



industriales  
etsii

Escuela Técnica  
Superior  
de Ingeniería  
Industrial

# UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE CARTAGENA

Escuela Técnica Superior de Ingeniería Industrial

## Estudio conformacional de complejos de metales de la primera serie de transición con el ligando macrociclo 1,4,8,11-tetraazaciclotetradecano

TRABAJO FIN DE GRADO

GRADO EN INGENIERÍA QUÍMICA INDUSTRIAL



Universidad  
Politécnica  
de Cartagena

**Autor:** Alberto Ruiz Cuenca  
**Director:** Luis García González  
**Codirector:** Eduardo Pérez Pardo

Cartagena, septiembre de 2016



# **Estudio conformacional de complejos de metales de la primera serie de transición con el ligando macrociclo 1,4,8,11-tetraazaciclotetradecano**

Memoria presentada en la Escuela Técnica Superior de Ingeniería Industrial de la Universidad Politécnica de Cartagena para optar al Grado de Ingeniería Química Industrial.

**Alberto Ruiz Cuenca**





DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA MINERA,  
GEOLÓGICA Y CARTOGRÁFICA

---

ÁREA DE QUÍMICA INORGÁNICA

**D. Luis García González y D. Eduardo Pérez Pardo**, profesores de la Universidad Politécnica de Cartagena, del Área de Química Inorgánica, como **directores del Trabajo Fin de Grado** titulado: **“Estudio conformacional de complejos de metales de la primera serie de transición con el ligando macrociclo 1,4,8,11-tetraazaciclodecano”**

**HACEN CONSTAR:**

Que el mencionado Proyecto, ha sido realizado por el alumno **Alberto Ruiz Cuenca**, en el Departamento de Ingeniería Minera, Geológica y Cartográfica, Área de Química Inorgánica.

Cartagena, septiembre de 2016

Fdo.: Luis García González

Fdo.: Eduardo Pérez Pardo



## AGRADECIMIENTOS

A todos los que han creído en mí, en especial a mi esposa que ha sido mi gran apoyo, y por supuesto al profesor Luis García por su dedicación en este Trabajo Fin de Grado.





## INDICE

### CAPITULO I

	Página
I.1.- INTRODUCCIÓN .....	15
I.2.- ARTÍCULO .....	15
I.3.- EL LIBRO <i>THE CHEMISTRY OF MACROCYCLIC LIGAND COMPLEXES</i> .....	18
I.3.1.- Referencias.....	19
I.4.- OBJETIVOS .....	22

### CAPITULO II

II.1.- MEDIOS A UTILIZAR .....	25
II.1.1.- Base de datos CSD .....	25
II.1.2.- Programas específicos .....	34
II.2.- SELECCIÓN DE LAS ESTRUCTURAS.....	39
II.2.1.- Estudio de la búsqueda .....	40
II.3.- REFERENCIAS .....	42

### CAPITULO III

III.1.- ANTECEDENTES.....	45
III.2.- ESTUDIO DEL MACROCICLO 1,4,8,11-TETRAAZACICLOTETRADECANO COMPLEJADO CON METALES DE LA PRIMERA SERIE DE TRANSICIÓN.....	49

### CAPITULO IV

IV.1.- ESTUDIO DE COMPLEJOS DEL MACROCICLO CON ANILLOS BENCENICOS ADOSADOS .....	54
IV.2.- ESTUDIO CONFORMACIONAL DEL MACROCICLO CON CICLOHEXANO ADOSADO COMPLEJADO CON UN METAL .....	81
IV.3.- ESTUDIO CONFORMACIONAL DEL MACROCICLO SIN SUSTITUYENTES Y CON ÁTOMOS DE HALOGENO COORDINADOS AL ÁTOMO CENTRAL.....	112



IV.4.- ESTUDIO CONFORMACIONAL DEL MACROCICLO CON METILO EN POSICIONES C1, C3, C6 Y C8, COMPLEJADOS CON UN METAL.....	131
IV.5.- ESTUDIO DEL MACROCICLO CON METILO COMO SUSTITUYENTE EN LOS ÁTOMOS DE NITRÓGENO COMPLEJADO CON UN METAL .....	172
IV.6.- _ESTUDIO DEL MACROCICLO CON CICLOHEPTADIENO ADOSADO COMPLEJADO CON UN METAL.....	189

## **CAPITULO V**

V.1.- CONCLUSIONES .....	198
--------------------------	-----



# CAPÍTULO I



## I.1.- INTRODUCCIÓN

El presente Trabajo Fin de Grado se basa en otros desarrollados en el Área de Química Inorgánica en los que se abordaba el estudio conformacional de complejos de 1,4,8,12-tetraazaciclopentadecano, 1,4-dioxa-8,12-diazaciclopentadecano y 1,4,8,11-tetraazaciclotetradecano.

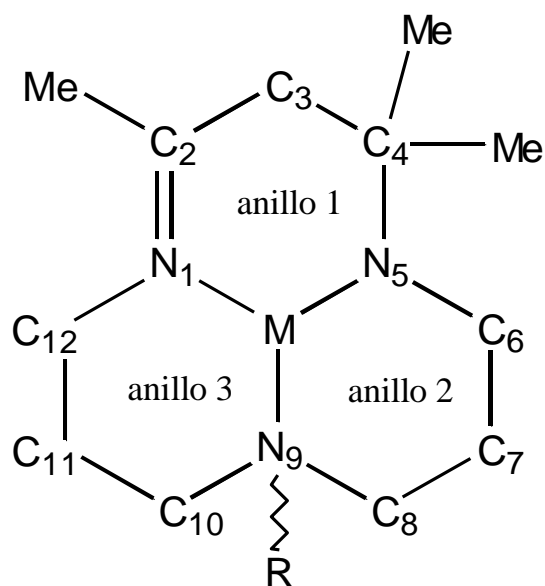
La génesis de estos Proyectos se inicia con la publicación por miembros del Área de Química Inorgánica de la UPCT de un artículo titulado *Coordination to metal center: A tool to fix high energy conformations in organic molecules. Application to 2,4,4-trimethyl-1,5,9-triazacyclododec-1-ene and related macrocycles*, [Pérez *et al.*, 2011], basado en estudios realizados en cooperación con la profesora M<sup>a</sup> Dolores Santana, del Departamento de Química Inorgánica de la Universidad de Murcia, Gotzone Barandika de la Facultad de Farmacia en Vitoria-Gasteiz y A. Calderón-Casado, de la Facultad de Ciencia y Tecnología en Bilbao.

Los antecedentes en la investigación quedan reflejados en la introducción del citado artículo, que resumimos a continuación, y en el libro titulado *The Chemistry of Macrocyclic Ligand Complexes* [Lindoy, 1989].

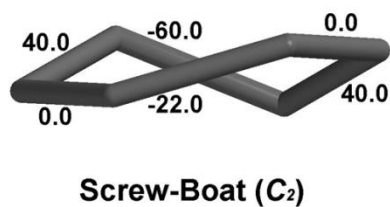
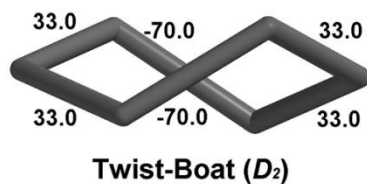
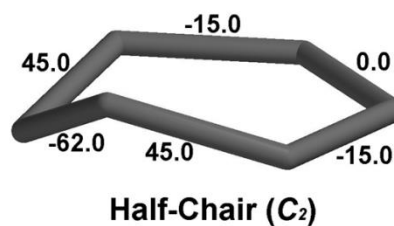
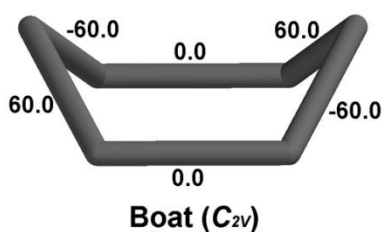
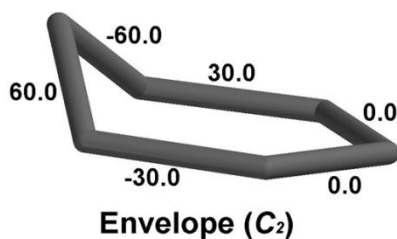
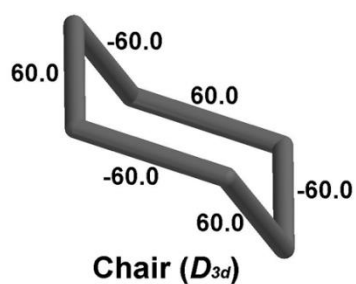
## I.2.- ARTÍCULO

