma cristales del mismo color violeta claro, pero son de calidad insuficiente para el análisis por difracción de rayos X. Según el análisis elemental (párrafo 4.4.10; página 33), el complejo tiene más de una molécula de agua: la mejor correspondencia de los datos experimentales y calculados se encontró para el tetrahidrato. La presencia de 4 moléculas de agua en complejo presente también coincide con los datos del análisis termogravimétrico: la pérdida de 5.24% del peso cerca de 100°C (4 moléculas de agua corresponden a 5.8% del peso del complejo). El espectro en el infrarojo tiene las mismas bandas características que el complejo de [Ni(II)(rac-Me₆[14]anoN₄)]²⁺ con el ácido 2,5-piridindicarboxílico: la banda ancha de las vibraciones NH (3431 cm⁻¹), las señales de los grupos CH₃ (2968 cm⁻¹), CH₂ (2932 cm⁻¹), las vibraciones del grupo carboxílico ionizado y del anillo piridínico (el intervalo 1599-1545 cm⁻¹) (véase las bandas en el IR en el párrafo 4.4.9, 4.4.10; páginas 32-33). También, se encuentran los señales referentes a las vibraciones del anión ClO₄⁻ (1086, 627 cm⁻¹). El desplazamiento de los señales referentes a los grupos carboxílicos y a las vibraciones en el anillo piridínico en este complejo, comparando con sus valores para el complejo con el ácido 2,5-piridindicarboxílico (1633-1609 cm⁻¹), puede ser explicado por otro tipo de coordinación del anión con las unidades macrocíclicas. A su vez, estas señales para el presente compuesto están más cercanas

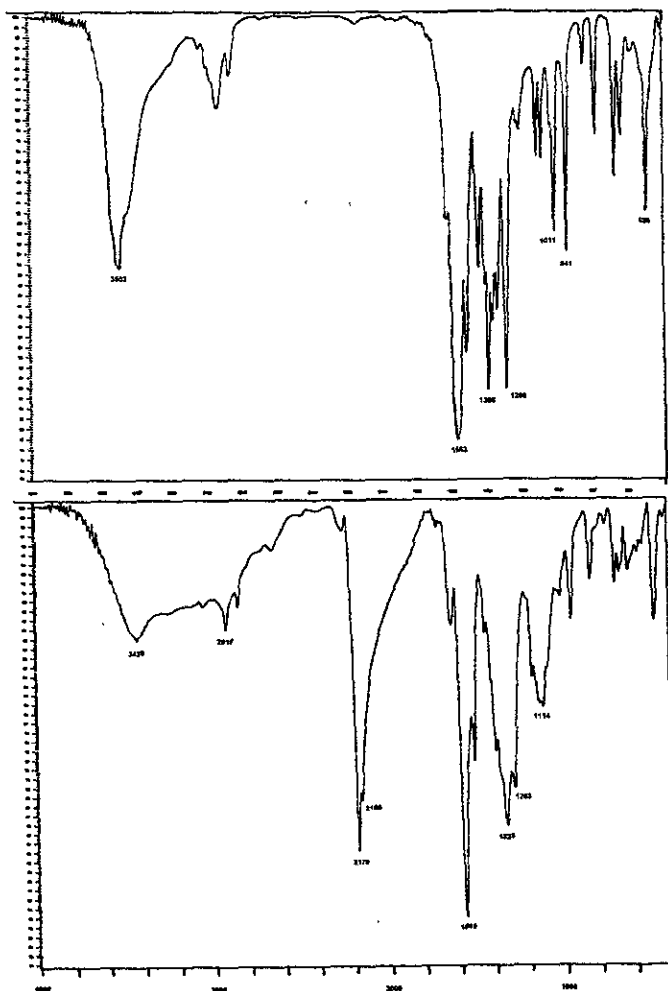


Figura 24. Los espectros de infrarrojo en fase sólida del complejo $[\text{CuDADMTA}](\text{TCNQ})$ (abajo) y del complejo CuDADMTA (arriba) para comparación.

a las señales en el complejo de $[\text{Ni}(\text{II})(\text{rac-Me}_6[14]\text{anoN}_4)]^{2+}$ con el ácido benzoico ($1594\text{-}1535\text{ cm}^{-1}$) (las bandas en el IR véase en el párrafo 4.4.11; página 34), en donde el anión benzoico se coordina con el Ni a través de su grupo carboxílico (véase la Figura 17). Entonces, se puede suponer que, a diferencia del análogo 2,5-piridíndicarboxilato (véase la Figura 14), en el caso presente ambos cationes macrocíclicos se enlazan con el anión, formando el 3,5-piridíndicarboxilato, de manera igual. Es decir, el anión se coordinaría con los átomos de Ni a través de sus grupos carboxílicos. La estructura propuesta se demuestra esquemáticamente en la Figura 25. En esta estructura el átomo de nitrógeno del anillo

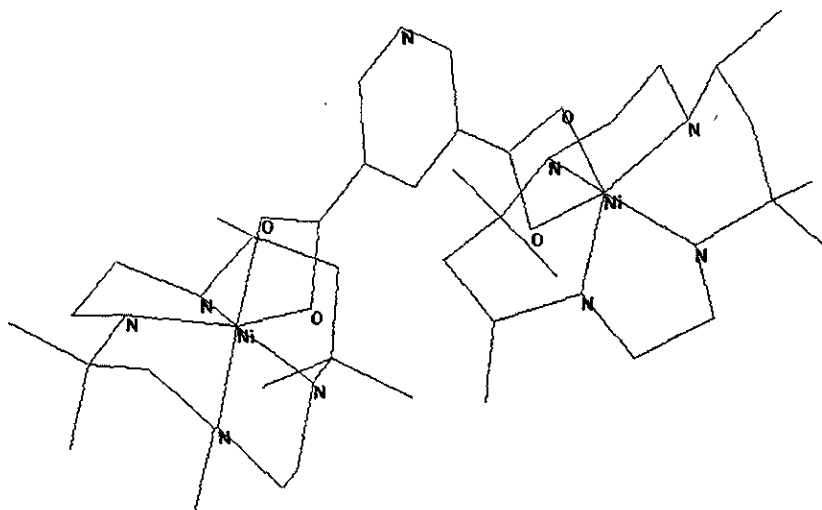


Figura 25. Presentación esquemática de la estructura bi-cación bis-[Ni(II)(*rac*-Me₆[14]anoN₄)]-3,5-piridindicarboxilato (obtenida con el uso del subprograma “Model Builder” incluido al paquete “HyperChem”).

piridínico, que en el caso del ácido 3,5-piridindicarboxílico está alejado igualmente de ambos grupos carboxílicos, no participaría en la formación de enlaces de coordinación, lo que resultaría en el complejo más simétrico que el 2,5-dicarboxilato (párrafo 5.1.6; página 63).

También es interesante su patrón de espectro de masas de bombardeo con átomos rápidos (Figura 26), que presenta las mismas regularidades que los espectros de los complejos con los ácidos 2,5-piridindicarboxílico y benzoico (párrafos 5.1.6 y 5.1.7; páginas 63 y 74; Figuras 16 y 19). En el presente caso el más abundante también es el ión con m/e 341, que es la superposición del pico m/e 342, que corresponde al fragmento macrocíclico [Ni(*rac*-Me₆[14]anoN₄)], y del m/e 341, que corresponde a este fragmento deprotonado. También están presentes los iones que incluyen: el macrociclo protonado junto con el dianión 3,5-piridindicarboxílico, la estequiometría 1:1 (m/e 508); el macrociclo deprotonado junto con el mismo dianión, la estequiometría 2:1 (m/e 850); el macrociclo, el dianión del ácido y el anión perclorato, la estequiometría 2:1:1 (m/e 950).

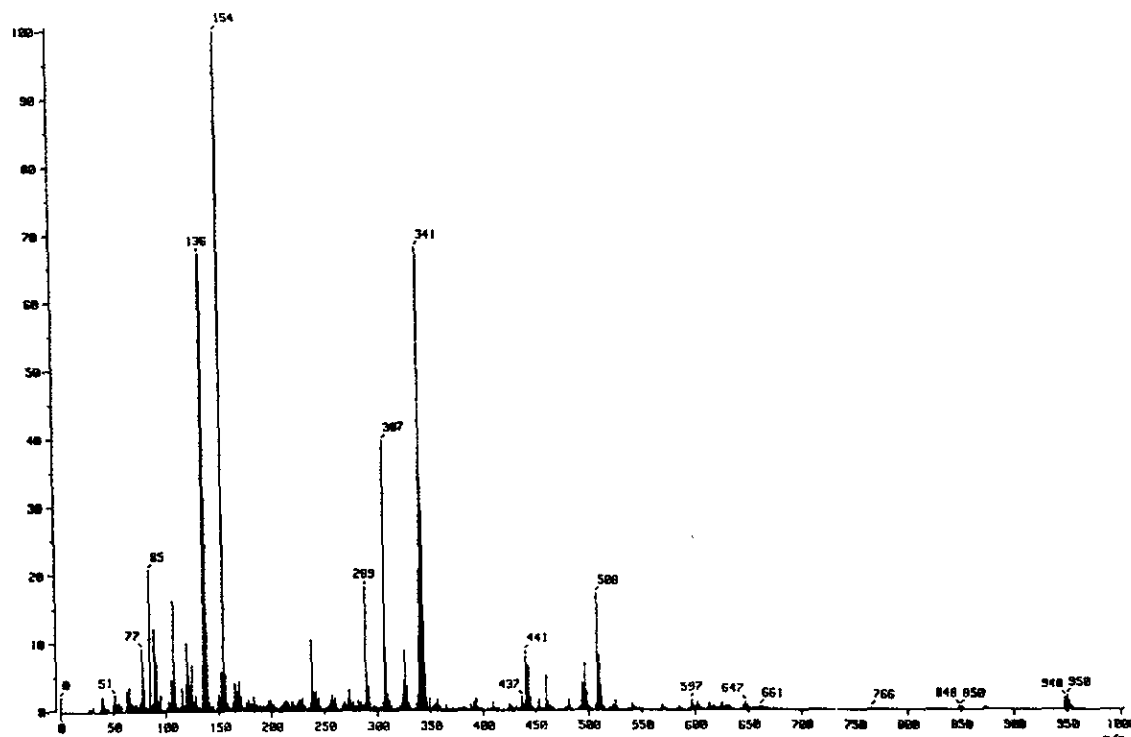


Figura 26. Espectro de masas de bombardeo con átomos rápidos del complejo bis-[Ni(II)(*rac*-Me₆[14]anoN₄)]-3,5-piridíndicarboxilato diperclorato hidrato.

5.3. Casos especiales

Además de los compuestos sintetizados y descritos antes, se ha intentado la síntesis de otros complejos, como pruebas adicionales. En mayoría de los casos, la síntesis no fue exitosa debido a que la combinación de los ligantes azamacrocíclicos con los ácidos aromáticos no siempre resulta en la formación de productos cristalinos bien definidos. Por ejemplo, la combinación de ciclám, [15]anoN₄, *N,N'*-dibenzildiaza-18-corona-6 y monoaza-15-corona-5 con los ácidos 2,5-piridíndicarboxílico, 3,5-piridíndicarboxílico y 2,2'-ditiosalicílico produce materias amorfas, parecidas a aceite viscoso, que se obtiene después de la evaporación total del disolvente.

En otros casos se forman productos sólidos, que contienen varios tipos de cristales, o sea su composición no es constante. Por ejemplo, en el caso de monoaza-15-corona-5 con

ácido antraflávido se distinguen dos tipos de cristales por su color diferente (rojo intenso y rojo oscuro, casi negro). Las formas de estos cristales también son diferentes. El análisis elemental de la mezcla no nos permitió proponer alguna estequiometría definida, pero mediciones de un tipo de los cristales por la espectroscopía de RMN demostraron la estequiometría (monoaza-15-corona-5)-(ácido antraflávido) 1:2 (véase la Figura 27).

Otro caso parecido, en el sentido de la estequiometría, es producto de la interacción de $[\text{Ni}(\text{Me}_2\text{Ac}_2[15]\text{tetraenato}(2^-)\text{N}_4)]$ con el TCNQ. Cabe recordar que otros dos complejos muy parecidos, NiDADMTA (López-Morales y otros, 1985) y CuDADMTA (párrafo 5.2.3; página 84), forman los complejos con el TCNQ bien definidos, de la estequiometría 1:1.

Como una buena ilustración pueden servir los complejos de 5,7-dioxociclám con los ácidos 2,5-piridindicarboxílico y 3,5-piridindicarboxílico. Las formas de sus cristales son parecidas. Además, para estos compuestos son parecidos los resultados de análisis elemental: para el complejo con ácido 2,5-piridindicarboxílico, C = 44.68, H = 4.41, N = 8.84; para el complejo con ácido 3,5-piridindicarboxílico, C = 44.59, H = 4.43, N = 8.72, lo que puede corresponder a una estequiometría bastante rara: (5,7-dioxociclám)-(ácido piridindicarboxílico)-agua 1:12:16 (calculado: C = 44.76, H = 4.44, N = 8.89). En el caso del complejo con ácido 2,5-piridindicarboxílico, análisis de otra fracción del producto cristalino por la resonancia magnética nuclear se ha encontrado la estequiometría (5,7-dioxociclám)-(ácido piridindicarboxílico) 1:8 (Figura 28): δ 9.1 (s, 8H de HC(6)), δ 8.9 (dd, 8H de HC(4)), δ 8.4 (d, 8H de HC(3)) para los protones del ácido; δ 3.6 (m, 4H de NCH₂(3 y 9)), δ 2.02 (m, 2H de CH₂(13)) para el macrociclo; mientras que en el caso de su análogo con ácido 3,5-piridindicarboxílico, la misma técnica demuestra que esta estequiometría puede alcanzar 1:3 (Figura 29): δ 9.1 (m, 9H del anillo piridínico) para los protones del ácido, δ 3.63 (m, 4H de NCH₂(3 y 9)) y δ 2.02 (m, 2H de CH₂(13)) para los protones del macrociclo. La diferencia entre los datos de análisis elemental y de la RMN indica a la presencia en el producto de la mezcla de los polihidratos de los complejos del 5,7-dioxociclám con los ácidos piridindicarboxílicos. Desafortunadamente, no hemos logrado obtener los cristales de calidad adecuada para el análisis por difracción de rayos X para poder clasificar estos polihidratos como clatratos, como había sido encontrado para eter coronas en el trabajo de Udachin y Lipkowski, 1995.

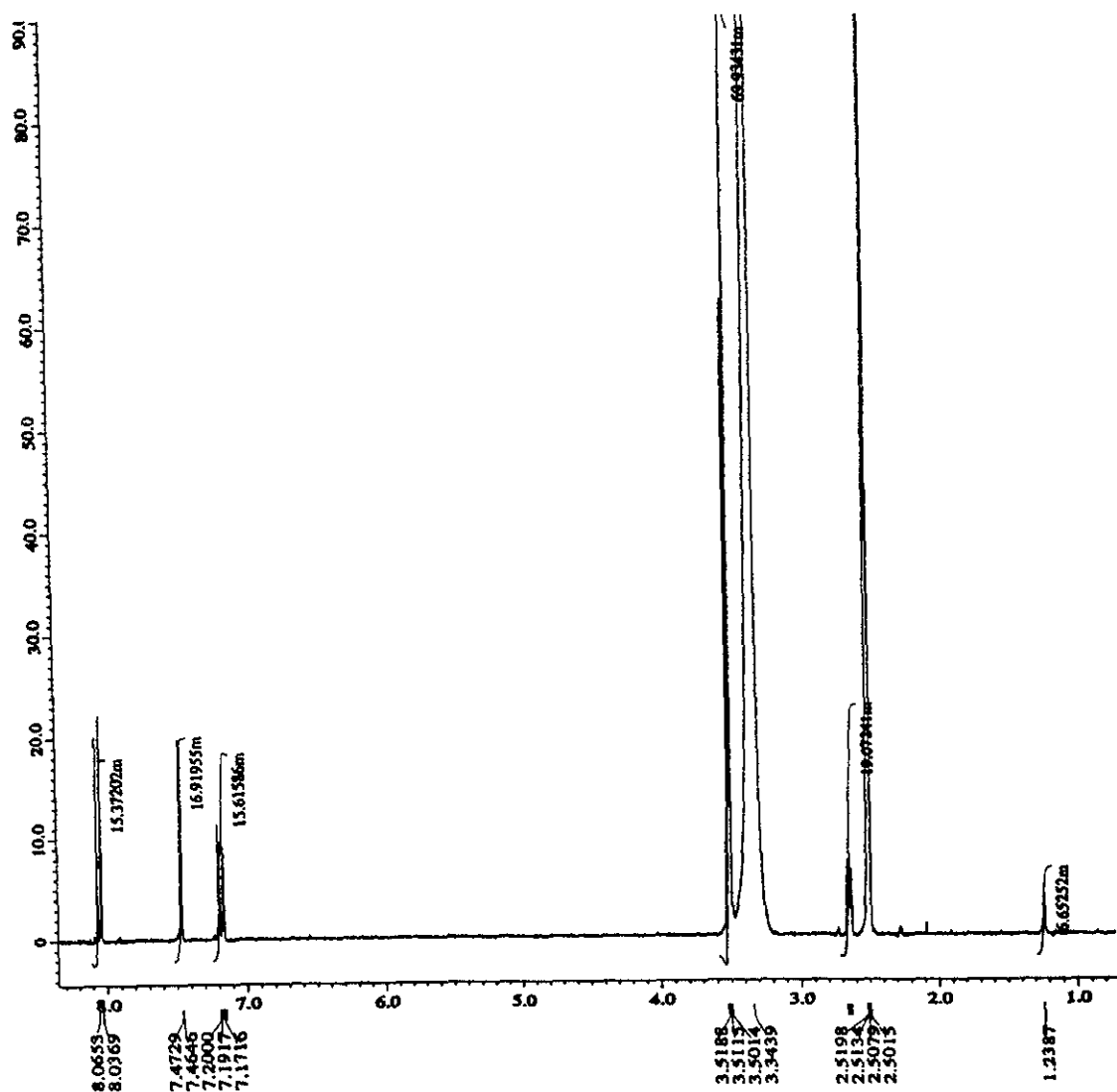


Figura 27. El espectro de RMN (en D_6 -DMSO) de una fracción del producto cristalino obtenido por combinación de monoaza-15-corona-5 con ácido antraflávic (estequiometría 1:2).