En este artículo se refleja el notable interés que tiene el estudio de propiedades de complejos de coordinación de metales de transición desde diferentes puntos de vista: Análisis estructural a partir de bases de datos, síntesis, diseño de catalizadores o predicción de la estructura cristalina, etc. También se han estudiado las modificaciones estructurales en 2,4,4-trimetil-1,5,9-triazaciclododec-1-eno y macrociclos relacionados inducidos por el proceso de coordinación a iones metálicos. De esta manera, se han establecido relaciones espectroscópicas y magneto-estructurales basadas en aspectos de química de coordinación y se han ampliado al estudio de preferencias de conformación de los mencionados ligandos dentro de los complejos de metales de transición.

Para ello, se ha estudiado la conformación de los componentes macrocíclicos en los complejos coordinados usando la conformación de tres anillos de seis-miembros, definidos en la figura:

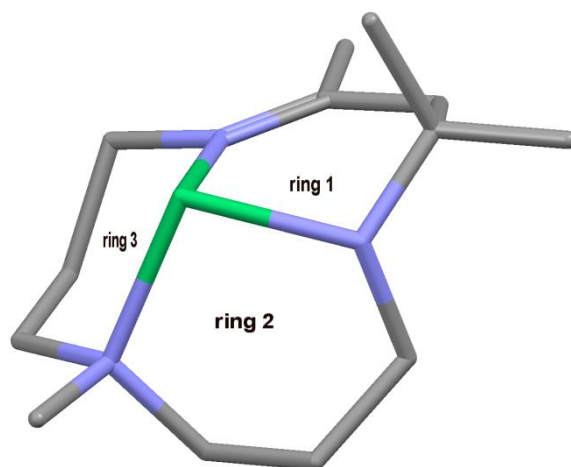


Mediante el Método de Clasificación se ha establecido la conformación más probable para cada uno de los fragmentos, sobre la base de seis conformaciones tipo ciclohexano.





Los resultados muestran que la mayoría de fragmentos (el 85 % de los casos) de ligandos orgánicos adoptan una conformación similar a la de la figura adjunta:



En el artículo también se aborda la quiralidad en las conformaciones.

La principal conclusión del artículo es que la configuración no es suficiente para caracterizar la forma de la molécula orgánica pero es necesaria para definir la conformación.

Las referencias citadas anteriormente son:

Pérez, J., Carrascosa, R., García, L., Barandika, G., Calderón-Casado, A., Pérez, E., Serrano, J.L., and Santana, M.D., *Dalton trans.*, **40**, (2011), 9504-9511.

Lindoy, L.F. Cambridge University Press, (1989).

### I.3.- EL LIBRO *THE CHEMISTRY OF MACROCYCLIC LIGAND COMPLEXE*

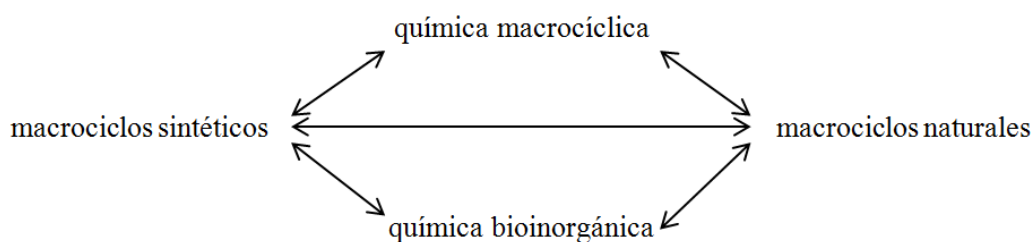
El libro *The Chemistry of Macrocyclic ligand complexe* citado anteriormente pone en valor el conocimiento de la química de ligandos macrocíclicos de iones metálicos tiene importantes implementaciones en las áreas de química y bioquímica.

El autor recuerda que los ligandos macrocíclicos son ligandos polidentados que tienen sus átomos dadores incorporados o unidos al esqueleto cíclico y que, generalmente, se definen como ligandos que contienen al menos tres átomos dadores y el anillo macrocíclicos consta de un mínimo de nueve átomos.

Como aspectos importantes se señalan:

- El estudio de un gran número de macrociclos tanto sintéticos como naturales.
- La importancia de investigar las inusuales propiedades frecuentemente asociadas con los complejos de ligandos cíclicos, recibiendo una especial atención las referencias aspectos espectrales, electroquímicos, estructurales, cinéticos y termodinámicos.
- Constar el hecho de que los complejos de ligandos macrocíclicos están involucrados en un gran número de sistemas bilógicos fundamentales. La posibilidad de usar macrociclos sintéticos como modelo para sistemas bilógicos ha supuesto un considerable impulso para estas investigaciones.

En el libro se recoge la historia de los ligando cíclicos sintéticos, comenzando con la ftalocianinas altamente conjugadas anteriores a 1960. Desde esta fecha se ha preparado un gran número de otros macrociclos sintéticos lo que ha dado como resultado un gran incremento de interés en todo los aspectos de la química de los sistemas macrocíclicos. También ha habido un interés creciente en el papel de los iones metálicos en sistemas biológicos y muchos de tales estudios “bioinorgánicos” han involucrado a complejos de macrociclos naturales y sintéticos. Así, ha habido un elemento de “simbiosis” entre estas dos áreas en desarrollo:



Seguidamente el libro aborda las consideraciones esféricas y electrónicas, el estudio de la *cavidad*, los factores que influyen en el hueco macrocíclico, los anillos macrocíclicos y los anillos quelato (su insaturación y consecuencias de la misma), para acabar con el estudio de algunos sistemas de anillos que incorporan dadores de N, S, P o As.

### I.3.1.- REFERENCIAS

Abid, K.K., Fendon, D.E., Casellato, U. & Vigato, P.A. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, (1984), 351-354.

Alcock, N.W., Herron, N. & Moore, P. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, (1978), 1282-1288.

Barefield, E.K. & Wagner, F. *Inorganic Chemistry*, **12**, (1973), 2435-2439.

Bishop, M.M., Lewis, J., O'Donoghue, T.D., Raithby, P. R. & Ramsden, J.N. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, (1980), 1390-1396.

Black, D.St.C. & Mclean, I.A. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, (1968), 1004.

Bosnich, B., Poon, C.K. & Tobe, M.L. *Inorganic Chemistry*, **4**, (1965), 1102-1108.

Busch, D.H. *Accounts of Chemical Research*, **11**, (1978), 392-400.

Constable, E.C., Khan, F.K., Lewis, J., Liptrot, M.C. & Raithby, P.R. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, (1985), 333-335.

D'Aniello, M.J., Mocella, M.T., Wagner, F., Barefield, E.K. & Paul, C. *Journal of the American Chemical Society*, **97**, (1975), 192-194.

Drew, M.G.B., Cabral, J.D.O., Cabral, M.F., Esho, F.S. & Nelson, S.M. (1979). *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, (1979), 1033-1035.

Goedken, V. L., Pluth, J.J., Peng, S. M & Bursten, B. *Journal of the American Chemical Society*, **98**, (1976), 8014-8021.

Hao, M.H., Hag, O. & Muegge, I. *J. of Chemical Information and Modeling*, **74(6)**, (2007), 2242-2252.

Henrick, K., Tasker, P.A. & Lindoy, L.F. *Progress in Inorganic Chemistry*, **33**, (1985), 1-58.

Herron, N. & Moore, P. *Inorganica Chimica Acta*, **36**, (1979), 89-96.

Hoard, J.L. *In Porphyrins & Metalloporphyrins*, chapter 8, ed. K.M. Smith. Elsevier, Amsterdam, (1975).

- Horner, L., Walach, P. & Kunz, H. *Phosphorus and Sulfur*, **5**, (1978), 171-184.
- Imajo, S., Nakanishi, K., Roberts, M. & Lippard, S.J. *Journal of the American Chemical Society*, **105**, (1983), 2071-2073.
- Kauffmann, T. & Ennen, J. *Tetrahedron Letters*, (1981), 5035-5038.
- Kessler, M., Pérez, J., Bueso, M.C., García, L, Pérez, E., Serrano, J.L. & Carrascosa, R. *Acta Cryst.*, **B63**, (2007), 869-878.
- Klaehn, D.-D., Paulus, H., Grewe, R. & Elias, H. *Inorganic Chemistry*, **23**, (1984), 483-490.
- Koyama, H. & Yoshino, T. *Bulletin of the Chemical Society, Japan*, **45**, (1972), 481-484.
- Lai, T.F. & Poon, C.K. *Inorganic Chemistry*, **15**, (1976), 1562-1566.
- Lindoy, L.F. & Busch, D.H. *Journal of the American Chemical Society*, **91**, (1969), 4690-4693.
- Martin, J.W.L., Johnston, J.H. & Curtis, N.F. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, (1978), 68-76.
- Mason, R. *Nature*, **217**, (1968), 543-545.
- Mealli, C., Sabat, M., Zanobini, F., Ciampolini, M. & Nardi, N. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, (1985), 479-485.
- Micheloni, M., Paoletti, P., Burki, S. & Kaden, T.A. *Helvetica Chimica Acta*, **65**, (1982), 587-594 and references therein.
- Newkome, G.R. & Lee, H.W. *Journal of the American Chemical Society*, **105**, (1983), 5956-5957.
- Ogawa, S. & Shiraishi, S. *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions I*, (1980), 2527-2530.
- Orpen, A.G. *Acta Cryst.*, **B58**, (2002), 398-406.
- Pérez, J., Pérez, E., Carrascosa, R., Espinosa, A., García, L. & Serrano, J.L. *J. of Molecular Structure*, **968**, (2010), 52-58.
- Pérez, J., García, L., Carrascosa, R., Pérez, E. & Serrano, J.L. *Polyhedron*, **27**, (2008), 2487-2493.
- Perola, E., Charifson, P.S. *J. of Medicinal Chemistry*, **47(10)**, (2004), 2499-2510.
- Pett, V.B., Diaddario, L.L., Dockal, E.R., Coerfield, P.W., Ceccarelli, C., Glick, M.D., Ochrymowycz, L.A. & Rorabacher, D.B. *Inorganic Chemistry*, **22**, (1983), 3661-3670.

Richman, J.E., Atkins, T.J. *Journal of The American Chemical Society*, **96**, (1974), 2268-2270.

Robertson, G. & Whimp, P. Personal communication, (1988).

Truex, T.J. & Holm, R.H. *Journal of the American Chemical Society*, **94**, (1972), 4529-4538.

Vallee, B.L. & Williams, R.J.P. *Proceedings of The National Academy of Science (USA)*, **59**, (1968), 498-505.

Wagner, F. & Barefield, E.K. *Inorganic Chemistry*, **15**, (1976), 408-417.

Wang, J., Lin, Z.J., Ou, Y.C., Shen, Y., Herchel, R. & Tong, M.L. *Chem. Eur. J.*, **14**, (2008), 7218-7235.

Zuckman, S.A., Freeman, G.M., Troutner, D.E., Volkert, W.A., Holmes, R.A., Van Derveer, D.G. & Barefield, E.K. *Inorganic Chemistry*, **20**, (1981), 2386-2389.

#### I.4.- **OBJETIVOS**

Los objetivos a alcanzar en el presente Proyecto son:

1. Revisar y resumir la bibliografía existente acerca de la química de complejos de ligandos macrocíclicos.
2. Seleccionar un macrociclo adecuado al objeto de nuestro estudio.
3. Buscar los macrociclos en la base de datos Cambridge Structural Database (CSD).
4. Estudiar las preferencias conformacionales en los anillos de los macrociclos seleccionados mediante métodos probabilísticos (Método de Clasificación y modelos basados en *clusters*) a partir de los ángulos de torsión extraídos de la CSD.
5. En los macrociclos objeto de estudio, establecer las conformaciones más frecuentes sobre la base de las diferentes conformaciones del ciclohexano.
6. Utilizar los programas *ConQuest* y *Mercury* para clasificar por funciones químicas los diversos compuestos seleccionados y obtener parámetros estructurales.
7. Realizar medidas de la planaridad en el macrociclo seleccionado mediante el uso de sus ángulos de torsión.

# CAPÍTULO II





## II.1.- MEDIOS A UTILIZAR

### II.1.1.- BASE DE DATOS CSD

Cambridge Structural Database, CSD, es una base de **datos que contiene información** cristalográfica de compuestos orgánicos y organometálicos. La mantiene y distribuye Cambridge Crystallographic Data Centre, CCDC, en el Reino Unido.

Para hacernos una idea de la enorme cantidad de datos que contiene basta con señalar que la versión 5.26 de noviembre de 2004 tenía 272066 compuestos. La siguiente actualización, de febrero de 2005, añadía 9.870 compuestos más.

Nuestra búsqueda la llevaremos a cabo con la versión 5.32, de noviembre de 2010 más cuatro actualizaciones, la última de noviembre de 2011, que contiene 585235 compuestos.

La información se organiza en tres categorías:

1. Información unidimensional: textos y artículos
2. Información bidimensional: diagramas químicos estructurales, propiedades atómicas y propiedades de enlace
3. Información tridimensional: descripción de la estructura cristalina.

Los principales programas que permiten analizar esa información son:

- *CONQUEST 1.13*: se pueden realizar búsquedas empleando como condiciones datos de composición química, bibliográficos, estructurales, etc.
- *VISTA*: analiza los resultados de las búsquedas efectuadas y los presenta en forma de tabla
- *MERCURY 3.3*: visualiza las estructuras en 3D.

La CSD tiene unos registros o entradas mediante los que relaciona, en cada uno de ellos, una publicación individual con una estructura cristalina específica de la base de datos.

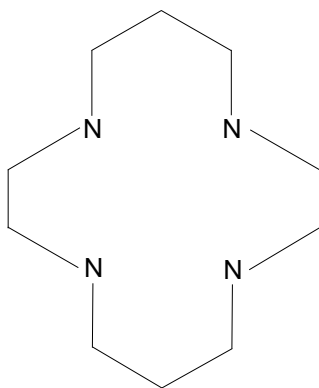
A cada entrada se le asigna un código o clave propio, *refcode*, compuesto de dos partes:

- la primera, de seis letras, que identifica a los componentes químicos, y
- la segunda, formada por dos dígitos adicionales, en la que el primero hace referencia a la publicación inicial (0) o a publicaciones posteriores del mismo estudio (1, 2,...), mientras que el segundo dígito alude a experimentos posteriores sobre el mismo compuesto pero

preparado a diferente temperatura o con otros disolventes, estudiado con radiaciones diferentes, etc.

### II.1.1.1.- Programa *ConQuest*

Seguidamente vamos a describir brevemente el empleo del programa ConQuest 1.13 para formular un algoritmo de búsqueda que nos permita hallar los compuestos objeto de nuestro estudio:



**Figura 1**

Como el primer objetivo del trabajo es la búsqueda de todas las posibles conformaciones que cumplan la condición del esquema anterior, no habrá restricción alguna.