En el intento de sintetizar antraflavato de N,N' -dibenzildiaza-18-corona-6, parecido al producto formado por su análogo más cercano: diaza-18-corona-6, no se ha obtenido el complejo esperado. Sería totalmente lógico esperar en este caso que, debido a la sustitución de los átomos de hidrógeno de los grupos NH a los grupos bencílicos y aumento de esta manera

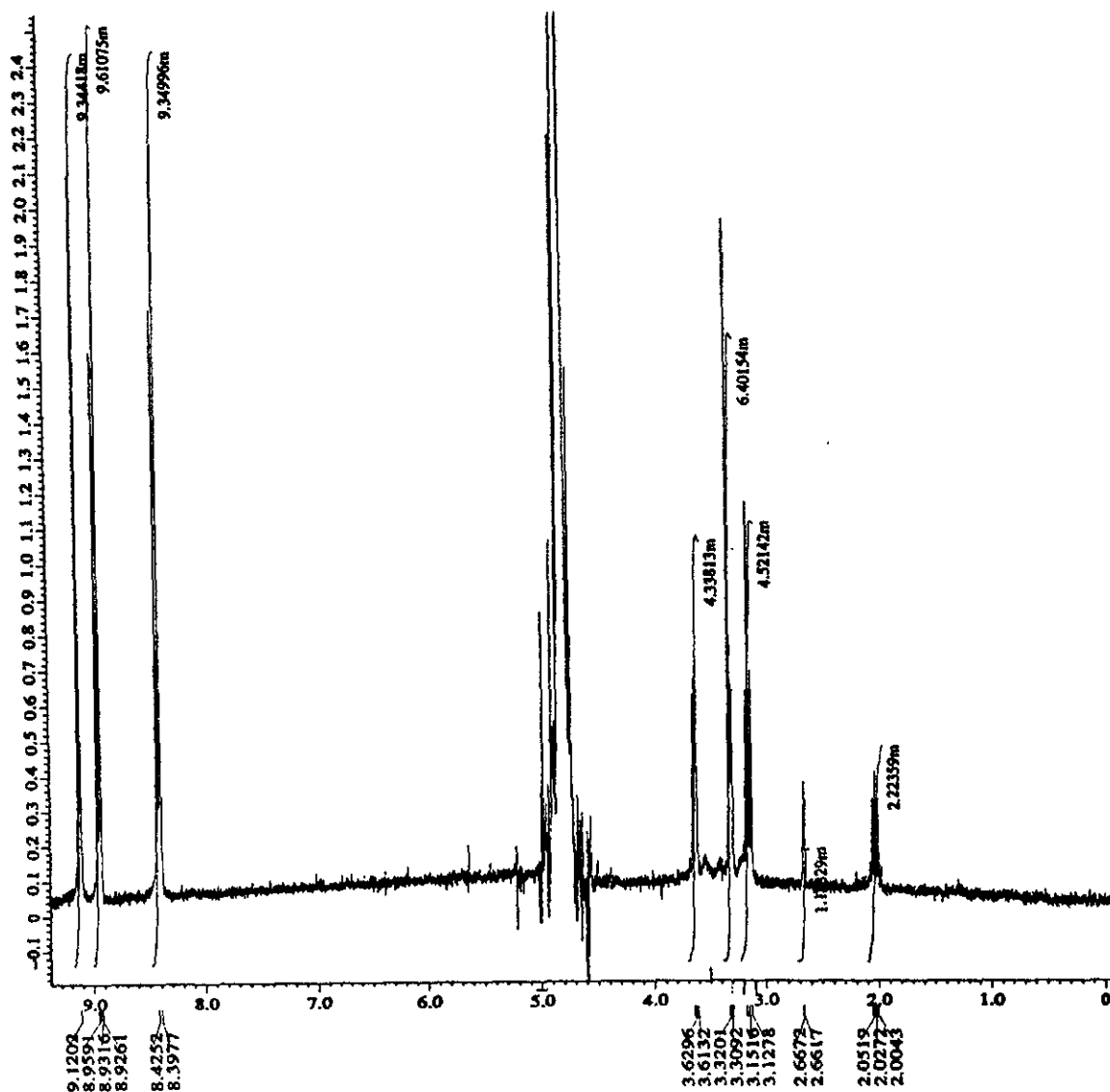


Figura 28. El espectro de RMN (en CD_3OD) de una fracción del producto cristalino obtenido por combinación de 5,7-dioxociclám y ácido 2,5-piridindicarboxílico (estequiometría 1:8).

de la basicidad de los átomos de N de la corona, se facilita la formación de las sales. Pero las materias primas se cristalizaron por separado, sin la formación del complejo.

Todos los casos mencionados son ejemplos de los procesos de adición simple de dos componentes, que no incluye el intercambio de los iones. El último método fue utilizado con éxito en la síntesis de antraflavatos de los complejos CuTAAB^{2+} , NiTAAB^{2+} , isómeros de

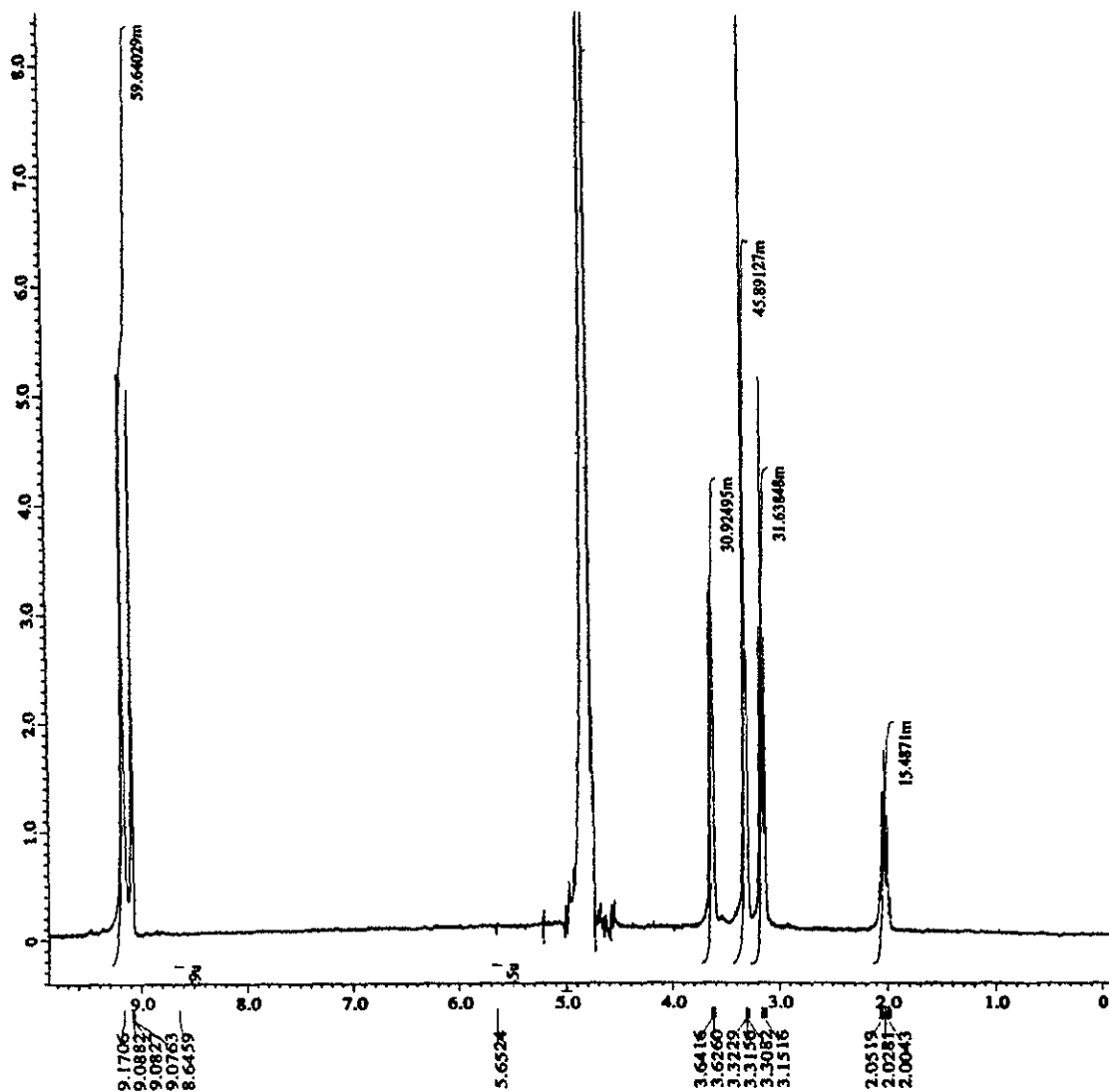


Figura 29. El espectro de RMN (en CD_3OD) de una fracción del producto cristalino obtenido por combinación de 5,7-dioxociclám y ácido 3,5-pirindincarboxílico (estequiometría 1:3).

$[\text{Ni}(\text{II})(\text{Me}_6[14]\text{anoN}_4)]^{2+}$ y $[\text{Ni}(\text{II})(\text{Me}_6[14]\text{dienoN}_4)]^{2+}$ (Sánchez-Vergara y otros, 1999) por la interacción de sus sales con ácidos inorgánicos (percloratos o nitratos) con el ácido antraflávic o con su sal de potasio. Se ha intentado utilizar la misma técnica con percloratos de $[\text{Ni}(\text{II})(\text{Me}_6[14]\text{anoN}_4)]^{2+}$ isoméricos, $[\text{Ni}(\text{II})(\text{Me}_6[14]\text{dienoN}_4)]^{2+}$ y $[\text{Ni}(\text{II})(\text{Me}_6[14]\text{tetraenoN}_4)]^{2+}$ por un lado, y los ácidos carboxílicos por el otro lado, pero las

únicas síntesis exitosas fueron relacionadas a la coordinación adicional de los grupos carboxílicos a los iones de níquel y transformación de los complejos cuadrados planos a los complejos octahédricos de alto espín: esto se observa solamente para los iones macrocíclicos de $[\text{Ni(II)}(\text{rac-Me}_6[14]\text{anoN}_4)]^{2+}$ los cuales tienen propiedad de adoptar la conformación “doblada” (párrafos 5.1.6, 5.1.7 y 5.2.4; páginas 63, 74 y 85). Para los demás, no se logró ningún intercambio o coordinación adicional. Por ejemplo, nuestros intentos de obtener los piridíndicarboxilatos de $[\text{Ni(II)}(\text{Me}_6[14]\text{tetraenoN}_4)]^{2+}$ incluían desde interacción directa de las cantidades estequiométricas 1:1 de las materias primas bajo pH ligeramente ácidos, hasta el uso de exceso 10:1 de los ácidos a pH 12-13: todo esto resultaba solamente en cristalización del perclorato de $[\text{Ni(II)}(\text{Me}_6[14]\text{tetraenoN}_4)]^{2+}$.

La estructura cristalina del complejo $[\text{Ni(II)}(\text{Me}_6[14]\text{tetraenoN}_4)](\text{ClO}_4)_2$ no fue reportada anteriormente, y la calidad de los cristales obtenidos nos permitió caracterizarla por la técnica de difracción de rayos X (para detalles del experimento y los datos cristalográficos, ver Gómez-Lara y otros, 1999; el diagrama ORTEP, Figura 30). En este complejo, todas las distancias Ni-N son aproximadamente iguales: de 1.896(3) Å para Ni-N(5) hasta 1.904(2) Å para Ni-N(1). No existe interacción directa entre los átomos Ni e iones de perclorato: la distancia Ni-O más corta es Ni-O(2), 3.183(6) Å. En general, las distancias C-O son cercanas

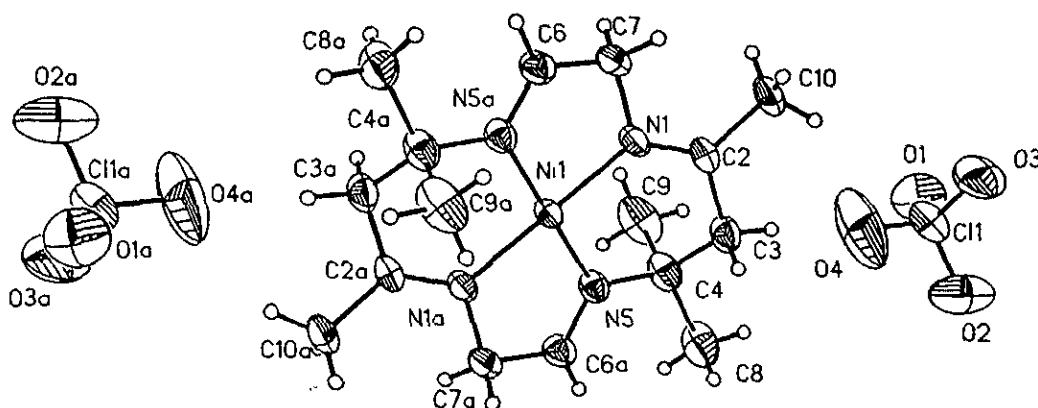


Figura 30. Diagrama ORTEP para el complejo $[\text{Ni(II)}(\text{Me}_6[14]\text{tetraenoN}_4)](\text{ClO}_4)_2$. Los elipsoides térmicos se representan al nivel de probabilidad de 30%. Los átomos H están presentados como esferas de tamaño arbitrario.

o un poco más cortas comparado con las que corresponden al empaquetamiento tipo van der Waals, con la única excepción de C(6)-O(3) de 3.105(7) Å.

5.4. *Propiedades magnéticas de los compuestos sintetizados*

Según las mediciones de susceptibilidad magnética, los complejos de diazacorona con los ácidos antraflávic, ditiosalicílico, piridindicarboxílico y los complejos de ácido antraflávic con ciclám, dioxociclám, y [15]anoN₄ tienen valores negativos, característica de compuestos diamagnéticos. Los complejos metálicos presentados en la Tabla 16 muestran valores positivos de la suceptibilidad magnética, y los valores de sus momentos magnéticos están en el intervalo 1.8-4.8 μB , lo que corresponde a la presencia de electrones no-apareados, así que estos compuestos son paramagnéticos. Los valores de los complejos de [Ni(II)(*rac*-Me₆[14]anoN₄)] con los ácidos 2,5- y 3,5-dicarboxílicos (4.4 y 4.8 μB , respectivamente) corresponden a la presencia de cuatro electrones no-apareados consistente con un compuesto dinuclear con dos iones de Ni(II) hexacoordinados octaédricos, que están conectados a través del sistema electrónico conjugado de las aniones de los ácidos, que son puentes entre dos centros metálicos. Estos puentes pueden facilitar las interacciones magnéticas entre los espines de los centros paramagnéticos. Los valores de momentos magnéticos obtenidos son más altos que el valor calculado para un compuesto dinuclear (con dos átomos de Ni), $\mu_{\text{ef}}=4 \mu\text{B}$ (Bruce y O'Hare, 1991), por lo que se puede suponer la presencia del acoplamiento ferromagnético en estos complejos proporcionado por el sistema electrónico conjugado de 2,5- y 3,5-piridíndicarboxilato que conecta dos iones de Ni(II), aunque es necesario investigar sus propiedades magnéticas más profundamente. Los espectros electrónicos de ambos complejos tienen las bandas características para d-d transiciones en Ni (II) octaédrico (párrafos 4.4.9 y 4.4.10; páginas 32 y 33).

En el mismo tiempo, el valor de μ_{ef} (3.2 μB) del complejo de [Ni(II)(*rac*-Me₆[14]anoN₄)] con el ácido benzoico es "normal" para dos electrones no-apareados de un ion de Ni(II) hexacoordinado octahédrico (Ballester y otros, 1994) en el compuesto con un sólo centro magnético (Bruce y O'Hare, 1991). En el espectro UV-visible están presentes las bandas de d-d transiciones en Ni(II) octaédrico: 365, 487, 578, 726 nm (párrafo 4.4.11; página 34).