Para no extendernos demasiado en el uso del programa anterior, resumimos los diferentes pasos que hay que dar para construir el esquema que permitirá realizar la búsqueda que deseamos:

- 1º) Selección del metal, cualesquiera, en nuestro caso.
- 2º) Introducción de los restantes elementos: C y N, etc.
- 3º) Unión entre ellos hasta formar el esquema. En la pantalla del ordenador (Figura 2) aparecerá así:

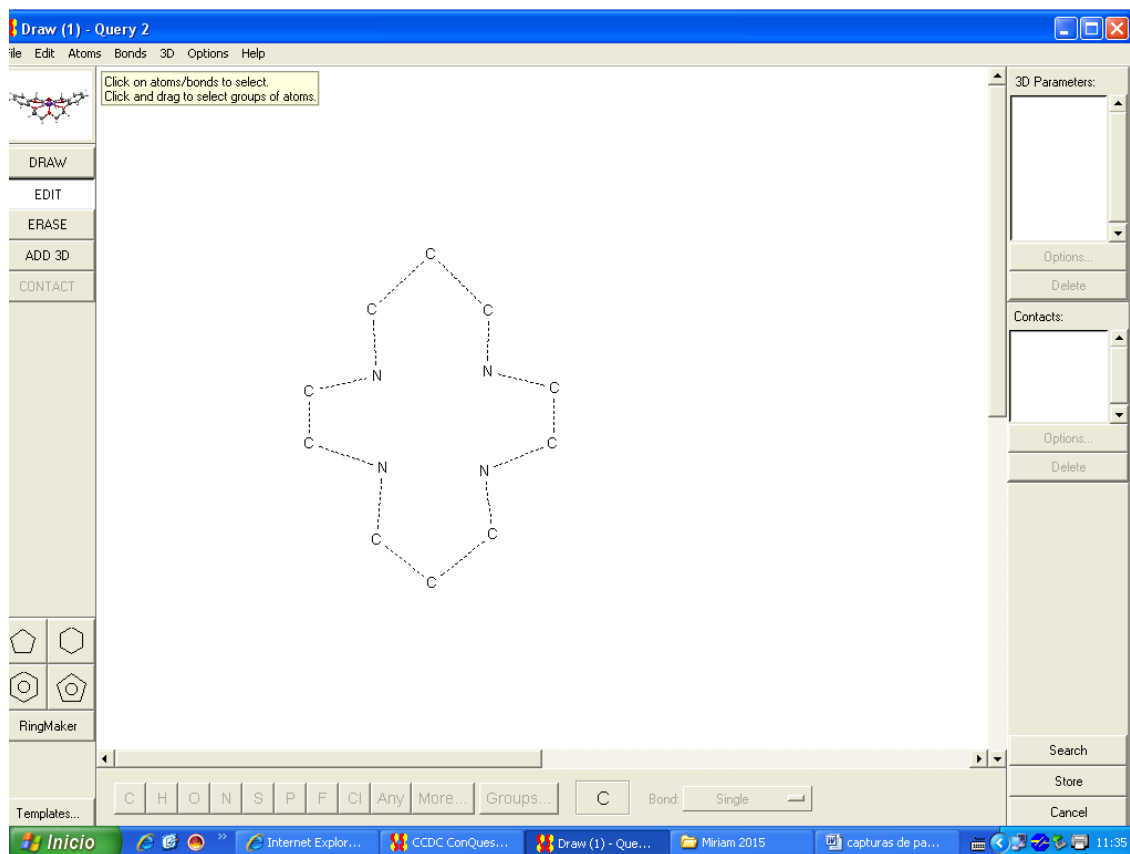


Figura 2

- 4º) Almacenamiento de la estructura definida como condición de búsqueda por defecto.
- 5º) Búsqueda mediante la opción *search*. Aparecerá en pantalla un cuadro como el de la Figura 3.

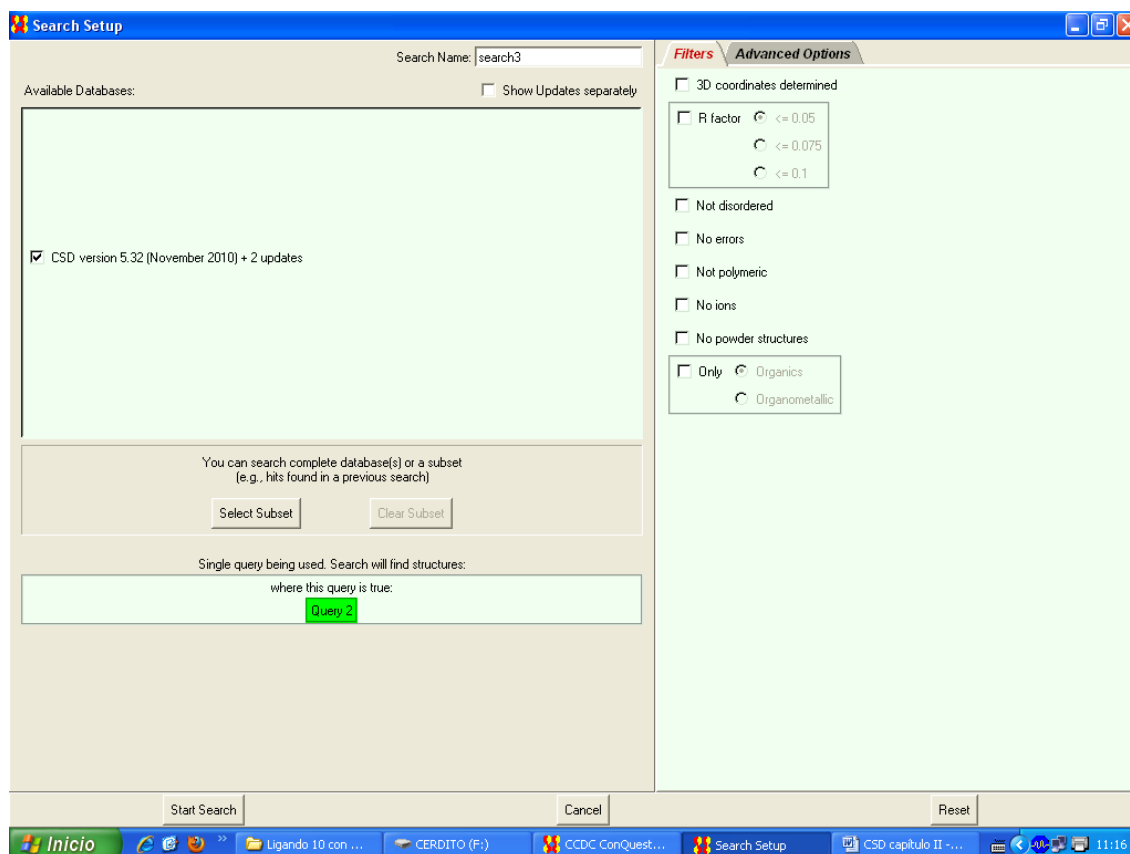


Figura 3

Aquí tenemos la posibilidad de imponer restricciones de búsqueda basadas en las condiciones de calidad con que se ha determinado la estructura pudiendo restringirla a compuestos con la estructura 3D determinada o no, a valores del factor  $R$  cualesquiera o inferiores a 0.1, 0.075 ó 0.05, eliminar o no las estructuras iónicas, etc.

Como ya señalamos anteriormente, no vamos a imponer restricciones.

6º) Obtención de resultados. Se ofrecen de la forma que se observa en la Figura 4:

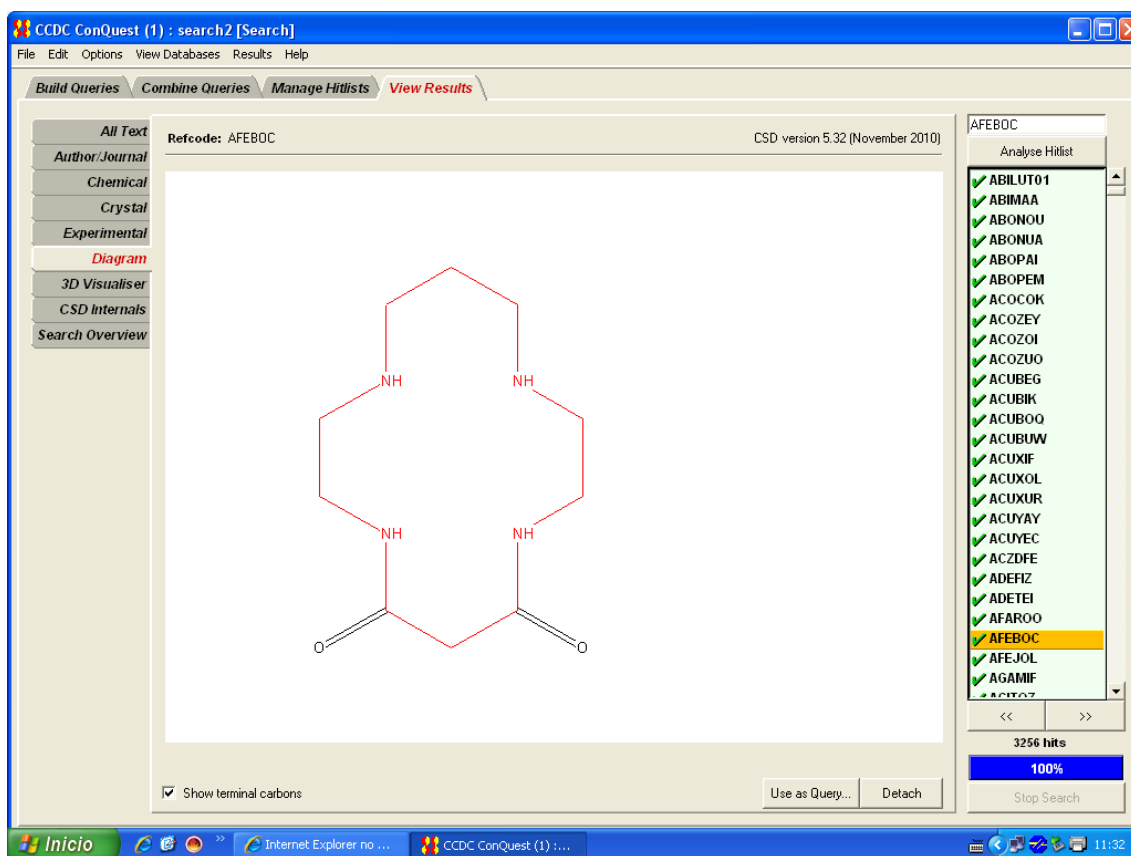


Figura 4

En el lado derecho de la pantalla aparecen los datos (*refcode*) como una vista secuencial ordenada alfabéticamente, recogiendo a su pie el número total de estructuras seleccionadas.

En la parte central, según cuál sea la pestaña del lado izquierdo que tenemos activada, podemos observar la información correspondiente al compuesto seleccionado en la lista; así podemos acceder a información bibliográfica, química, cristalográfica o experimental, al diagrama bidimensional (como el de la figura), a la estructura tridimensional, a los datos de identificación y clasificación de la CSD o a las condiciones de búsqueda impuestas para seleccionarla.

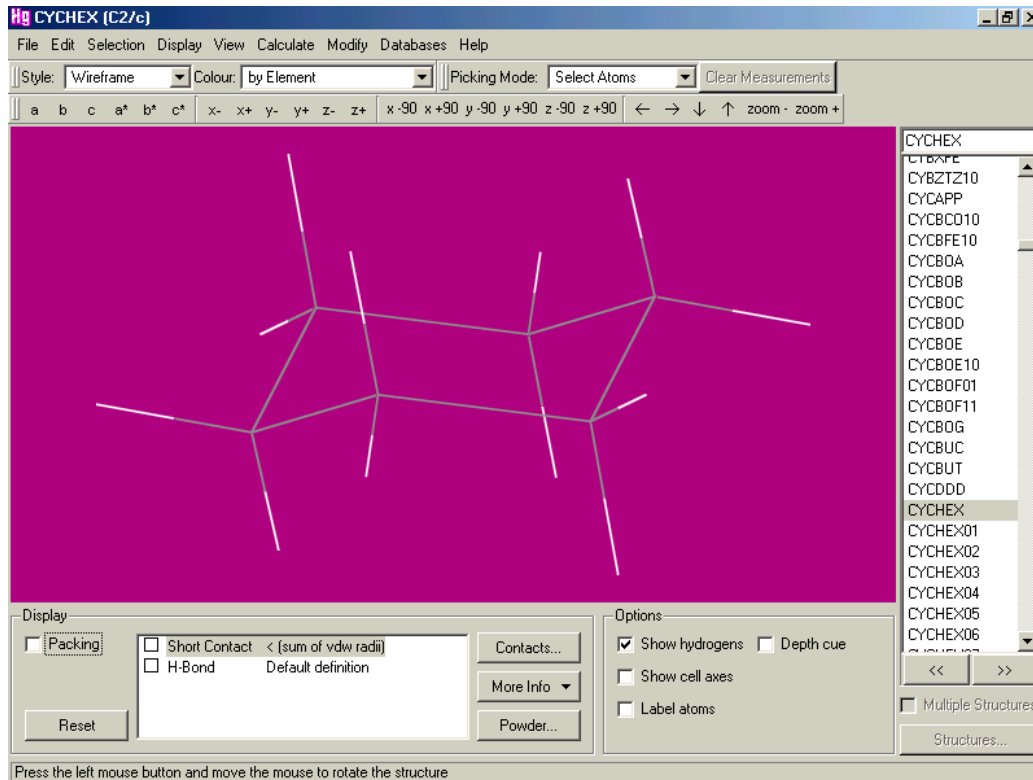
7º) Finalmente, se archivan los datos mediante un fichero con extensión .cqs.

La utilidad de tener guardada la búsqueda es múltiple ya que además de poder recuperarla en cualquier momento, podemos trabajar con ella sin tener que recurrir a toda la base de datos lo que hará que procesos tales como clasificar por metales los compuestos obtenidos sean más rápidos y sencillos.

### II.1.1.2.- Programa *Mercury*

Este programa de ordenador es una de las herramientas más utilizadas en el presente Proyecto ya que permite visualizar estructuras cristalinas en tres dimensiones.

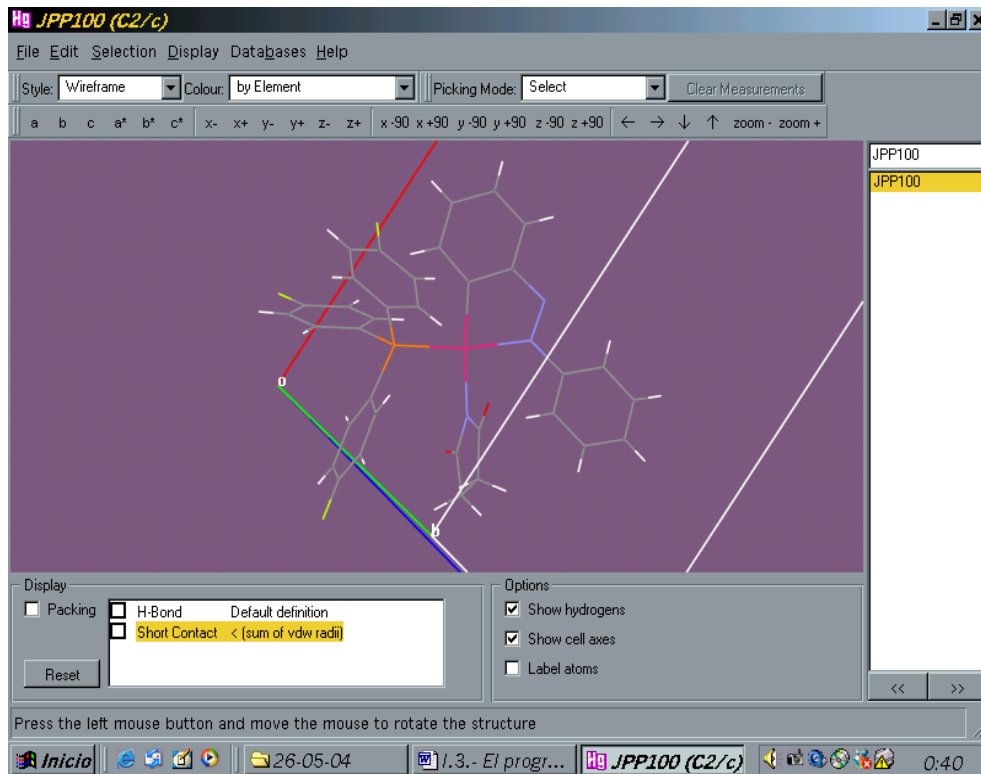
A continuación se muestra la pantalla principal del programa en la Figura 5:



**Figura 5**

Entre las “operaciones” que ofrece destacan las siguientes (Figuras de la 6 a la 9):

- Visualizar estructuras cristalinas cuyos datos están guardados en diferentes formatos (*cif, pdb, mol, etc.*).
- Rotar y trasladar en la pantalla del ordenador estructuras cristalinas en 3D y visualizar sus ejes de celda y planos de Miller.