El complejo [NiTMTAA](TCNQ) es paramagnético, lo que indica la formación del complejo de espín alto con coordinación octaédrica del Ni(II). Pero el valor del momento magnético (4.3 μB a temperatura ambiente) de este complejo es más alto del que puede tener el compuesto con un sólo centro magnético (para la presencia de dos electrones no-apareados μ_{ef} está entre 2.8 y 3.5 μB). Este aumento en μ_{ef} podría ser explicado por el acoplamiento ferromagnético en el sistema y está de acuerdo con la estructura propuesta (párrafo 5.2.2; página 81), en la cual el sistema electrónico conjugado de la molécula TCNQ conectaría, como un puente, las unidades metalomacrocíclicas y facilitaría las interacciones entre los espines de los centros metálicos, lo cual produciría un valor del momento magnético, correspondiendo al sistema de cuatro electrones no-apareados (Bruce y O'Hare, 1991). En el espectro UV-Visible para el compuesto obtenido aparecen las bandas de d-d transiciones características para los complejos de Ni(II) octaédrico: 842, 642, 589, 543, 394 (Martin y otros, 1980).

El complejo [CuDADMTA](TCNQ) tiene valor del momento magnético 1.8 μB , que es común para los complejos de Cu(II) con la configuración electrónica d^9 , y que corresponde a la presencia de un electrón no-apareado (Azcondo y otros, 1996). El valor "normal" de este complejo presenta el hecho de que la molécula de TCNQ no estipula el mecanismo de acoplamiento de los espines conveniente, y está de acuerdo con la estructura propuesta (párrafo 5.2.3; página 84), cuando los fragmentos metalomacrocíclicos y de TCNQ se apilan alternadamente cara a cara formando un apilamiento mezclado sin la coordinación de las moléculas de TCNQ con ion de Cu. En el espectro electrónico del complejo, está la banda 589 nm (párrafo 4.4.8; página 31) que pertenece al intervalo característico de los compuestos de Cu(II) con los ligandos tetraaza (Martin y otros, 1980). Pero los espectros electrónicos de Cu(II) no son lo suficientemente característicos para distinguir la configuración planar cuadrada de la piramidal cuadrada o de la bipiramidal tetragonal (Yatsimirskii y Lampeka, 1985).

Tabla 16. Suceptibilidad magnética de los complejos metálicos sintetizados.

Complejo	$\chi_g (10^{-6} \text{ c.g.s.})$	$\chi_m (10^{-6} \text{ c.g.s.})$	$\chi_a (10^{-6} \text{ c.g.s.})$	μ_{eff}
bis-[Ni(II)(<i>rac</i> -Me ₆ [14]anoN ₄)]- 2,5-piridíndicarboxilato diperclorato monohidrato	6.8	7311	8147	4.4
bis-[Ni(II)(<i>rac</i> -Me ₆ [14]anoN ₄)]- 3,5-piridíndicarboxilato diperclorato hidrato	8.3	8835	9671	4.8
[Ni(II)(<i>rac</i> -Me ₆ [14]anoN ₄)]-benzoato monoperclorato monohidrato	5.75	3819	4202	3.2
[NiTMTAA](TCNQ)	12.6	7627	7656	4.3
[CuDADMTA](TCNQ)	2.35	1338	1402	1.8

5.5. Propiedades conductoras de los compuestos sintetizados

Las propiedades ópticas, electrónicas y mecánicas de los cristales moleculares son considerablemente diferentes de los sólidos cristalinos covalentes o iónicos por la existencia en estos compuestos de las fuerzas de la interacción intermolecular del tipo Van der Waals con la energía mucho más baja que la energía de los enlaces covalentes y iónicos ($E_{\text{vdw}} = 10^{-3}$ - 10^{-4} eV; $E_{\text{cov}} = 2$ -4 eV). Pero, a de varios tipos de las fuerzas de interacción Van der Waals, las moléculas orgánicas, que forman los cristales moleculares, a través de sus grupos funcionales específicos, pueden formar enlaces intermoleculares de hidrógeno (Silinsh y Cápek, 1994). Finalmente, en algunos compuestos moleculares, que consisten de moléculas donadoras de los electrones y moléculasceptoras (los complejos de transferencia de carga) la interacción molecular se manifiesta a través de la transferencia de un electrón de la molécula donadora hacia la molécula aceptora. Los enlaces de hidrógeno e interacciones donador-aceptor para

complejos de transferencia de carga pueden ser competitivas con los enlaces covalentes.

Las fuerzas de interacción débiles producen cambios ligeros en la estructura electrónica de las moléculas durante la formación de la fase sólida, y como resultado, las moléculas en la celda retienen su identidad. La configuración electrónica de las moléculas prácticamente no cambia en el cristal. La densidad electrónica máxima para este caso está concentrada principalmente alrededor de los átomos de C y los enlaces covalentes intramoleculares C-C, C-H, disminuyendo hasta casi cero en el espacio intermolecular. Las moléculas aromáticas forman en el cristal algo parecido a los archipiélagos de "islas" moleculares con electrones π deslocalizados, separados por los canales de los espacios sin electrones. La estructura electrónica de tales cristales, con canales intermoleculares sin electrones, en donde actúan las fuerzas de interacción débiles y de larga distancia de Van der Waals, determina los rasgos básicos y específicos de propiedades ópticas y electrónicas del cristal molecular, así como las características propias de su espectro de energía para el estado neutro e ionizado. Los espectros ópticos de cristales moleculares y moléculas neutras (aisladas) son similares, pero también en los espectros de los primeros aparecen varias propiedades nuevas, causadas por las interacciones intermoleculares (Silinsh y Cápek, 1994). Los cristales moleculares poseen varias nuevas propiedades como, por ejemplo, la polarización electrónica, que es un fenómeno de interacción de una gran cantidad de electrones, incluyendo la formación de polarones y excitones, por eso no se pueden describir los estados electrónicos en un cristal molecular orgánico usando las mismas aproximaciones que en la física del estado sólido tradicional. La organización estructural de tales cristales tiene dos niveles:

(1) estructura intramolecular de moléculas individuales, que tienen los átomos enlazados por enlaces covalentes; esta estructura no se cambia después de la formación de un cristal molecular;

(2) infraestructura intermolecular de los átomos en la red.

La estructura electrónica de los cristales moleculares orgánicos puede ser dividida en 3 subniveles:

(1) electrones que se enlazan con los átomos separados y forman la corteza ("core") atómica;

(2) electrones σ de valencia, que están localizados en pares sobre enlaces covalentes

interatómicos;

(3) en el caso de las moléculas orgánicas policonjugadas, electrones π de valencia delocalizados sobre toda la molécula o en una parte de ella.

Por todo esto, se puede decir sobre la existencia de 3 niveles estructurales de cristal orgánico molecular: electrónico, intramolecular nuclear e intermolecular nuclear (Silinsh y Cápek, 1994). Los compuestos, que pertenecen al grupo de los cristales orgánicos moleculares ocupan una región intermedia entre los cristales inorgánicos simples y los biosistemas moleculares complejos. En la actualidad algunos cristales orgánicos isomorfos sirven como excelente modelo para los estudios de los procesos electrónicos en biosistemas moleculares complejos.

En la mayoría de los sólidos cristalinos los procesos de conducción eléctrica se analizan mediante el modelo de bandas de energía, en el cual el mecanismo de conducción eléctrica se explica a través de bandas de energías permitidas y energías prohibidas. La estructura de dichas bandas está determinada por las propiedades estructurales del sólido, y por los elementos químicos que lo forman. Entonces, la conductividad eléctrica de cualquier sólido está determinada por su estructura electrónica.

Un aspecto importante del modelo de bandas es que los electrones de conducción no se asocian con un átomo solo, sino que están extendidas a través de toda la red- deslocalizados. En una red con interacciones fuertes entre los átomos y en donde los orbitales de los electrones de valencia tienen un alto grado de traslape, estos electrones de valencia son casi libres de viajar a través de toda la red. Para una separación interatómica grande el traslape es pequeño y la movilidad de los portadores de carga es pequeña, con una fuerte dependencia con la temperatura.

En la mayoría de los semiconductores orgánicos, las movilidades de los portadores de carga son, en general, muy pequeñas y la teoría de las bandas tiene limitaciones para explicar el transporte electrónico, y resulta más útil el modelo "hopping", en el cual existe entonces un intervalo de estados de energía electrónicos, en los cuales la movilidad es alta y ocurre la conducción apreciable. Esta conducción por electrones en estados localizados implica saltos discretos a través de una barrera de energía de un sitio al próximo.

En años recientes se ha realizado un trabajo intenso para entender el transporte de carga en cristales moleculares, que depende del número de electrones y/o huecos libres y la

conveniencia en el uso de modelo de estados localizados o del modelo de las bandas depende del grado de traslape molecular. Han encontrado varias similitudes en la dependencia de la conductividad con la temperatura para conductores moleculares. Con base en este comportamiento se pueden agrupar en 3 clases:

(1) semiconductores (tienen conductividad eléctrica a $T_{amb.}$ entre $10^{-6} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ y $10 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$; la conductividad disminuye, cuando decrece la temperatura, siguiendo una relación lineal $\ln \sigma$ vs. T^{-1} ; por ejemplo, $\text{Cs}_2(\text{TCNQ})_3$);

(2) “metales” semiconductores (tienen conductividad eléctrica a $T_{amb.}$ $10^2 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$; cuando la temperatura decrece, la conductividad aumenta ligeramente hasta alcanzar un máximo, después la conductividad empieza a disminuir como la temperatura sigue decreciendo; ejemplo: $[\text{NMP}(\text{TCNQ})]$, donde NMP = N-metil fenazinio);

(3) “metales” organicos (con valores de conductividad entre $500\text{-}1000 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$; la conductividad se incrementa a una tasa constante con disminución de la temperatura, después de alcanzar un máximo de $10^3 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ a 58 K, la conductividad decrece rapidamente conforme decrece la temperatura; ejemplo: TCNQ-TTF).

Resultados de las mediciones de $\ln I$ vs. $1/T$ y conductividad eléctrica en pastillas para los compuestos que hemos sintetizado se presentan en la Figura 31 y en la Tabla 17. De las gráficas se observa que para los complejos de diazacorona con los ácidos ditiosalicílico, antraflávicico y piridindicarboxílico (Figura 31a-c, respectivamente) la corriente eléctrica se mantiene casi constante hasta llegar a temperaturas 30-50°C, cuando la corriente se incrementa conforme al aumento de temperatura, como para un material semiconductor. Por arriba de 100-130°C empiezan los cambios en comportamiento de estos materiales: la corriente disminuye al incrementarse la temperatura, como es para un material metálico. De los resultados termogravimétricas hemos obtenido que los complejos de diazacorona pierden sus moléculas del agua cerca de 80-90°C (los complejos de los ácidos piridindicarboxílico y antraflávicico pierden una cada uno de sus dos moléculas del agua), la estructura cristalina empieza a cambiarse, lo cual puede ser relacionado con comportamiento eléctrico diferente de estos materiales arriba de 100-130°C aproximadamente. Para los valores de conductividad σ ($\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$), ver Tabla 17.

Para los tres siguientes antraflavatos, la corriente eléctrica es casi independiente de la temperatura hasta llegar a 60-90°C. A temperaturas mayores de este intervalo, los materiales

estudiados empiezan a tener un comportamiento semiconductor, la corriente se incrementa proporcionalmente con la temperatura. Del estudio termogravimétrico obtuvimos, que el complejo de 5,7-dioxociclam empieza a tener pérdida del peso cerca de 100°C (5.4% al llegar a temperatura 180°C), pero la estructura cristalina de este compuesto no incluye las moléculas del agua. Los complejos de ciclam y [15]anoN₄ con el ácido antraflávic pierden sus moléculas del agua en un intervalo de las temperaturas entre 100°C y 189°C (antraflavato de [15]anoN₄) y entre 50°C y 145°C (antraflavato de ciclam), pero el primero pierde al llegar a 189°C sólo dos moléculas de sus tres estructurales, y el complejo de ciclam pierde al llegar a 97.5°C una de sus dos moléculas del agua y la otra – al llegar a 145°C. Entonces, para este grupo de compuestos los cambios en comportamiento eléctrico también pueden ser relacionados con cambios estructurales. Los valores de conductividad se presentan en la Tabla 17.

De la Figura 31g se observa, que para [NiTMTAA](TCNQ) la corriente eléctrica se incrementa continuamente, conforme aumenta la temperatura, presentando un comportamiento conocido para los materiales semiconductores. Sólo en un pequeño intervalo de las temperaturas entre -29°C y 10°C, la corriente decrece ligeramente, como para un conductor. Los resultados de termogravimetría muestran que este complejo no presenta algún cambio notable en su composición con la temperatura hasta 140°C, y se descompone solamente por arriba de 250°C.

El complejo [CuDADMTA](TCNQ) (Figura 31k) presenta un intervalo de las temperaturas entre -70°C y -30°C, cuando la corriente eléctrica se incrementa ligeramente con la temperatura. Después de -30°C el valor de corriente baja rápidamente hasta llegar a 30°C y no cambia hasta la temperatura 100°C, a partir de la cual empieza a subir ligeramente otra vez. Pero, todos cambios en la corriente eléctrica de este material son ligeros, poco notables, lo que puede indicar un comportamiento similar al de los aislantes (para los valores de conductividad, ver Tabla 17).

El complejo [Ni(II)(*rac*-Me₆[14]anoN₄)]-benzoato monoperclorato monohidrato se comporta como un aislante a bajas temperaturas (Figura 31h), pero por arriba de -70°C la corriente eléctrica aumenta conforme aumenta la temperatura hasta llegar a un valor máximo a 120°C, después su valor no cambia. De los resultados termogravimétricos se obtiene que a aproximadamente a 130°C el compuesto tiene pérdida de agua de la estructura.

De la gráfica del derivado del ácido 2,5-piridindicarboxílico (Figura 31i) se observa un comportamiento semiconductor a bajas temperaturas, el cual cambia a un comportamiento aislante en el intervalo entre -70°C y 70°C , pero a partir de 70°C la corriente se incrementa rápidamente hasta llegar a temperatura 110°C , después de la cual le suceden a la corriente diferentes cambios. De los resultados de termogravimetría el presente compuesto pierde su molécula del agua de la estructura cerca de 110°C .

El complejo bis-[Ni(II)(*rac*-Me₆[14]anoN₄)]-3,5-piridindicarboxilato diperclorato tetrahidrato (Figura 31j) tiene dos intervalos de temperatura: entre -70°C y 10°C , entre 40°C y 140°C , cuando la corriente eléctrica aumenta con el incremento de temperatura, lo cual puede ser relacionado con un carácter semiconductor; para otros intervalos la corriente no depende de la temperatura.

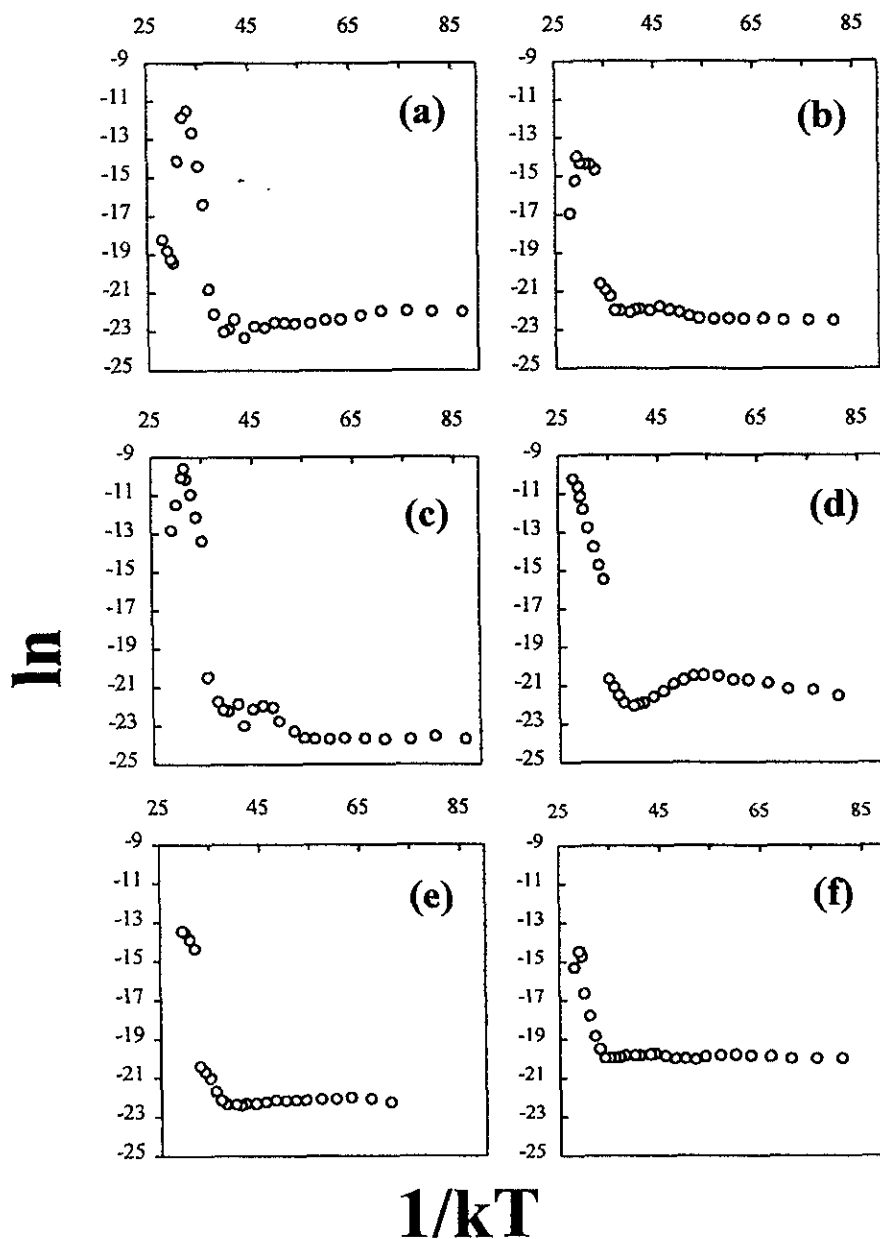


Figura 31. Gráficas de los cambios de $\ln I$ en función de $1/kT$ medidos en pastillas para los complejos sintetizados: (a) (dianza-18-corona-6)-(ácido 2,2'-ditiosalicílico)-agua; (b) (dianza-18-corona-6)-(ácido antraflávico)-agua; (c) (dianza-18-corona-6)-(ácido 2,5-piridindicarboxílico)-agua; (d) ciclám-(ácido antraflávico)-agua; (e) [15]anoN₄-(ácido antraflávico)-agua; (f) (5,7-dioxociclám)-(ácido antraflávico); (g) [NiTMTAA](TCNQ); (h) [Ni(II)(*rac*-Me₆[14]anoN₄)]-benzoato monoperclorato monohidrato; (i) bis-[Ni(II)(*rac*-Me₆[14]anoN₄)]-2,5-piridindicarboxilato diperclorato monohidrato; (j) bis-[Ni(II)(*rac*-Me₆[14]anoN₄)]-3,5-piridindicarboxilato diperclorato hidrato; y (k) [CuDADMTA](TCNQ).