**Figura 6**

- Modificar la presentación de las estructuras variando el color y estilo de sus átomos y enlaces así como el color de fondo de la pantalla. Asimismo, tiene la capacidad de ocultar los átomos que se desee, de volver a visualizarlos y de etiquetarlos.

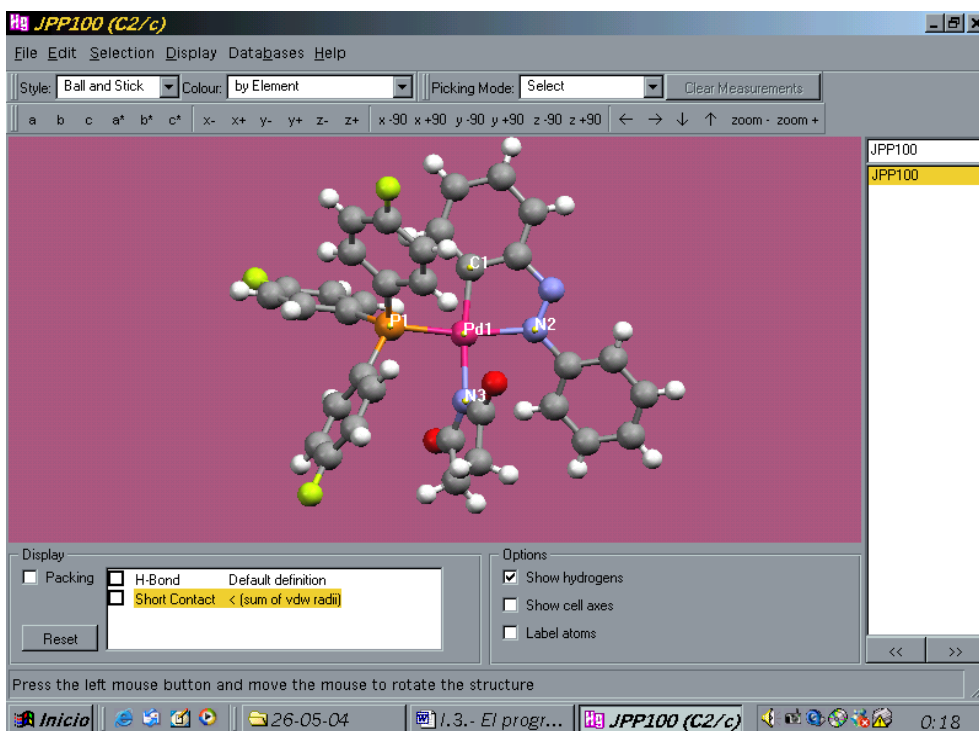


Figura 7

- Medir distancias, ángulos y ángulos de torsión los átomos seleccionados.

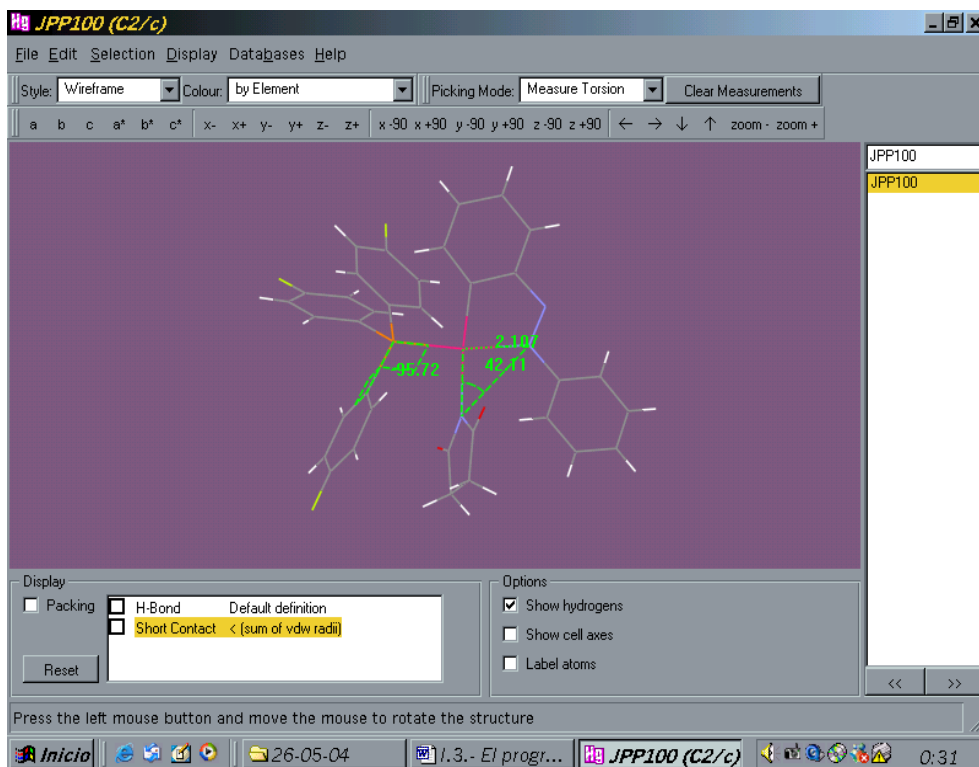
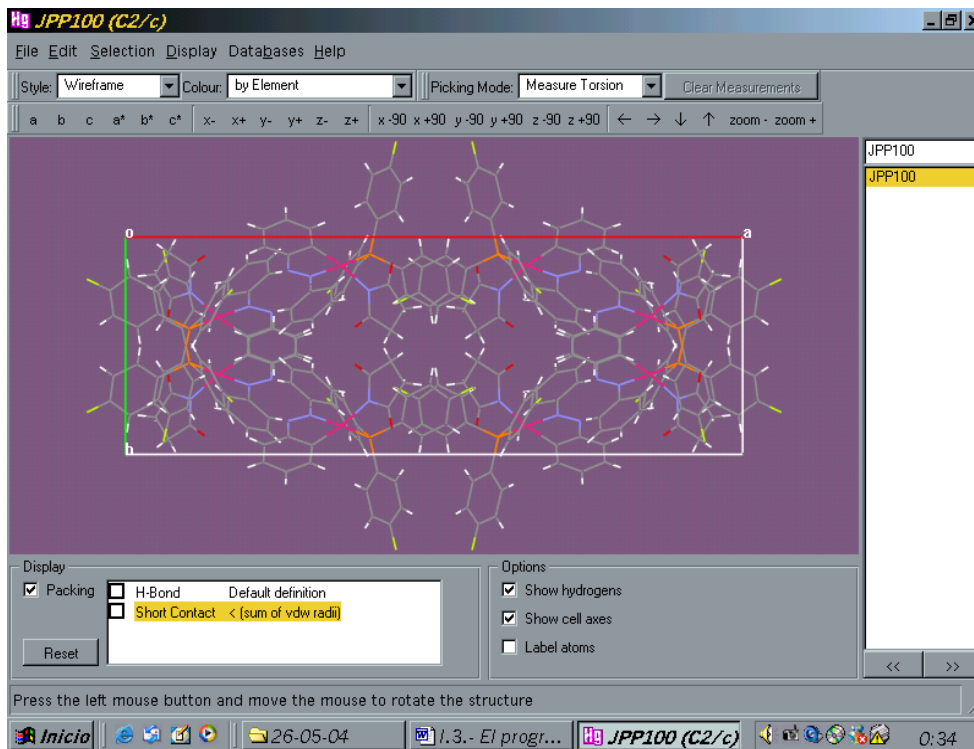


Figura 8



- Guardar las modificaciones realizadas, pudiendo utilizar las imágenes obtenidas en otras aplicaciones.
- Localizar y visualizar, si los hay, enlaces de hidrógeno intra e intermoleculares.
- Variar discrecionalmente el tamaño de la estructura respecto al de la pantalla con la finalidad de hacer crecer y visualizar la red cristalina en la dirección deseada.



**Figura 9**

- Trazar planos entre los átomos señalados. Estos planos se pueden visualizar mejor coloreándolos mediante la extensa gama que ofrece la paleta de colores.

El programa no permite medir con facilidad distancias y ángulos entre planos lo que supone un gran inconveniente a la hora de estudiar el empaquetamiento. En 2002, Bruno *et al.* publicaron un trabajo sobre “nuevo *software* para búsquedas en la Cambridge Structural Database y visualización de estructuras cristalinas” en el que se pone de manifiesto el futuro inmediato de los programas *ConQuest* y *Mercury* y en él no se prevé una mejora importante que facilite la realización de estas medidas.

## II.1.2.- PROGRAMAS ESPECÍFICOS

### II.1.2.1.- Métodos Bayesianos para la clasificación conformacional de anillos de seis miembros

El Área de Química Inorgánica de la UPCT presentó en 2005 dos métodos para la clasificación de anillos de seis miembros basados en un análisis bayesiano [Pérez *et al.*]. Ambos utilizan el mismo modelo probabilístico para la medida de los ángulos de torsión, pero mientras que el primer método usa las formas canónicas del ciclohexano, y dada una secuencia empírica de seis ángulos de torsión, calcula la probabilidad que corresponde a la estructura escogida para cada una de las seis conformaciones canónicas, el segundo método no asume un conocimiento previo de las conformaciones existentes y calcula una clasificación de *clusters* a partir de un conjunto de datos permitiendo detectar nuevas conformaciones.

#### Introducción:

El análisis conformacional de complejos orgánicos [Allen, 2002] y metálicos [Zimmer, 2001] es un campo de búsqueda muy activo, siendo la CSD una poderosa herramienta en esta clase de estudios [Allen, 2004 y Orpen, 1993]. A pesar de la gran cantidad de datos estructurales disponibles existe un completo desconocimiento de los factores que determinan la estructura molecular de un compuesto particular. En química organometálica y de la coordinación el modo por el que un ligando controla las propiedades del complejo depende de una combinación de factores estéricos, electrónicos y conformacionales. El conocimiento detallado de estos efectos permitirá un diseño de complejos con propiedades específicas y predecibles [Meyer, 1989].

En 2001, Zimmer revisó los diferentes métodos estadísticos para el análisis conformacional, siendo el análisis de *clusters* y el de componentes principales ejemplos de tales métodos. En contraste a todos ellos, en los métodos desarrollados por el Departamento de Matemática Aplicada y Estadística de la UPCT, un paso esencial es la utilización de un modelo probabilístico para las secuencias de ángulos de torsión observadas. Se basa fundamentalmente en asumir que dichas secuencias de ángulos de torsión se generan a partir de un número  $k$  de conformaciones “preferidas”. Se pueden elegir dos niveles de generalidad: uno en el que se asume que, *a priori*, las conformaciones “preferidas” las aporta el usuario (por

ejemplo, las seis conformaciones canónicas del ciclohexano, como las descritas por Hendrickson, ya citadas), u otro en el que no hay datos previos acerca de las conformaciones “preferidas”. Asociados a estos dos niveles de generalidad, se propusieron los dos métodos siguientes:

Primer nivel de generalidad: las conformaciones “preferidas” las aporta el usuario: se realiza una clasificación individual de las estructuras observadas. Basándose en los seis valores de los ángulos de torsión de una estructura, es posible, por medio de la regla de Bayes, computar la probabilidad que tiene la estructura de cada una de las conformaciones “preferidas”. Estas probabilidades dan más información que una sola clasificación: su relativo orden de magnitud indica, en particular, la fuerza de la evidencia en los datos a favor de una conformación dada. Asimismo, se pueden detectar similitudes entre conformaciones. A este método se le denominó “Método de Clasificación”.

Segundo nivel de generalidad: se asume que no hay conocimiento previo de las conformaciones “preferidas”: se determinan la inferencia Bayesiana acerca del número de conformaciones, las conformaciones mismas, su frecuencia de existencia así como las desviaciones estándar asociadas a cada conformación. Como resultado se puede obtener una posterior distribución de cada uno de los parámetros de interés. También se pueden clasificar las estructuras en cada una de las conformaciones obtenidas. A este método se le denominó “Método de Análisis *Full Bayesian*”.

Como resumen, remarcar que el Método de Clasificación desarrolla la clasificación individual de estructuras pero requiere *a priori* la especificación de las conformaciones “preferidas”. El “Análisis *Full Bayesian*” se aplica a un conjunto de estructuras pero permite la detección de nuevas conformaciones y no depende de las conformaciones canónicas teóricas.

El modelo:

Los seis ángulos de torsión observados para una estructura dada obtenidos de la CSD se denotan por  $\tau = (\tau_1, \tau_2, \tau_3, \tau_4, \tau_5, \tau_6)$ . El modelo asumido para el mecanismo de generación de datos resulta de una realización de  $\tau$  que se construye en tres pasos:

(1) Elección al azar de una de las  $k$  conformaciones “preferidas”, según las probabilidades  $p_1, p_2, \dots, p_k$ . Estas probabilidades son parámetros desconocidos que corresponden a la frecuencia natural de ocurrencia de cada conformación “preferida”. Se denota por  $C$  el índice de la conformación elegida (así,  $C$  varía de 1 a  $k$ ).

(2) Hacer que  $\mu(C) = (\mu_{C,1}, \mu_{C,2}, \mu_{C,3}, \mu_{C,4}, \mu_{C,5}, \mu_{C,6})$  sea la secuencia de los ángulos de torsión asociados a la conformación  $C$ . Los valores observados de los ángulos de torsión en  $\tau$  deben corresponder a un punto de partida diferente en la estructura con la secuencia canónica  $\mu(C)$ . Para tener en cuenta este hecho, se eligió al azar un punto de partida  $v$  entre 1 y 6, con probabilidades iguales, y se construyó la secuencia

$$\mu(C,v) = (\mu_{C,v}, \mu_{C,((v) \bmod 6+1)}, \mu_{C,(v+1) \bmod 6+1}, \dots, \mu_{C,(v+4) \bmod 6+1})$$

donde para cualquier entero  $j$ ,  $j \bmod 6$  denota:  $j$  módulo 6, p.e, el resto de la división entera de  $j$  por 6. Además, la secuencia de los ángulos de torsión se puede leer en el sentido de las agujas del reloj o en el sentido contrario. La versión de  $\mu(C,v)$  en el sentido de las agujas del reloj se obtiene como

$$\mu(C,v) = (\mu_{C,v}, \mu_{C,(v+4) \bmod 6+1}, \mu_{C,(v+3) \bmod 6+1}, \dots, \mu_{C,(v \bmod 6+1)}).$$

Ahora se introduce la variable  $d$  la cual toma los valores 1 ó  $-1$  de acuerdo a si la dirección de la rotación es a favor o en contra de las agujas del reloj. Las dos expresiones anteriores se pueden resumir como

$$\mu(C,v,d) = (\mu_{C,v}, \mu_{C,(v-1+d \times 1) \bmod 6+1}, \mu_{C,(v-1+d \times 2) \bmod 6+1}, \dots, \mu_{C,(v-1+d \times 5) \bmod 6+1}).$$

También es necesario considerar las coordenadas de inversión de las secuencias de los ángulos de torsión obtenidas por un cambio de signo. Por tanto, se introduce al azar la variable  $\delta$  que toma el valor 1 o  $-1$  con igual probabilidad y

$$\mu(C,v,d,\delta) = \delta \times (\mu_{C,v}, \mu_{C,(v-1+d \times 1) \bmod 6+1}, \mu_{C,(v-1+d \times 2) \bmod 6+1}, \dots, \mu_{C,(v-1+d \times 5) \bmod 6+1}).$$

Como ejemplo, consideramos la conformación con ángulos de torsión  $60.0, -60.0, 60.0, -60.0, 60.0, -60.0$ . Con índice  $C = 1$  tenemos

$$\mu(1,2,-1,1) = (60.0, -60.0, 60.0, -60.0, 60.0, -60.0).$$

(3) Finalmente, se considera que la secuencia observada se obtiene de  $\mu(C,v,d,\delta)$  después de una perturbación añadida  $\varepsilon = (\varepsilon_1, \varepsilon_2, \varepsilon_3, \varepsilon_4, \varepsilon_5, \varepsilon_6)$  como

$$\tau = \mu(C,v,d,\delta) + \varepsilon,$$

donde los componentes de la perturbación  $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \varepsilon_3, \varepsilon_4, \varepsilon_5, \varepsilon_6$  se asume que son variables al azar independientes gaussianas con un valor medio cero y que el parámetro de varianza  $\sigma_c^2$  puede depender de la conformación C.