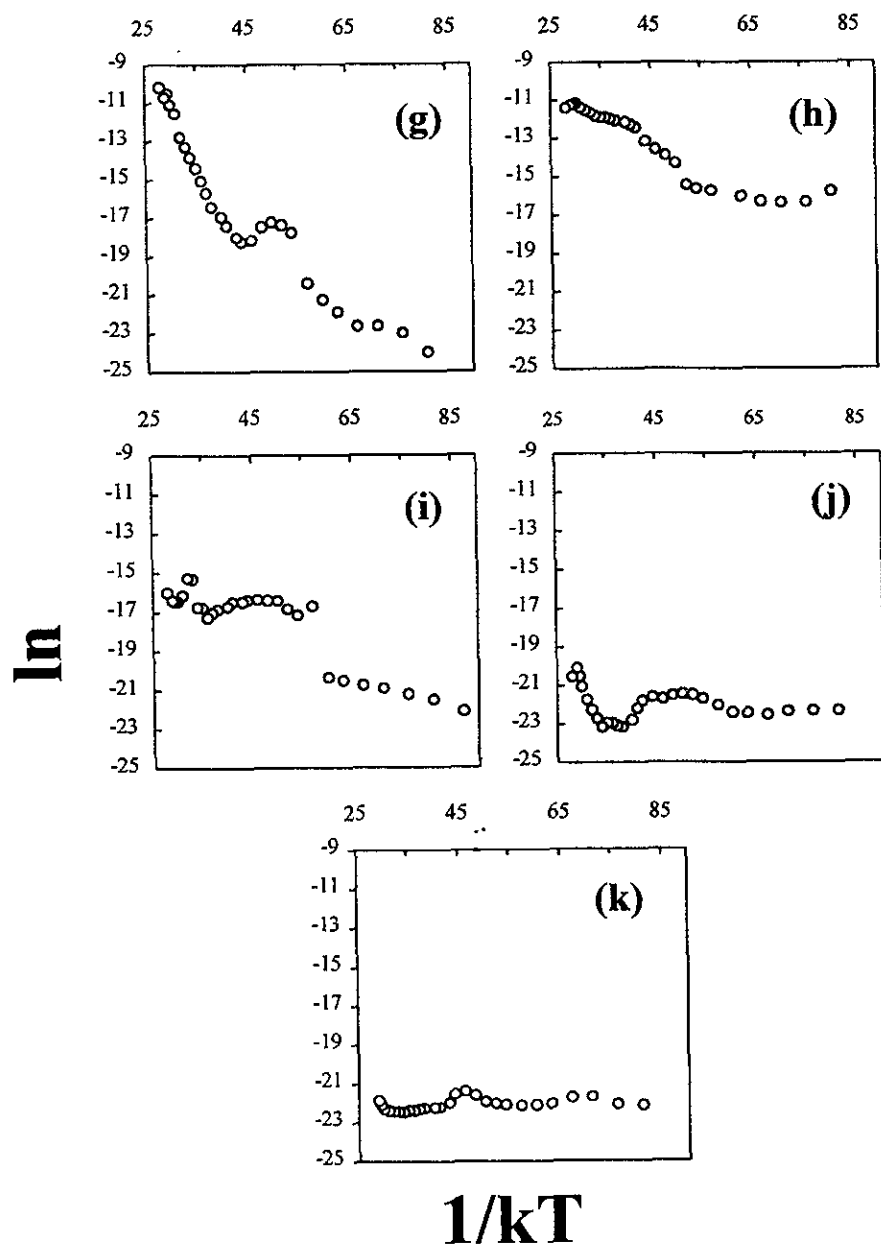


Figura 31 (continuación).

Tabla 17. Conductividad de los complejos sintetizados a la temperaturas ambiental (σ a $t^\circ_{\text{amb.}}$) y elevadas (σ a t°). Valores de σ en $\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

Compuesto	σ a $t^\circ_{\text{amb.}}$	σ a t° ($t^\circ\text{C}$)
(Diaza-18-corona-6)-(ácido 2,2'-ditiosalicílico)-agua	0.6×10^{-8}	1.5×10^{-5} (90°)
(Diaza-18-corona-6)-(ácido antraflávico)-agua	1×10^{-8}	1.7×10^{-5} (120°)
(Diaza-18-corona-6)-(ácido 2,5-piridindicarboxílico)-agua	1×10^{-8}	1.4×10^{-3} (110°)
Ciclám-(ácido antraflávico)-agua	0.6×10^{-8}	0.7×10^{-3} (140°)
[15]anoN ₄ -(ácido antraflávico)-agua	0.4×10^{-8}	0.3×10^{-4} (120°)
(5,7-Dioxociclám)-(ácido antraflávico)	0.4×10^{-7}	0.7×10^{-5} (130°)
[NiTMTAA](TCNQ)	1×10^{-6}	0.8×10^{-3} (140°)
[Ni(II)(<i>rac</i> -Me ₆ [14]anoN ₄)]-benzoato monoperclorato monohidrato	1.2×10^{-4}	0.3×10^{-3} (110°)
Bis-[Ni(II)(<i>rac</i> -Me ₆ [14]anoN ₄)]-2,5-piridíndicarboxilato diperclorato monohidrato	1.1×10^{-6}	0.5×10^{-5} (90°)
Bis-[Ni(II)(<i>rac</i> -Me ₆ [14]anoN ₄)]-3,5-piridíndicarboxilato diperclorato hidrato	1.7×10^{-9}	0.4×10^{-7} (130°)
[CuDADMTA](TCNQ)	1×10^{-8}	5×10^{-8} (120°)

5.6. Simulaciones moleculares de los complejos de níquel de alto espín

Las simulaciones por mecánica molecular y química cuántica se han convertido en un instrumento valioso para el estudio y predicción de propiedades estructurales y espectroscópicas de los ligantes macrocíclicos y sus complejos metálicos (ver por ejemplo: Adam y otros, 1994, 1996; Atkinson y otros, 1996; Bernhardt y otros, 1993, 1996; Bernhardt y Comba, 1991; Borzel y otros, 1998; Comba y Hilfenhaus, 1995; Comba y otros, 1997; Jia y otros, 1998; Santos y otros, 1998; Yates y Richardson, 1996; Mack y Stillman, 1997; Mack y otros, 1997). A pesar de que varios métodos “ab initio” estén ahora disponibles, lo que permite obtener los resultados más precisos, las moléculas macrocíclicas son todavía muy complejas para hacer factibles sus cálculos por esta vía, lo que explica que en estos casos se prefieran los métodos de mecánica molecular y semiempíricos.

Los compuestos de interés para nosotros, son especialmente los complejos tetraazamacrocíclicos de Ni(II) de tipo “Curtis”, octaédricos de alto espín, a los cuales pertenecen los complejos de $[\text{Ni(II)}(\text{rac-Me}_6[14]\text{anoN}_4)]^{2+}$ con los ácidos acético (Curtis, 1964, 1968; Whimp y otros, 1970), benzoico, 2,5- y 3,5-piridindicarboxílico (párrafos 5.1.6, 5.1.7 y 5.2.4; páginas 63, 74 y 85). La simulación molecular de los complejos octaédricos de alto espín de Ni(II) con los ligantes tetraazamacrocíclicos de éste y otros tipos, pero solamente con los ligantes axiales monodentados (agua, nitrato, perclorato, etc.), fue descrita por Adam y otros (1994, 1996). Este grupo de investigación utilizó la técnica de mecánica molecular MM2 tanto como la versión del método semiempírico PM3 parametrizado para los metales de transición, es decir PM3(tm). Para obtener mejores resultados, los autores mantuvieron los ligantes monodentados en posición fija, referida a la obtenida de los datos reportados de difracción de rayos X.

Esta aproximación, a pesar de producir resultados mejorados, es apropiada solamente en caso de que tales datos cristalográficos están disponibles. Pero esto no siempre sucede. Estrictamente hablando, la predicción de las características estructurales presuponen exactamente tal situación. Por lo anterior, el uso de la modelación sin limitación de las enlaces y los ángulos podría ser especialmente atractivo.

Para hacer la simulación de los complejos macrocíclicos de Ni(II) de alto espín, hemos escogido como ejemplos dos cationes, que contienen unidades $[\text{Ni(II)}(\text{rac-Me}_6[14]\text{anoN}_4)]^{2+}$ y

los ligantes bidentados acetato (Curtis, 1964, 1968; Whimp y otros, 1970) y 2,5-piridíndicarboxilato (párrafo 5.1.6; página 63). Los parámetros geométricos fueron calculados sin restricciones geométricas por el método de mecánica molecular MM+, los métodos semiempíricos PM3(tm) y ZINDO/1, y también por el subprograma "Model Builder". Estos parámetros fueron comparados con los datos de difracción de rayos X descritos por Whimp y otros (1970) para el acetato, y con nuestros datos para el 2,5-piridíndicarboxilato (párrafo 5.1.6; página 63). Además, fue evaluada la calidad de los espectros UV-visible para el derivado 2,5-pyridindicarboxílico, calculados a través de los métodos PM3(tm), ZINDO/1 y ZINDO/S.

Como se mostró en el párrafo 5.1.6 (página 63), el 2,5-piridíndicarboxilato incluye dos unidades, con conformaciones dobladas, de $[\text{Ni}(\text{rac-Me}_6[14]\text{aneN}_4)]^{2+}$, que están unidas a través de un dianión del ácido 2,5-pyridindicarboxílico; una de estas unidades está coordinada con el átomo de O del grupo 2-carboxílico y al átomo de N piridínico (formando un anillo de 5 miembros) y la otra está coordinada con ambos átomos de O del grupo 5-carboxílico (formando anillo de 4 miembros). Así las dos esferas de coordinación octahédricas tienen diferencias notables entre sí; la última es un análogo cercano del acetato (Whimp y otros, 1970). Fue muy interesante estimar la correspondencia entre sus geometrías. Para esto, en Figura 32 hemos graficado la correlación entre las longitudes de enlaces y los ángulos para la parte correspondiente del 2,5-piridincarboxilato y sus contrapartes en el acetato. Los coeficientes de correlación, obtenidos para las longitudes de enlaces y los ángulos, respectivamente, son 0.9877 y 0.9937. Esto se puede deber a que los obstáculos estéricos se ven aumentados por la presencia del fragmento 2,5-pyridincarboxílico (que es más grande que el anión de acetato) y del segundo fragmento macrocíclico en el complejo sintetizado.

La simulación de la geometría de los cationes se llevó a cabo utilizando el método de mecánica molecular MM+, los métodos semiempíricos PM3(tm) y ZINDO/1, así como el subprograma "Model Builder" (MB; este subprograma no hace la optimización de la geometría en el sentido común, sino solamente construye la molécula, basándose en las longitudes de enlaces y en los ángulos tabulados). En Figura 33 se demuestra la gráfica de interrelación de las longitudes de enlaces y los ángulos simulados con los experimentales, obtenidos por difracción de rayos X para $[\text{Ni}(\text{rac-Me}_6[14]\text{aneN}_4)]\text{-acetato monoperclorato}$ (los

ángulos de torsión no fueron publicados). Para las longitudes de enlaces, la mejor correspondencia fue obtenida por PM3 y “Model Builder” (coeficiente de correlación 0.980); los resultados obtenidos por la simulación a través de la mecánica molecular tienen un coeficiente de correlación 0.694. Los mejores resultados para los ángulos se obtienen por el método PM3 (CC=0.958); después la calidad de los resultados se disminuye en la serie: ZINDO/1, “Model Builder” y MM+.

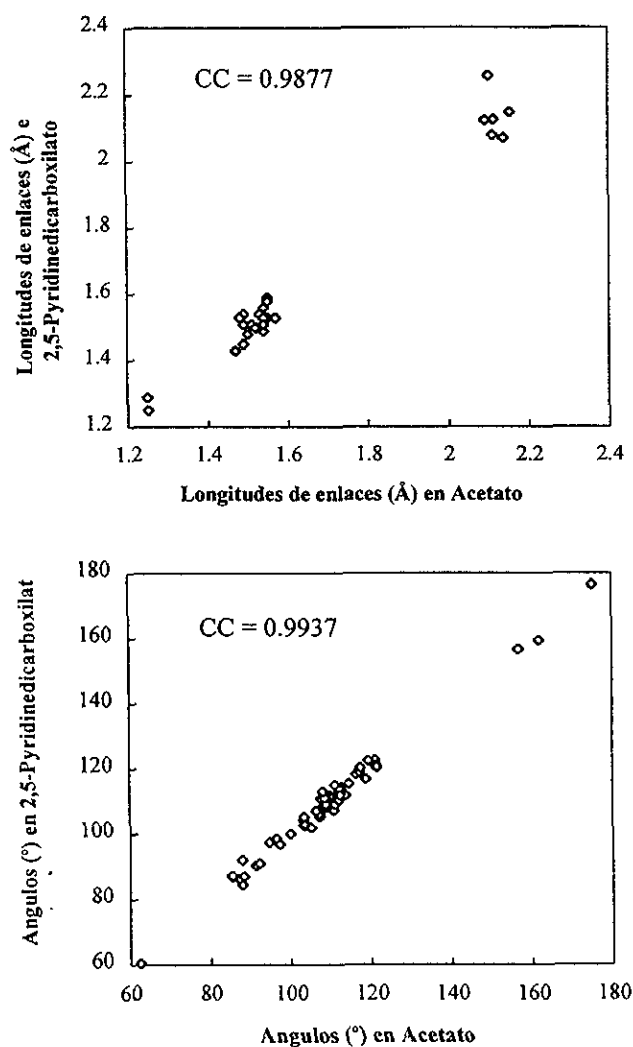


Figura 32. Interrelación entre las longitudes y ángulos de enlaces en el catión del 2,5-piridindicarboxilato y sus contrapartes en el acetato. CC, coeficiente de correlación.

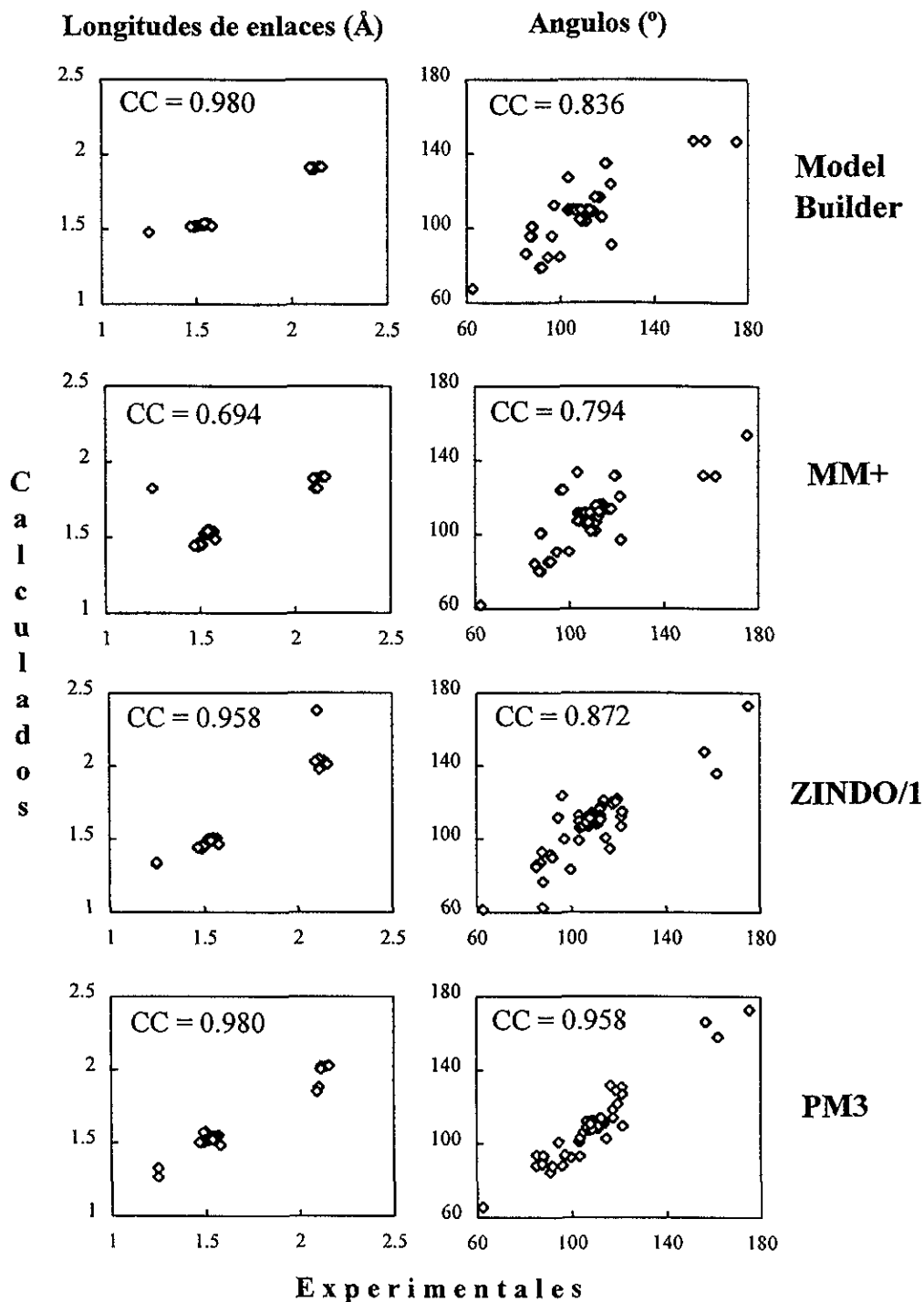


Figura 33. Relación gráfica entre las longitudes de enlaces y los ángulos en el catión $[\text{Ni}(\text{rac-Me}_6[14]\text{janeN}_4)]\text{-acetato}$, obtenidos por la simulación, y sus contrapartes experimentales. CC, coeficiente de correlación.

El catión de bis-[Ni(*rac*-Me₆[14]aneN₄)]-2,5-piridíndicarboxilato es un caso mucho más complicado en el sentido de tiempo necesario para la minimización completa de la energía (varios días para los cálculos semiempíricos) y para hacer el análisis de todos los enlaces, los ángulos y especialmente, los ángulos de torsión (más de 200). Por otro lado, este catión permite analizar detalladamente la geometría simulada. Al principio, escogimos, como el criterio aproximado de la calidad de geometría simulada, la comparación visual. La Figura 34 demuestra las vistas de la geometría de este catión a lo largo del núcleo piridínico, y aproximadamente perpendicular a los fragmentos C-COO⁻, obtenida por difracción de rayos X (véase párrafo 5.1.6; página 63), así como por la simulación por MM+, PM3, ZINDO/1 y “Model Builder”. Se ven diferencias notables en todos los casos, pero ZINDO/1 da distorsión máxima de la geometría. En el compuesto real, el anillo quelato de 5 miembros (donde el átomo N piridínico participa en la coordinación) está aproximadamente en el mismo plano con el fragmento piridínico; éste es el caso para las geometrías MB and MM+, pero no es el caso para las estructuras ZINDO/1 y PM3. Además, el anillo quelato de 4 miembros debe de estar ligeramente girado con relación al fragmento piridínico (Figura 34; Rayos X), pero la mayoría de los métodos (MB, MM+ y PM3) lo ponen aproximadamente en el plano con este fragmento; al contrario, la geometría ZINDO/1 presenta estos dos anillos casi perpendiculares.

Tomando en cuenta la distorsión de la geometría por ZINDO/1, es sorprendente encontrar que este método produce la mejor correspondencia para las longitudes de enlaces en el catión de bis-[Ni(*rac*-Me₆[14]aneN₄)]-2,5-piridíndicarboxilato (CC=0.976; Figura 35). Encontramos también otro hecho inesperado, que PM3, que se considera como el método semiempírico más preciso, realmente dió los resultados menos confiables para las longitudes de los enlaces en la comparación con otros métodos: MM+ y “Model Builder”. Por otro lado, este método deja a otras técnicas atrás con relación a estimación de los ángulos, dando el valor de CC=0.950, cuando los valores de las otras son menores que 0.9 (el mejor es CC=0.897 para ZINDO/1). Para los ángulos de torsión es difícil encontrar un criterio apropiado (como el coeficiente de correlación arriba usado) para estimar directamente la precisión de los cálculos, ya que, por ejemplo, la discrepancia entre dos valores de los ángulos de torsión de -179° y 179° en realidad no es 358°, sino solo 2°. Así que los puntos, que están en el extremo izquierdo superior y en el derecho inferior de las gráficas de ángulos de torsión

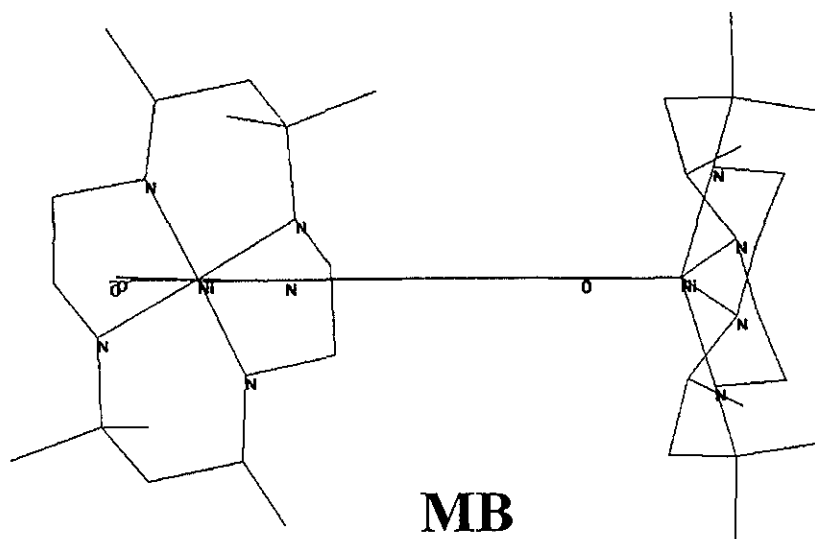
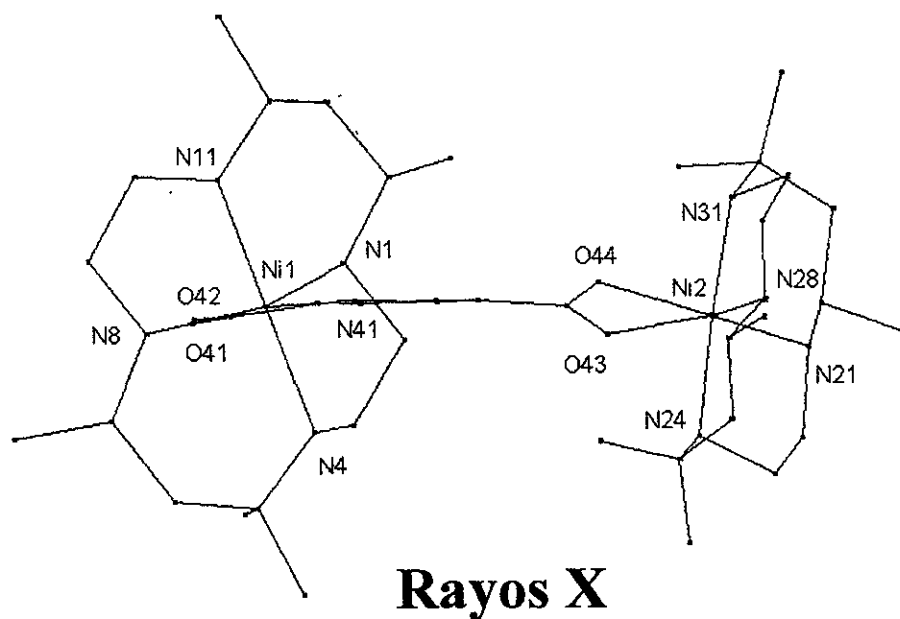


Figura 34. Vistas del catión de bis- $[\text{Ni}(\text{rac-Me}_6[14]\text{aneN}_4)]\text{-2,5-piridíndicarboxilato}$ a lo largo del núcleo piridínico y aproximadamente perpendicular a los fragmentos C-COO^- , según los datos de difracción de rayos X y diferentes métodos de simulación.

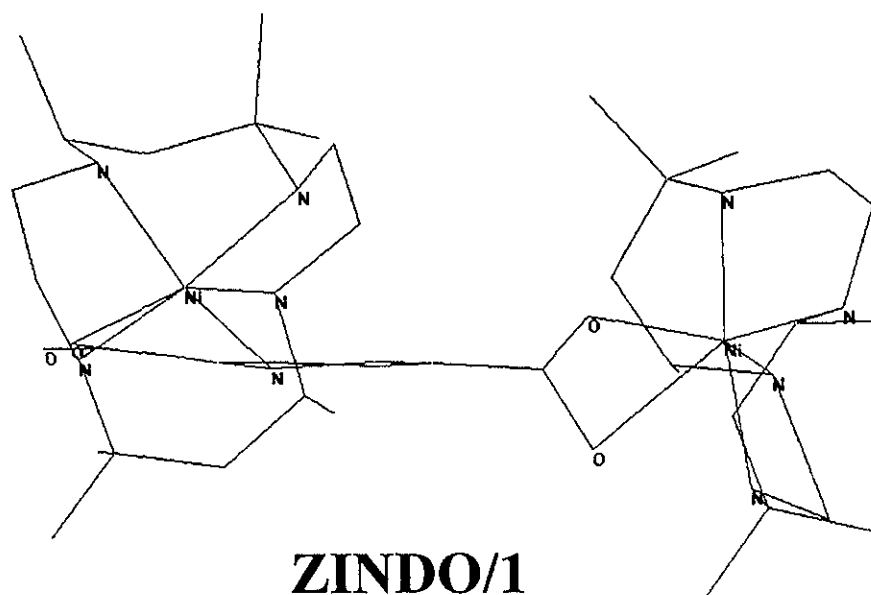
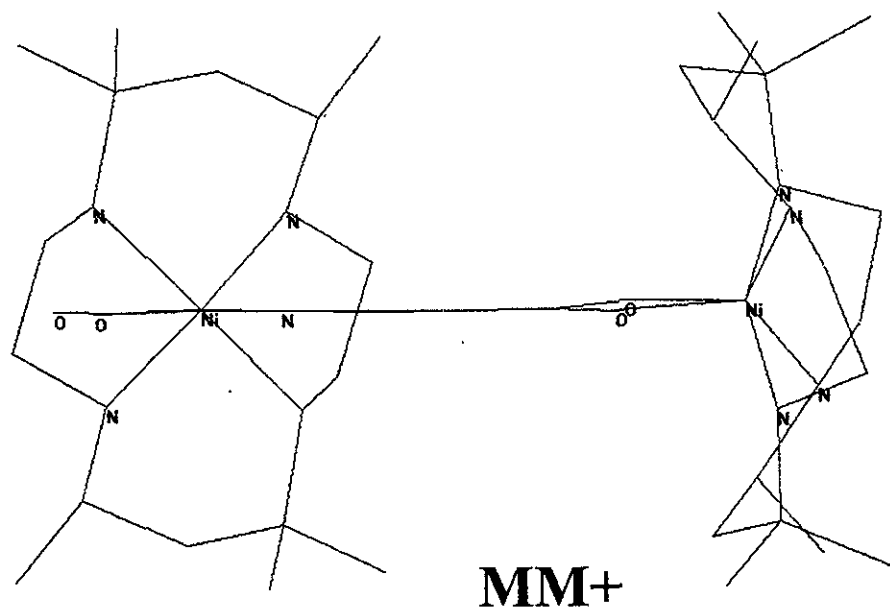


Figura 34 (continuación).

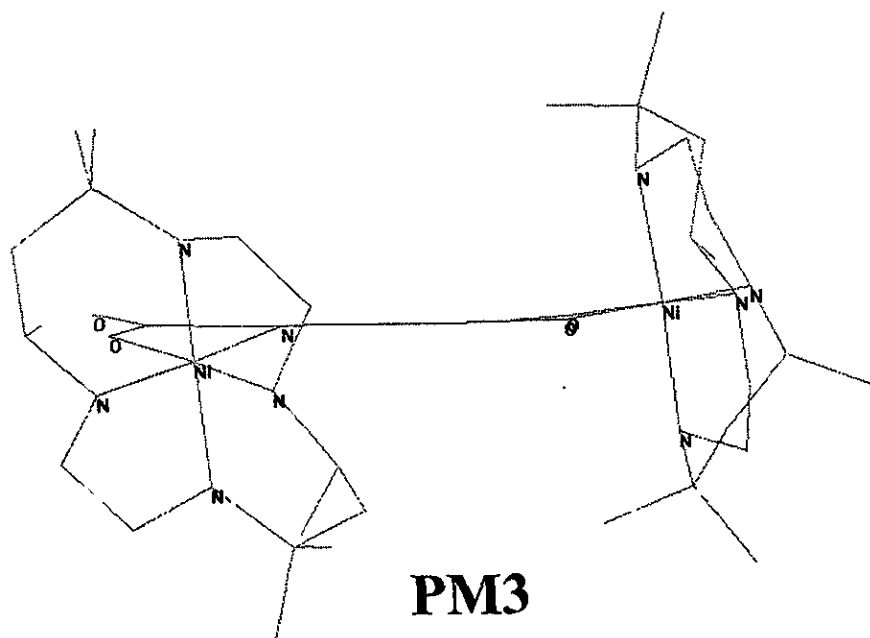


Figura 34 (continuación).

(Figura 35), en realidad implican valores muy cercanos. Sin embargo, aún sin criterios numéricos, se puede ver que los puntos están mejor agrupados alrededor de la diagonal para la geometría PM3, y están más dispersados para el caso de ZINDO/1.

También hemos examinado los métodos semiempíricos para la posibilidad de calcular los espectros UV-visible, tomando el catión bis- $[\text{Ni}(\text{rac-Me}_6[14]\text{aneN}_4)]$ -2,5-piridíndicarboxilato como ejemplo. El espectro electrónico de bis- $[\text{Ni}(\text{rac-Me}_6[14]\text{aneN}_4)]$ -2,5-piridíndicarboxílico diperclorato monohidrato contiene las siguientes bandas [nm (ϵ): 210 (76,200), 229 (26,800), 269 (8390), 365 (134), 448 (73), 568 (30). Este espectro se representa como gráfica de barras (tres bandas últimas no se ven por los valores bajos de ϵ) en la Figura 36 para simplificar comparación con los espectros calculados, siempre producidos en la forma de barras con fuerza de oscilador en lugar de ϵ (las barras en la parte superior de los espectros calculados representan todos estados electrónicos excitados, y en la parte inferior aparecen solamente los estados activos espectroscópicamente). Al analizar los resultados

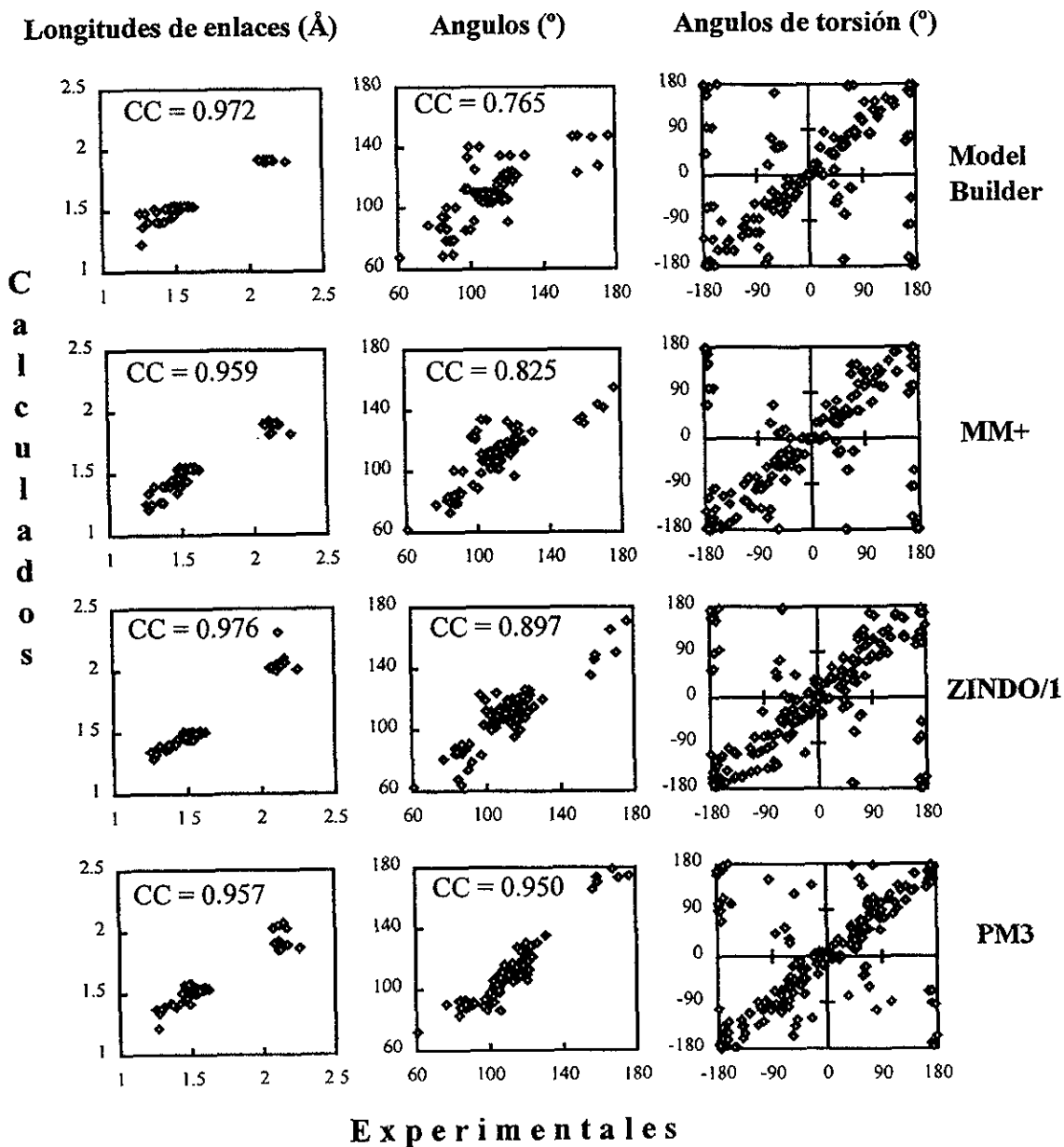


Figura 35. Relación gráfica entre las longitudes de enlaces y los ángulos del catión de bis-[Ni(*rac*-Me₆[14]aneN₄)]-2,5-piridíndicarboxilato, obtenidos por la simulación, y sus contrapartes experimentales. CC, coeficiente de la correlación.

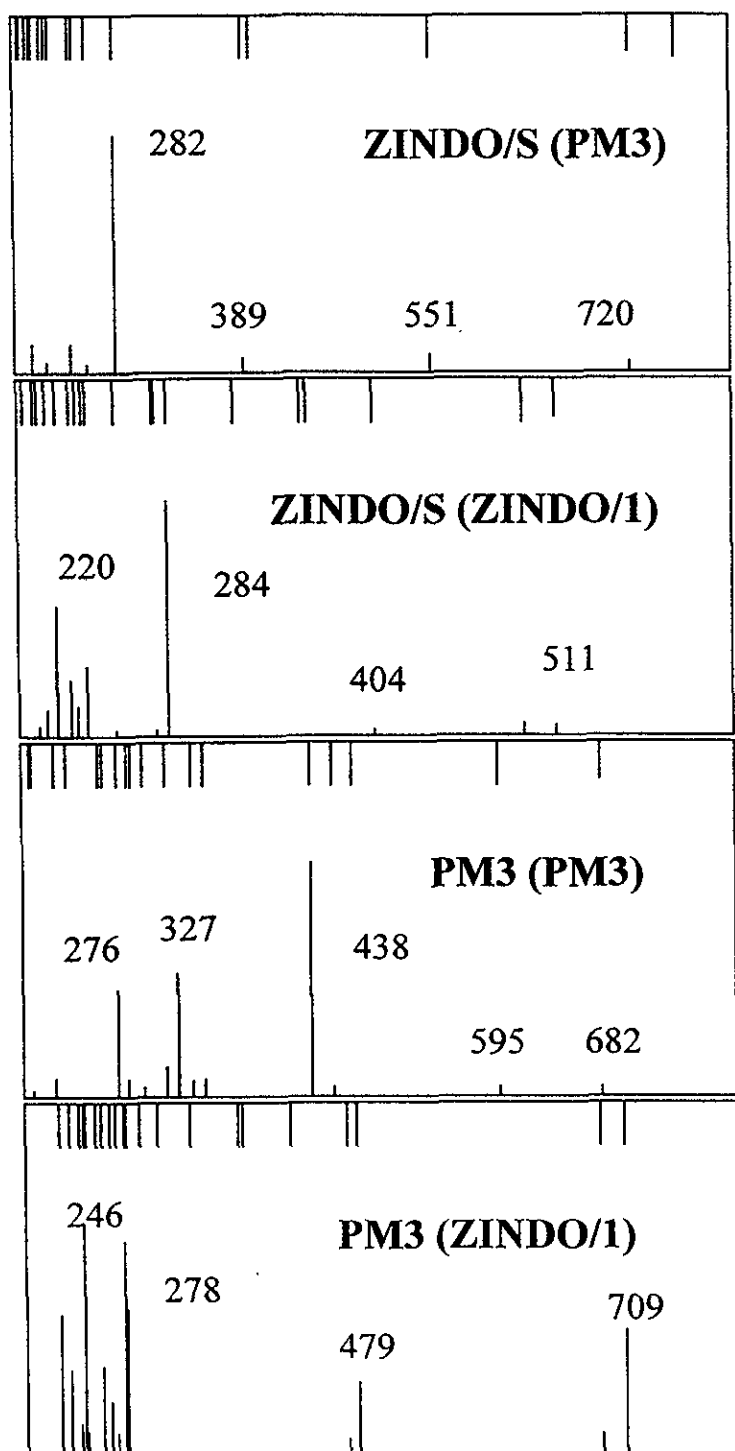


Figura 36. Los espectros UV-visible experimentales (con ϵ en ejes Y) y calculados (con fuerza de oscilador en ejes Y) para el catión de bis- $[\text{Ni}(\text{rac-Me}_6[14]\text{aneN}_4)]\text{-2,5-pyridine-dicarboxylate}$. Se incluyen los métodos semiempíricos usados directamente para calcular el espectro, con los métodos usados para la optimización de geometría entre paréntesis. Longitudes de ondas en nm.

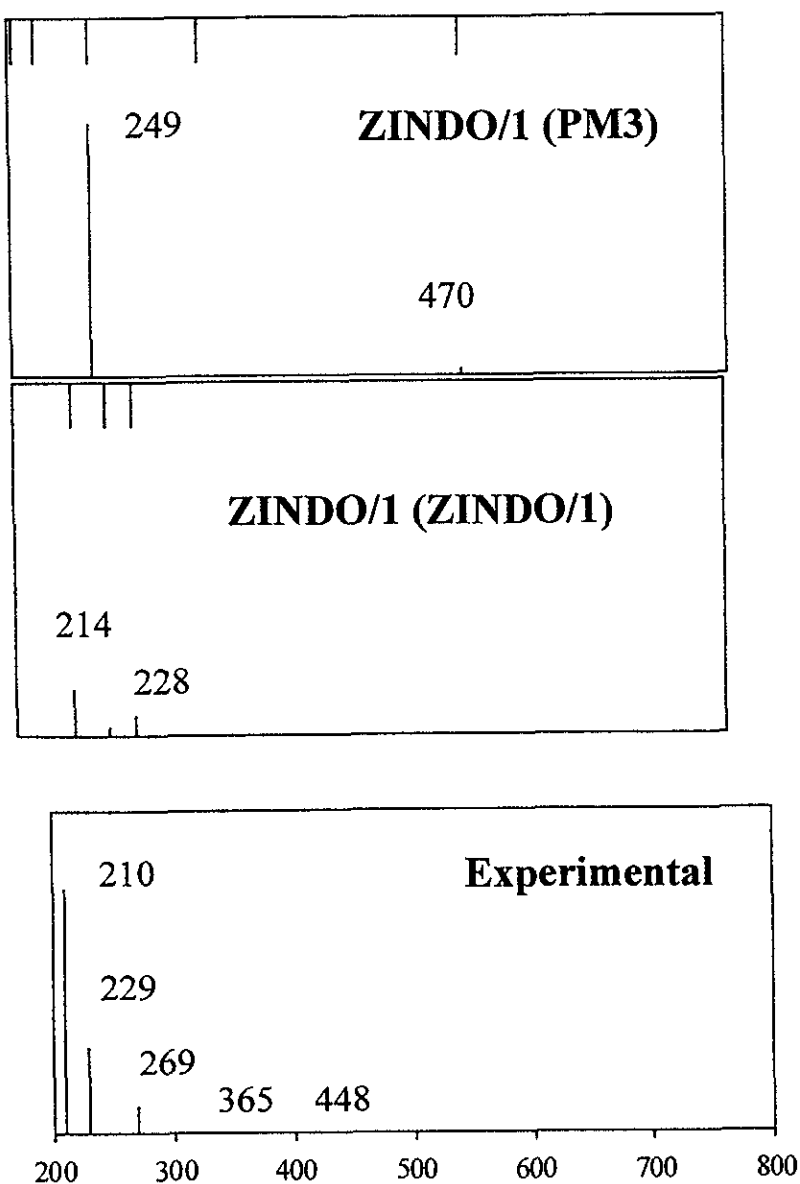


Figura 36 (continuación).

tanto para las longitudes de ondas como para las intensidades de las bandas, no hemos encontrado una concordancia, realmente buena, en ningún caso. En el espectro experimental las intensidades de las bandas están disminuyéndose constantemente. Al mismo tiempo, en el espectro calculado por PM3 se encuentran las bandas demasiado intensas en el intervalo visible (con relación al intervalo de UV). Así que este método es superior para la optimización

de geometría, pero no es bueno para las predicciones de los espectros UV-visibles. Los espectros calculados por ZINDO/S (basados en la geometría PM3 y ZINDO/1), el método más recomendado para estos propósitos (Anderson y otros, 1990, 1991; Kanis y otros, 1991; Metcalfe y Lever, 1997), tienen una calidad significativamente mejor que los de PM3. Pero aquí se encuentra otra desventaja evidente: las intensidades de las bandas 210-220 nm son muy reducidas en la comparación con las bandas de aproximadamente 280 nm. Finalmente, el espectro calculado por el ZINDO/1 tiene pocos estados espectroscópicamente activos: dos para la geometría PM3, y tres para la de ZINDO/1. En el último caso, las bandas notables 214 y 228 nm corresponden bastante bien a las bandas más intensas (210 y 229 nm) en el espectro experimental.

Como fue demostrado en el capítulo 5.4 (página 94), el complejo bis- $[\text{Ni(II)}(\text{rac-Me}_6[14]\text{anoN}_4)]$ -2,5-piridíndicarboxilato diperclorato monohidrato tiene valor del momento magnético relativamente alto, de 4.4 μB , y en su sistema electrónico se encuentran cuatro electrones no-apareados de dos iones de Ni(II) hexacoordinados octahédricos. Para comparación, el valor de μ_{eff} (3.2 μB) del complejo de $[\text{Ni(II)}(\text{rac-Me}_6[14]\text{anoN}_4)]$ con el ácido benzoico es “normal” para dos electrones no-apareados de un ion de Ni(II) hexacoordinado octahédrico. El valor del momento magnético en el caso del complejo con el ácido 2,5-piridíndicarboxílico puede significar la existencia de acoplamiento de espines entre dos unidades macrocíclicas en bis- $[\text{Ni(II)}(\text{rac-Me}_6[14]\text{anoN}_4)]$ -2,5-piridíndicarboxilato diperclorato monohidrato, proporcionado por el sistema electrónico conjugado de 2,5-piridíndicarboxilato, que conecta dos iones de Ni(II).

Fue posible visualizar este acoplamiento de los espines, utilizando las simulaciones semiempíricas. Uno de los métodos disponibles dentro del paquete “HyperChem” fue especialmente diseñado para calcular y visualizar este tipo de propiedades moleculares: el método semiempírico “Extended Hückel”. Debido a lo que el método PM3 proporciona la geometría más cercana a la real, hemos realizado los cálculos por el “Extended Hückel” a partir de la estructura obtenida por el PM3. Según las simulaciones (y que además es totalmente lógico), la densidad de espín en el catión $[\text{Ni}(\text{rac-Me}_6[14]\text{aneN}_4)]$ -acetato está concentrada en el átomo de níquel (Figura 37). En el caso de bis- $[\text{Ni(II)}(\text{rac-Me}_6[14]\text{anoN}_4)]$ -2,5-piridíndicarboxilato, la situación es totalmente diferente (Figura 37): la densidad de espín

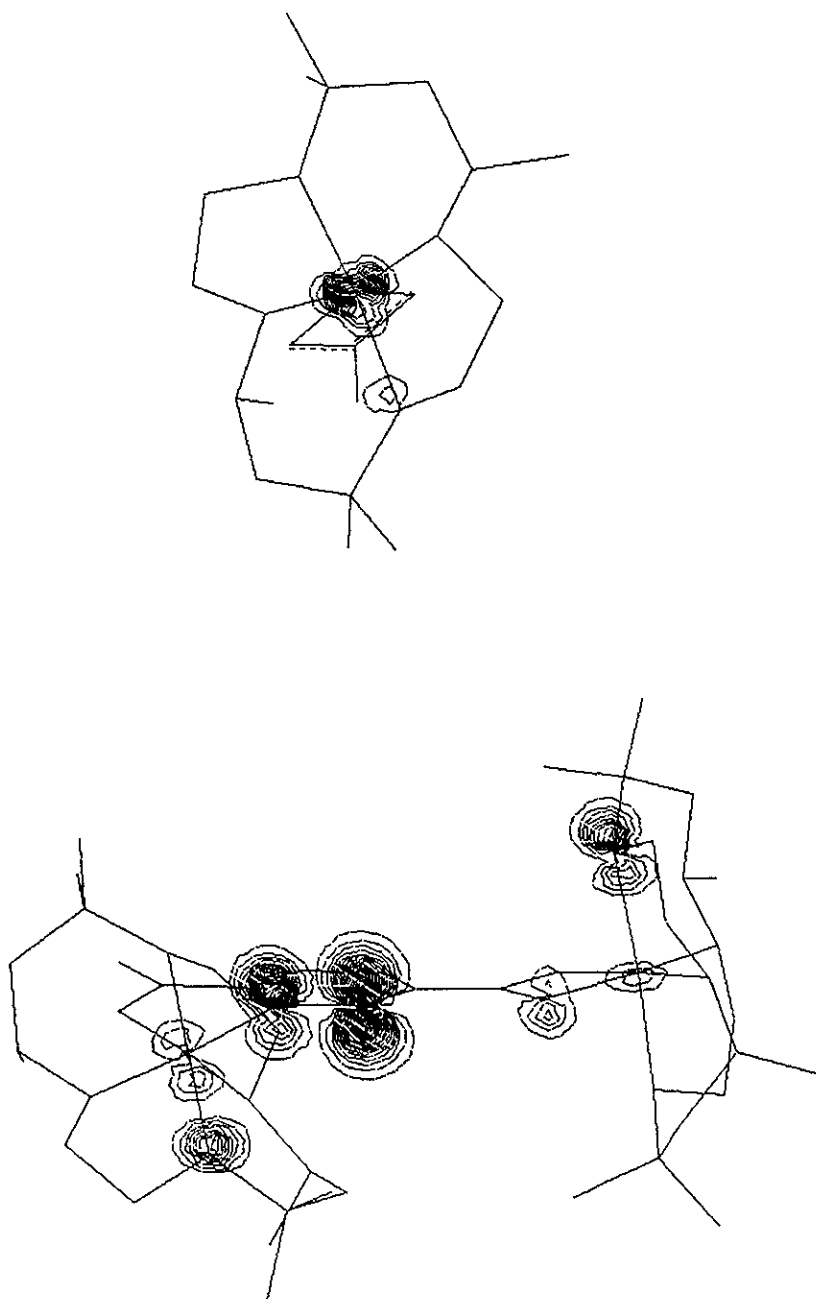


Figura 37. Mapas de densidad de espín para los cationes $[\text{Ni}(\text{rac-Me}_6[14]\text{aneN}_4)]\text{-acetato}$ (arriba) y $\text{bis-}[\text{Ni}(\text{II})(\text{rac-Me}_6[14]\text{anoN}_4)]\text{-2,5-piridíndicarboxilato}$ (abajo), obtenidos por el método semiempírico “Extended Hückel” para la geometría PM3.

en ambos átomos de Ni, aunque es notable, está mucho más baja que la densidad en el núcleo piridínico (una densidad del espín elevada se encuentra también en dos átomos de N macrocíclicos y el grupo 5-carboxílico). Estos resultados concuerdan muy bien con los datos de susceptibilidad magnética y nuestra conclusión sobre el acoplamiento de espines para el complejo bis- $[\text{Ni}(\text{II})(\text{rac-Me}_6[14]\text{anoN}_4)]\text{-2,5-piridíndicarboxilato}$ diperclorato monohidrato (e indirectamente, para su análogo 3,5-dicarboxílico).

En conclusión, de todos métodos que hemos usado (los semiempíricos PM3(tm) y ZINDO/1, mecánica molecular MM+, y "Model Builder"), el método PM3(tm) proporciona la mejor correspondencia de la geometría calculada a las longitudes de enlaces y los ángulos obtenidos experimentalmente por la difracción de rayos X para los cationes octaédricos de alto espín, que contienen las unidades $[\text{Ni}(\text{II})(\text{rac-Me}_6[14]\text{aneN}_4)]^{2+}$ y los ligantes bidentados como el acetato y 2,5-pyridíndicarboxilato. Pero este método, a su vez, presenta los peores resultados para los cálculos de los espectros UV-visibles para el catión bis- $[\text{Ni}(\text{rac-Me}_6[14]\text{aneN}_4)]\text{-2,5-piridíndicarboxilato}$; los mejores resultados fueron obtenidos por el método ZINDO/1, basándose en la geometría ZINDO/1.

6. CONCLUSIONES

El objetivo principal del presente trabajo fue la obtención de sólidos moleculares utilizando el auto-ensamble de moléculas con grupos complementarios de enlace hidrógeno, y también de las moléculas con interacciones moleculares que se manifiestan a través de una transferencia de carga desde la molécula donadora hacia la aceptora. Los complejos obtenidos, derivados de los macrociclos poliaza por un lado, y los ácidos aromáticos por el otro, presentan las estructuras cristalinas con redes supramoleculares, formadas por diferentes tipos de interacciones: enlaces de hidrógeno, las fuerzas direccionales débiles, enlaces de coordinación, interacciones de apilamiento.

Para los compuestos de diaza-18-corona-6, ciclam y dioxociclam con los ácidos antraflávicico, 2,5-piridindicarboxílico y 2,2'-ditiosalicílico, en la formación de la estructura cristalina participan los grupos amino protonados del macrociclo, los grupos donadores de protones del ácido, las moléculas del agua (excepto el complejo de dioxociclam con el ácido antraflávicico, que no contiene agua) y, en el caso del ácido ditiosalisílico, el átomo de O del grupo eter.

Los tres complejos de diaza-18-corona-6 son nuevos ejemplos de éteres coronas con huéspedes aromáticos ácidos, donde dichos huéspedes están enlazados con los anfitriones macrocíclicos a través de las moléculas del agua. Ellos presentan diferentes tipos de organización supramolecular, formando los motivos tipo “cola-cabeza” entre los aniones (excepto el compuesto con el ácido ditiosalisílico). En los complejos de la diazacorona con los ácidos antraflávicico y 2,5-piridindicarboxílico se observa la transferencia parcial de los protones del huésped ácido a los átomos de N de la corona, mientras que en el caso del ácido ditiosalisílico la transferencia de los protones es total.

El uso del ácido antraflávicico en la combinación con los componentes catiónicos macrocíclicos permite obtener un amplio espectro de las redes supramoleculares: desde las que no forman motivos supramoleculares entre los aniones (el complejo de ciclam), hasta las redes

supramoleculares con los motivos de “listón” (el complejo de diazacorona) y “jaula” (el complejo de dioxociclam), que se forman entre los aniones antraflávicos.

Ambos complejos $[\text{NiTMTAA}](\text{TCNQ})$ y $[\text{CuDADMTA}](\text{TCNQ})$ son los compuestos tipo π -donador-aceptor, pero aparentemente tienen estructuras diferentes. Basándose en los espectros ópticos, los valores del momento magnético y de la conductividad, se puede sugerir que el primero presenta el apilamiento “segregado”, con cadenas infinitas en donde cada molécula de NiTMTAA está enlazada por medio del enlace σ a dos moléculas de TCNQ; y el segundo compuesto tiene apilamiento “mezclado”, donde las moléculas de CuDADMTA y de TCNQ se alternan en las columnas infinitas paralelas. Se puede suponer que en la estabilización de las estructuras propuestas participan las interacciones de los electrones en las orbitales de los átomos de metal, las interacciones de los sistemas π -electrónico de ligando y de la molécula de tetracianoquinodemetano, que en algunos casos resulta en la formación de los complejos con transferencia de carga entre los especies donadoras yceptoras de los electrones.

Los complejos de $[\text{Ni(II)}(\text{rac-Me}_6[14]\text{anoN}_4)]^{2+}$ con los ácidos benzoico, 2,5- y 3,5-piridindicarboxílico se han obtenido a través de la interacción entre el perclorato macrocíclico y los componentes aromáticos, y en sus estructuras cristalinas se quedan presentes los aniones de perclorato. Los fragmentos macrocíclicos en estos compuestos adquieren las conformaciones “dobladadas” octaédricas y se coordinan con los ácidos carboxílicos, lo que facilita la formación de las redes supramoleculares desarrolladas con enlaces de hidrógeno diferentes. El uso de los ácidos bifuncionales permite obtener los compuestos con dos unidades macrocíclicas conectadas por el ácido (como puente). Las moléculas de agua también juegan un papel importante en la estabilización de las estructuras cristalinas de estos complejos.

Los diferentes tipos de interacciones, observados en los compuestos sintetizados y sus estructuras electrónicas complicadas, determinan los rasgos específicos de las propiedades magnéticas, eléctricas y ópticas. En los espectros ópticos de los siguientes complejos: los

antraflavatos de la diaza-18-corona-6, del 5,7-dioxociclám, del ciclám y del [15]anoN₄; los de NiTMTAA y de CuDADMTA con TCNQ; y los de [Ni(II)(*rac*-Me₆[14]anoN₄)]²⁺ con los ácidos 2,5- y 3,5-piridindicarboxílicos y el ácido benzoico, aparecen varias bandas nuevas, las cuales no están presentes en los espectros de las materias primas y son causadas por las interacciones intermoleculares fuertes. Estas transiciones podrían ser asignadas como las de transferencia de la carga (Ballester y otros, 1994; Nour y otros, 1999), aunque para determinar ésto, es necesario continuar las investigaciones de las propiedades ópticas de los complejos obtenidos, estudiando sus espectros electrónicos en el estado sólido.

Los valores del momento magnético para los complejos paramagnéticos (todos los que contienen metal) están relacionados con el tipo de la estructura cristalina del compuesto. Los complejos de [NiTMTAA](TCNQ), de bis-[Ni(II)(*rac*-Me₆[14]anoN₄)]-2,5-piridindicarboxilato y de bis-[Ni(II)(*rac*-Me₆[14]anoN₄)]-3,5-piridindicarboxilato presentan un valor del momento magnético aumentado por la presencia del acoplamiento ferromagnético entre sus centros metálicos a través del puente orgánico (ácidos 2,5- y 3,5-piridindicarboxílicos, TCNQ).

El comportamiento eléctrico de todos los compuestos sintetizados también es complicado en el sentido de la dependencia de su conductividad con la temperatura. Todos los complejos supramoleculares sin metal presentan los valores de conductividad bastante bajos a temperatura ambiente (10^{-7} - 10^{-8} Ω^{-1} cm⁻¹), pero todos tienen un intervalo cuando la conductividad se aumenta a altas temperaturas, como sucede para un material semiconductor. El complejo [CuDADMTA](TCNQ) es un aislante en todo el intervalo de las temperaturas estudiado, lo que puede estar relacionado con su estructura de los apilamientos “mezclados”, cuando los electrones se localizan en la especie aceptora. El comportamiento eléctrico tipo semiconductor para el complejo [NiTMTAA](TCNQ) se relaciona con la estructura propuesta de los apilamientos “segregados”, que favorece la conductividad alta en los sólidos moleculares. Además, la presencia del enlace σ en este complejo facilita la deslocalización de los electrones a lo largo de las cadenas infinitas de su estructura. Los tres complejos de [Ni(II)(*rac*-Me₆[14]anoN₄)]²⁺ tienen los intervalos de las temperaturas en donde la

conductividad aumenta con la temperatura, como para un material semiconductor. Para el complejo con el ácido 3,5-piridindicarboxílico este aumento es muy ligero, dando valores bajos, típicos para un material aislante.

Se compararon varias técnicas de simulación molecular, que pueden ser usadas para la predicción de las características estructurales y espectrales para los complejos de $[\text{Ni}(\text{II})(\text{rac-Me}_6[14]\text{anoN}_4)]^{2+}$ de alto espín. El método semiempírico PM3(tm) proporciona la mejor correspondencia entre las geometrías calculada y obtenida experimentalmente, en el sentido de las longitudes de los enlaces y los valores de los ángulos. Para los cálculos de los espectros UV-visible, los mejores resultados se han obtenido por medio del método semiempírico ZINDO/1.

7. BIBLIOGRAFÍA

- Aakerøy, C.B., y Seddon, K.R. (1993). The hydrogen bond and crystal engineering. *Chem. Soc. Rev.* **22**, 397-407.
- Adam, K.R., Atkinson, I.M., Antolovich, M., Brigden, L.G., y Lindoy, L.F. (1994). Comparative molecular mechanics study of the high-spin nickel(II) complexes of an extended series of tetraaza macrocycles. *J. Mol. Struct.* **323**, 223-231.
- Adam, K.R., Atkinson, y Lindoy, L.F. (1996). Evaluation of the semiempirical PM3(tm) method for modeling high- and low-spin nickel(II) complexes of an extended series of tetraaza macrocycles. *J. Mol. Struct.* **384**, 183-190 (1996)
- Ali, M.A., Nazimuddin, M., Shaha, R., Butcher, R.J., y Bryan, J.C. (1998). Synthesis and characterization of bis-chelated nickel(II) complexes of the methylpyruvate Schiff bases of S-alkyldithiocarbazates and the X-ray crystal structure of the $[\text{Ni}(\text{ONSMe})_2]$ complex. *Polyhedron* **17**, 3955-3961.
- Anderson, W.P., Cundari, T.R., Drago, R.S., y Zerner, M.C. (1990). Utility of the semiempirical INDO/1 method for the calculation of the geometry of second-row transition-metal species. *Inorg. Chem.* **29**, 1-3.
- Anderson, W.P., Cundari, T.R., y Zerner, M.C. (1991). An intermediate neglect of differential overlap model for second-row transition metal species. *Int. J. Quantum Chem.* **39**, 31-45.
- Atkinson, I.M., Baillie, P.J., Choi, N., Fabbrizzi, L., Lindoy, L.F., McPartlin, M., y Tasker P.A. (1996). Comparative study of the interaction of 'lop-sided' 14-17-membered tetraaza macrocycles containing fused dibenzo substituents with nickel (II). *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 3045-3052.
- Azcondo, M.T., Ballester, L., Gutiérrez, A., Perpiñán, M.F., Amador, U., Ruiz-Valero, C., y Bellitto, C. (1996). Magnetic and optical characterization of one-dimensional isostructural σ -bonded tetracyanoquinodimethanido complexes of nickel(II) and copper(II). *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 3015-3019.
- Ballester, L., Barral, M.C., Gutiérrez, A., Monge, A., Perpiñán, M.F., Ruiz-Valero, C., y Sánchez-Pélaez, A.E. (1994). Tetracyanoquinodimethane derivatives of macrocyclic nickel(II) complexes. Synthesis and crystal structure of bis(7,7,8,8-

- tetracyanoquinodimethanido)(1,8-bis(2-hydroxyethyl)-1,3,6,8,10,13-hexaazacyclotetradecane)nickel(II). *Inorg. Chem.* **33**, 2142-2146.
- Ballester, L., Gil, A.M., Gutiérrez, A., Perpiñán, M.F., Azcondo, M.T., Sánchez, A.E., Amador, U., Campo, J., y Palacio, F. (1997). Polymorphism in [Cu(cyclam)(TCNQ)₂](TCNQ) stacked systems (cyclam = 1,4,8,11-tetraazacyclotetradecane, TCNQ = 7,7,8,8-tetracyanoquinodimethane). *Inorg. Chem.* **36**, 5291-5298.
- Bandoli, G., Dolmella, A., y Gatto, S. (1993). Structural investigation of [H₂cyclam][O₃SCF₃]₂ (cyclam = 1,4,8,11-tetraazacyclotetradecane). *J. Crystallogr. Spectrosc. Res.* **23(9)**, 55-58.
- Barik, A.K., Paul, S., Kar, S.K., Butcher, R.J., y Bryan, J.C. (1998). Synthesis and spectroscopic characterization of nickel(II) complexes with 5-methyl-3-formylpyrazole-N(4)-methylthiosemicarbazone (HL₄Me): X-ray crystallographic studies of [Ni(HL₄Me)₂](NO₃)₂·2H₂O. *Polyhedron* **18**, 571-576.
- Belamri, B., y Bavoux, C. (1988). Structure of a 1:2:2 complex between 1,4,7,10,13,16-hexaoxacyclooctadecane (18-crown-6), 2-isopropyl-3-methylphenol and water. *Acta Crystallogr.* **C44**, 2173-2175.
- Bernhardt, P.V., y Comba, P. (1991). A molecular mechanics analysis of complexes of the sexidentate macrocycles cis- and trans-6,13-diethyl-1,4,8,11-tetraazacyclotetradecane-6,13-diamine. *Helv. Chim. Acta* **74**, 1834-1842.
- Bernhardt, P.V., Comba, P., y Hambley, T.W. (1993). Complexation of cis-6,13-dimethyl-1,4,8,11-tetraazacyclotetradecane-6,13-diamine with the first row transition metal ions cobalt(III), chromium(III), and nickel(II) *Inorg. Chem.* **32**, 2804-2809.
- Bernhardt, P.V., Byriel, K.A., Kennard, C.H.L., y Sharpe, P.C. (1996). The potentially hexadentate isomeric macrocycles trans- and cis-6,13-diethyl-1,4,8,11-tetraazacyclotetradecane-6,13-diamine and their cobalt(III) complexes: Unexpected conformational behavior. *Inorg. Chem.* **35**, 2045-2052.
- Black, D., Blake, A.J., Dancey, K.P., Harrison, A., McPartlin, M., Parsons, S., Tasker, P.A., Whittaker, G. y Schroder, M. (1998). Synthesis, structures and magnetochemistry of binuclear cobalt(II), nickel(II) and copper(II) complexes of 2,6-diformyl-4-methylphenol dioxime. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 3953-3960.

- Borzel, H., Comba, P., Pritzkow, H., y Sickmuller, A.F. (1998). Preparation, structure, and electronic properties of a low-spin iron(II) hexaamine compound. *Inorg. Chem.* **37**, 3853-3857.
- Breslow, R. (1985). *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **125**, 261.
- Bruckner, C., Caulder, D.L., y Raymond, K.N. (1998). Preparation and structural characterization of nickel(II) catecholates. *Inorg. Chem.* **37**, 6759-6764.
- Bruce, D.W., y O'Hare, D. (1991). *Inorganic materials*. John Wiley & Sons, Oxford, 59-71.
- Busch, D.H. (1978). Macrocyclic ligands and their metal complexes. In: *Inorganic Syntheses*. New York, Wiley. Vol. 18, pp. 2-52.
- Byrn, M.P., Curtis, C.J., Hsiou, Y., Khan, S.I., Sawin, P.A., Terzis, A., y Strouse, C.E. (1996). Porphyrin-based lattice clathrates. In: D.D. MacNicol, F. Toda and R. Bishop (Eds.), *Comprehensive Supramolecular Chemistry*. Vol. 6. Solid-State Supramolecular Chemistry: Crystal Engineering. Pergamon, Oxford, pp. 715-732.
- Caira, M.R., Watson, W.H., Vögtle, F., y Müller, W.M. (1984). A 1,4,7,10,13,16-hexaoxacyclooctadecane (18-crown-6)-2,4-dinitrophenol-water (1:2:2) complex, $C_{12}H_{24}O_6 \cdot 2C_6H_4N_2O_5 \cdot 2H_2O$. *Acta Cryst.* **C40**, 491-493.
- Chekhlov, A.N., Yurtanov, A.I., y Martynov, I.V. (1991). Crystal structure of 1,10-diazonia-18-crown-6 dichloride and crystal-structure refinement of 1,10-diaza-18-crown-6. *Doklady—Physical Chemistry, Engl. Tr.* **320**, 733-738.
- Comba, P., y Hilfenhaus, P. (1995). One-step template synthesis and solution structures of bis(macrocyclic) octa-amine dicopper(II) complexes. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 3269-3275.
- Comba, P., Fath, A., Kuhner, A., y Nuber, B. (1997). Preorganization of tetrathiamacrocyclic ligands: implications from computed and experimentally determined structures. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1889-1898.
- Curtis, N.F. (1964). Some cyclic tetra-amines and their metal-ion complexes. Part I. Two isomeric hexamethyltetra-azacyclotetradecanes and their copper(II) and nickel(II) complexes *J. Chem. Soc.*, 2644-2650.
- Curtis, N.F. (1968). Some oxalato-amine complexes of nickel(II), copper(II), and zinc(II). *J. Chem. Soc. A*, 1584-1587.

- Curtis, N.F. (1971). Complexes of nickel(II) with some 1,5,8,12-tetraazacyclotetradecane derivatives: two isomeric cyclic tetraamines and cyclic triimine-monoamine. *J. Chem. Soc. A*, 2834-2838.
- Da Silva, R.S., Gambardella, M.T.P., Santos, R.H.A., Mann, B.E., y Tfouni, E. (1996). Structural properties of trans-chloro(4-acetylpyridine)(1,4,8,11-tetraazacyclotetradecane)ruthenium(II) tetrafluoroborate, trans-[RuCl(cyclam)(4-acpy)](BF₄), by X-ray diffraction and NMR spectroscopy. *Inorg. Chim. Acta* **245**, 215-221.
- Dastidar, P., y Goldberg, I. (1996). Zinc-meso-tetra-p-tolylporphyrin and its chlorotoluene channel-type clathrate with π - π and C-H... π interaction modes stabilizing the porphyrin host lattice. *Acta Cryst.* **C52**, 1976-1980.
- Delhaes, P. (1992). In: R.M. Metzger et al. (Eds.). *Lower Dimensional Systems and Molecular Electronics*. Plenum Press, New York.
- Desiraju, G.R. (1996). Review of general principles. In: D.D. MacNicol, F. Toda y R. Bishop (Eds.), *Comprehensive Supramolecular Chemistry. Vol. 6. Solid-State Supramolecular Chemistry: Crystal Engineering*. Pergamon, Oxford, pp. 1-22.
- Emara, A.A.A. (1999). Novel asymmetric tetradentate Schiff base ligands derived from 6-methyl-3-formyl-4-hydroxy-2(1H)-quinolone and their metal complexes. *Syn. Reactiv. Inorg. Metal.-Org. Chem.* **29**, 87-103.
- Escuer, A., Vicente, R., El Fallah, M.S., Kumar, S.B., Mautner, F.A., y Gatteschi, D. (1998). Structure and magnetic behaviour of the 1-dimensional $\{[Ni_2(\text{Medien})_2(\mu 1,1-N_3)_2(\mu 1,3-N_3)]_n[ClO_3]_n\}$ compound with unusually strong ferro-antiferromagnetic alternating interactions. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 3905-3912.
- Etter, M.C. (1991). Hydrogen bonds as design elements in organic chemistry. *J. Phys. Chem.* **95**, 4601-4610.
- Etter, M.C., MacDonald, J.C., y Bernstein, J. (1990). Graph-set analysis of hydrogen-bond patterns in organic crystals. *Acta Cryst.* **B46**, 256-262.
- Garoufis, A., Kasselouri, S., Mitsopoulou, C.A., Sletten, J., Papadimitriou, C., y Hadjiliadis, N. (1998a). Metal complexes of the Schiff base ligand L = 1,2-bis(2-pyridylmethyleneimino)benzene with Ni²⁺, Fe²⁺ and Cu²⁺ and their reactions with

- bridged bidentate ligands. The crystal structure of the complex $[\text{NiL}(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2$. *Polyhedron* **18**, 39-47.
- Garoufis, A., Kasselouri, S., Raptopoulou, C.P., y Terzis, A. (1998b). Synthesis, spectroscopic studies and solid state electrical conductivity of Ni(II) polymeric complexes. The crystal structure of the complex $[\text{Ni}(\text{L1})\text{Cl}_2]\text{EtOH}$ where L1=1,2-bis(2'-pyridylbenzyleneimino)benzene *Polyhedron* **18**, 585-591.
- Gómez-Lara, J., Basiuk, E.V., Basiuk, V.A., y Hernández-Ortega, S. (1999). [Nickel(II)(5,5,7,12,12,14-hexamethyl-1,4,8,11-tetraazacyclotetradeca-1,4,8,11-tetraene)]diperchlorate. *Acta Crystallogr. C* **55**, 160-162.
- Grigg, R., y Trocha-Grimshaw, J. (1978). 1:2 Metalloporphyrin-nitroaromatic sandwich complexes: X-ray crystal structure of one such complex. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 571-572.
- Hatfield, W.E. (Ed.) (1979). *Molecular Metals*. Plenum Press, New York.
- Hayashi, T., Miyahara, T., Koide, N., Kato, Y., Masuda, H., y Ogoshi, H. (1997). Molecular recognition of ubiquinone analogues. Specific interaction between quinone and functional porphyrin via multiple hydrogen bonds. *J. Am. Chem. Soc.* **119**, 7281-7290.
- Hill, H.A.O., MacFarlane, A.J., y Williams, R.J.P. (1967). The isolation and investigation of molecular complexes formed between porphyrins and aromatic nitro-compounds. *Chem. Comm.*, 905-906.
- Interrante, L.V., Browall, K.W., Hart, H.R., Jacobs, I.S., Watkins, G.D., y Wee, S.H. (1975). Preparation and properties of some tetrathiafulvalene donor-acceptor compounds with bis(dithiolene) metal complexes. *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 889-890.
- Jager, E. (1964). Über die Reaktion trizyklischer β -ketoaldimin-metall chelate mit 1,3-Diamino-propan; Bildung 15- und 16-gliedriger, macrozyklischer Neutral Komplexe. *Z. Chem.* **8**, 392-393.
- Jia, S.-L., Jentzen, W., Shang, M., Song, X.-Z., Ma, J.-G., Scheidt, W.R., y Shelnutt, J.A. (1998). Axial coordination and conformational heterogeneity of nickel(II) tetraphenylporphyrin complexes with nitrogenous bases. *Inorg. Chem.* **37**, 4402-4412.
- Kadirvelraj, R., Umarji, A. M., Robinson, W. T., Bhattacharaya, S., y Guru Row, T. N. (1996). Systematic crystallographic investigation of hydrogen-bonded networks involving

- monohydrogen tartrate-amine complexes: potential materials for nonlinear optics. *Chem. Mater.* **8**, N9, 2313-2323.
- Kanis, D.R., Ratner, M.A., y Marks, T.J. (1991). Nonlinear optical characteristics of novel inorganic chromophores using the ZINDO formalism. *Chem. Mater.* **3**, 19-22.
- Kiralj, R., Kojic-Prodic, B., Zinic, M., Alihodzic, S., y Trinajstic, N. (1996). Bond length-bond order relations and calculated geometries for some benzenoid aromatics, including phenanthridine. Structures of 5,6-dimethylphenanthridinium triflate, [N-(6-phenanthridinylmethyl)-aza-18-crown-6- $\kappa^5\text{O},\text{O}',\text{O}'',\text{O}''',\text{O}''''$](picrate- $\kappa^2\text{O},\text{O}'$)potassium, and [N,N'-bis(6-phenanthridinyl- κN -methyl)-7,16-diaza-18-crown-6- $\kappa^4\text{O},\text{O}',\text{O}'',\text{O}''''$]sodium iodide dichloromethane solvate. *Acta Cryst.* **B52**, 823-837.
- Lehn, J.-M., Atwood, J.L., Davies, J.E.D., Macnicol, D.D., y Vögtle, F. (Eds.) (1996). *Comprehensive Supramolecular Chemistry*. Pergamon, Oxford.
- Lindoy, L.F. (1989). In: *The Chemistry of Macrocyclic Ligand Complexes*. Cambridge Univ. Press, Cambridge.
- López-Morales, M.E., Soriano-García, M., Gómez-Lara, J., y Toscano R.A. (1985). Physical properties, electrical conductivity and crystal structure of the DADMTANi-TCNQ complex. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **125**, 421-427.
- MacDonald, J.C., y Whitesides, G.M. (1994). Solid-state structures of hydrogen-bonded tapes based on cyclic secondary diamides. *Chem. Rev.* **94**, 2383-2420.
- Mack, J., Kobayashi, N., Leznoff, C.C., y Stillman M.J. (1997). Absorption, fluorescence, and magnetic circular dichroism spectra of and molecular orbital calculations of tetrabenzotriazaporphyrins and tetranaphthotriazaporphyrins. *Inorg. Chem.* **36**, 5624-5634.
- Mack, J., y Stillman, M.J. (1997). Assignment of the optical spectra of metal phthalocyanine anions. *Inorg. Chem.* **36**, 413-425.
- Magnetic Susceptibility Balance. Instruction manual*. Johnson Matthey Chemicals. London.
- Martin, L. U., Sperati, R., y Busch, D. H. (1977). The spectrochemical properties of tetragonal complexes of high spin nickel(II) containing macrocyclic ligands. *J. Am. Chem. Soc.* **99**, N9, 2968-2981.

- Martin, J. W. L., Timmons, J. H., Martell, A. E., y Willis, C. J. (1980). Synthesis and characterization of copper(II) and nickel(II) complexes of novel 18-membered tetraaza-macrocyclic ligands. *Inorg. Chem.* **19**, N8, 2328-2381.
- Melson, G.A. (Ed.) (1979). *Coordination Chemistry of Macrocyclic Compounds*. Plenum Press, New York. Ch. 4.
- Metcalf, R.A., y Lever, A.B.P. (1997). Tetraammineruthenium(II) and ruthenium(III) complexes of o-benzoquinone diimine and their redox states. *Inorg. Chem.* **36**, 4762-4771.
- Moras, D., Metz, B., Herceg, M., y Weiss, R. (1972). Structure cristalline et moleculaire du sel complexe thiocyanate de potassium-tetraoxa-1,7,10,16 diaza-4,13 cyclooctadecane (KSCN, C₁₂H₂₆N₂O₄). *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 551-555.
- Muñoz, M.C., Cano, J., Ruiz, R., Lloret, F., y Faus, J. (1995). The 7,7,8,8-tetracyanoquinodimethane salt of (C-meso-5,5,7,12,12,14-hexamethyl-1,4,8,11-tetraazacyclotetradecane)nickel(II), [Ni(C-meso-Me₆[14]aneN₄)](TCNQ)₂. *Acta Cryst.* **C51**, 873-876.
- Nave, C., y Truter, M.R. (1974). *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 2351-2354.
- Nour, E. M., Barakat, A. S., Amer, A., y Ebrahim, A. (1999). Spectroscopic investigation on charge transfer complexes formed in the reaction of π -electron acceptors with the donor cyclic base 1,4,10,13-tetraoxa-7,16-diazacyclooctadecane. *Spectrosc. Lett.* **32**, N1, 115-124.
- Oshio, H. (1993). Structures and magnetic properties of [M(cyclam)(CH₃CN)₂][Ni(dmit)₂]₂ (M = Cu, Ni) and [Cu(cyclam)]₂[2,5-DM-DCNQI]₅. *Inorg. Chem.* **32**, 4123-4130.
- Pace, L.J., Ulman, A., y Ibers, J.A. (1982). (Tetramethylporphyrinato)nickel 7,7,8,8-tetracyanoquinodimethane, Ni(TMP)TCNQ. Synthesis, structure, and physical properties. *Inorg. Chem.* **21**, 199-207.
- Place, D.A., Ferrara, D.P., Harlaud, J.J., et al. (1980). Synthesis and reactivity of a series of [14]azaannulenes. *J. Heterocycl. Chem.* **17**, 439-443.
- Saleh, M.I., Salhin, A., Saad, B., Sivakumar, K., y Fun, H.-K. (1995). A 1:2 host-guest complex of diaza-15-crown-5 with picric acid. *Acta Crystallogr.* **C52**, 1509-1512.
- Sánchez-Vergara, M.E., Gómez-Lara, J., Toscano, R.A., and Hernández-Ortega, S. (1998).

- Diaqua tetrabenzo (b,f,j,n) {1,5,9,13} tetraazacyclohexadecine copper (II) and nickel(II) bisanthraflavates: crystal and molecular structure. *J. Chem. Cryst.* **28**, 827-834 .
- Santos, M.A., Gaspar, M., Goncalves, M.L.S.S., y Amorim, M.T. (1998). Siderophore analogues. A new macrocyclic bis-(amine, amide, hydroxamate) ligand. Synthesis, solution chemistry, electrochemistry and molecular mechanics calculations for the iron complex. *Inorg. Chim. Acta* **278**, 51-60.
- Shan, B.-Z., You, X.-Z., Fun, H.-K., y Sivakumar, K. (1996). [1,8-Bis(2-hydroxyethyl)-1,3,6,8,10,13-hexaazacyclotetradecane]nickel(II) bis(maleonitriledithiolato)nickelate(II). *Acta Cryst.* **C52**, 3035-3037.
- Siddiqi, K.S., y Nishat, N. (1999). Synthesis and characterization of new Schiff base macrocycles and their metal chelates. *Syn.Reactiv.Inorg.Metal.-Org.Chem.* **29**,297-308.
- Spellane, P.J., Interrante, L.V., Kullnig, R.K., y Tham, F.S. (1989). Synthesis and crystal structure of [Ni(hMedbtaa)][TCNQ]. A mixed-stack donor-acceptor molecular solid. *Inorg. Chem.* **28**, 1587-1590.
- Subramanian, S., y Zaworotko, M.J. (1993). Self-assembly of [H₄(cyclam)]Cl₄ (cyclam = 1,4,8,11-tetraazacyclotetradecane) into a 3-D polymeric network with microchannels that sustain a symmetrical 1-D polymer of water molecules. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 952-954.
- Subramanian, S., y Zaworotko, M.J. (1995). Manifestation of non-covalent bonding in the solid state. 6. [H₄(cyclam)]⁴⁺ (cyclam = 1,4,8,11-tetraazacyclotetradecane) as a template for crystal engineering of network hydrogen-bonded solids. *Can. J. Chem.* **73**, 414-424.
- Tong, Y.X., Tong, M.L., Yu, X.L., y Chen, X.M. (1999). catena-Poly[[[bis(1,3-diaminopropane-N,N')nickel(II)]-μ-(4,4'-bipyridine-N:N')] diperchlorate]. *Acta Crystallogr.* **C55**, 180-182.
- Thuéry, P., Keller, N., Lance, M., Vigner, J.-D., y Nierlich, M. (1995a). (H₄-hexaaza-18-crown-6)⁴⁺·4CF₃SO₃⁻ and its hydrated form. *Acta Crystallogr.* **C51**, 801-804.
- Thuéry, P., Keller, N., Lance, M., Sabattié, J.-M., Vigner, J.-D., y Nierlich, M. (1995b).

- An inclusion complex of uranyl in a diazacrown: (diaza-18-crown-6)²⁺·2CF₃SO₃⁻ and [UO₂(diaza-18-crown-6)]⁺·CF₃SO₃⁻. *Acta Crystallogr.* **C51**, 1407-1411.
- Udachin, K.A., y Lipkowski, J. (1995). Polyhydrate 1,10-diaza-18-crown-6 · 8.25 H₂O. *Mendeleev Commun.*, 237-238.
- Van Nostrum, C.F., y Nolte, R.J.M. (1996). Functional supramolecular materials: self-assembly of phthalocyanines and porphyrazines. *Chem. Comm.* 2385-2392.
- Wang, H.-K., Chen, Y.S., Li, J.-S., y Bai, L.-J. (1988). Some TCNQ simple and complex salts of nickel and copper macrocyclic complexes. *Inorg. Chim. Acta* **148**, 261-264.
- Watson, W.H., Galloy, J., Grossie, D.A., Vögtle, F., y Müller, W.M. (1984). Host-guest complex chemistry. Structures 18-crown-6 and diaza-18-crown-6 with neutral molecules. *J. Org. Chem.* **49**, 347-353.
- Watson, W.H., Vögtle, F., y Müller, W.M. (1988). Ionic compounds from the 2:1 addition of tropolone and 4-hydroxy-3-methoxybenzaldehyde to 1,7,10,16-tetraoxa-4,13-diazacyclooctadecane. *Acta Crystallogr.* **C44**, 141-145.
- Watson, W.H., Nagl, A., y Eduok, E. (1989). 1:1 and 1:2 complexes between diaza-18-crown-6 and 2,7-dihydroxynaphthalene. *Acta Crystallogr.* **C45**, 303-306.
- Watson, W.H., Nagl, A., y Kashyap, R.P. (1991). Structures of three complexes with the host diaza-18-crown-6. *Acta Crystallogr.* **C47**, 800-803.
- Whimp, P.O., Bailey, M.F., y Curtis, N.F. (1970). Some cyclic tetra-amines and their metal-ion complexes. Part VI. The crystal structure of acetato-C-rac-(5,7,7,12,14,14-hexamethyl-1.4.8.11-tetra-azacyclotetradecane)nickel(II) perchlorate. *J. Chem. Soc. (A)*, 1956-1963.
- Williams, D. H., y Fleming, I. (1973). *Spectroscopic methods in organic chemistry*. McGraw-Hill, London, Ch. 1.
- Yates, P.C., y Richardson, C.M. (1996). Molecular mechanics calculations on macrocyclic compounds: conformational studies of cyclododecane and related crown compounds. *J. Mol. Struct.* **363**, 17-28.
- Yatsimirskii, K. B., y Lampeka, Ya. D. (1985). *La Fisico-Química de los Complejos Metálicos con los Ligantes Macrocíclicos*. Naukova Dumka, Kiev, 256 p. (en Ruso).
- Yatsimirskii, K. B., Kolchinskii, A. G., Pavlishchuk, V. V., y Talanova, G. G. (1987). *La*

Sintesis de los Compuestos Macrocíclicos. Naukova Dumka, Kiev, 280 p. (en Ruso).