Como conclusión, de la relación entre  $\boldsymbol{\tau}$ ,  $\boldsymbol{\mu}(C, \nu, \delta)$  y  $\varepsilon$ , en el paso 3 deducimos que la densidad  $(\tau_1, \tau_2, \tau_3, \tau_4, \tau_5, \tau_6) \rightarrow f(\tau_1, \tau_2, \tau_3, \tau_4, \tau_5, \tau_6)$  de la variable al azar  $\boldsymbol{\tau}$  es fácilmente computable: es una mezcla de leyes multivariantes

$$f(\boldsymbol{\tau}) = \sum_{c=1, \dots, k} p_c f(\boldsymbol{\tau}, c),$$

donde  $f(\boldsymbol{\tau}, c)$  son las mismas mezclas de las leyes multivariante gaussianas

$$f(\boldsymbol{\tau}, c) = \sum_{\nu=1, \dots, 6} \sum_{d=1, \dots, 1} \sum_{\delta=1, \dots, 1} f_G(\boldsymbol{\tau}, \boldsymbol{\mu}(c, \nu, d, \delta), \sigma_c^2),$$

$\boldsymbol{\tau} \rightarrow f_G(\boldsymbol{\tau}, \boldsymbol{\mu}(c, \nu, d, \delta), \sigma_c^2)$  denotan la densidad de la ley gaussiana de seis dimensiones con valor  $\boldsymbol{\mu}(c, \nu, d, \delta)$  y matriz covarianza diagonal  $\sigma_c^2 \text{Id}$ .

Cuando se analizan los datos de ángulos de torsión hay que tener en cuenta la simetría de la conformación espacial. En particular, para hacer posible el análisis de componentes principales, por ejemplo, a los datos de los ángulos de torsión, éstos se deben expandir por simetría. En estos nuevos métodos se evita la expansión de los datos incorporando las simetrías en el modelo formulado a través del punto de partida, dirección de la rotación y signo de los ángulos de torsión, como se ha descrito anteriormente.

El Método de Clasificación:

Como ya hemos citado, el Método de Clasificación asume el primer nivel de generalidad para el modelo: las conformaciones “preferidas” son aportadas por el usuario. En nuestro caso serán las seis conformaciones canónicas del ciclohexano: *chair* ( $D_{3d}$ ), *boat* ( $C_{2v}$ ), *twist-boat* ( $D_2$ ), *envelope* ( $C_s$ ), *half-chair* ( $C_2$ ) y *screw-boat* ( $C_2$ ), cuyos datos de ángulos de torsión se recogen en el capítulo siguiente.

Utilizando la regla de Bayes se puede computar dada una secuencia observada  $(\tau_1, \tau_2, \tau_3, \tau_4, \tau_5, \tau_6)$ , la probabilidad que se genera a partir de la conformación C:

$$P(C=c | \boldsymbol{\tau} = (\tau_1, \tau_2, \tau_3, \tau_4, \tau_5, \tau_6)) = p_c f(\boldsymbol{\tau}, c) / (\sum_{c'=1, \dots, 6} p_{c'} f(\boldsymbol{\tau}, c')).$$

La computación de estas probabilidades requiere la especificación de una distribución previa para  $(p_1, p_2, p_3, p_4, p_5, p_6)$  y para  $\sigma_c$ , la desviación estándar de las perturbaciones  $\varepsilon$ . En cuanto a las proporciones, se hace la elección  $p_c = 1/6$ , para  $c = 1, \dots, 6$ , lo cual indica que, *a priori*, no se favorece una conformación canónica particular. Para  $\sigma_c$ , si se elige  $\sigma_c = 6$ , a partir de la conocida propiedad de la ley de Gauss, el 95% de los valores tomados por las perturbaciones permanecerán entre  $-20^\circ$  y  $20^\circ$ , lo cual parece un rango razonable de valores.

Se recomienda repetir el análisis para diferentes valores de  $\sigma_c$  con la finalidad de chequear que los resultados de la clasificación no son demasiado sensibles a los cambios según los valores de  $\sigma_c$ .

A continuación, como ejemplo, aplicamos el Método de Clasificación al compuesto de *refcode* LIMXOU, del cual se obtiene para  $\sigma = 12^\circ$ , *chair*, probabilidad 1.0000 para el segundo de los dos anillos de seis miembros. Al aumentar el valor de  $\sigma$  disminuirá la probabilidad de la conformación *chair*, apareciendo nuevas conformaciones con probabilidad no nula.

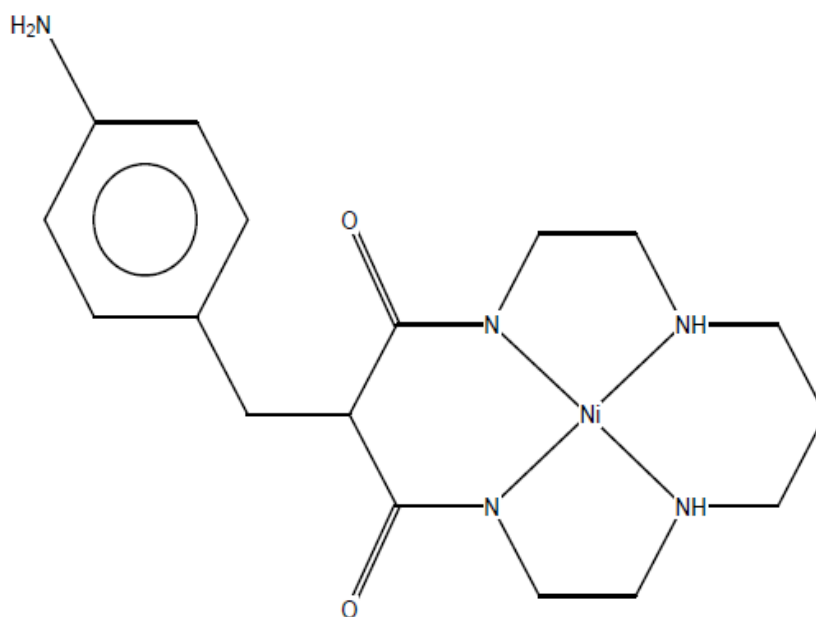
El otro método queda fuera de nuestro alcance ya que su uso requiere un excesivo tiempo de cálculo.

## II.2.- SELECCIÓN DE LAS ESTRUCTURAS

El programa *ConQuest* permite obtener los datos estructurales de cada uno de los compuestos seleccionados, presentándolos de la forma que se recoge en la Figura 10 para el compuesto de *refcode* LIMXOU.

### LIMXOU

<b>Reference:</b>	J.K.Moran, M.M.Olmstead, C.F.Meares (1995) <i>Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.</i> ,51,621					
<b>Formula:</b>	C <sub>17</sub> H <sub>25</sub> N <sub>5</sub> Ni <sub>1</sub> O <sub>2</sub>					
<b>Compound Name:</b>	(6-(4-Aminobenzyl)-1,4,8,11-tetra-azacyclotetradecane-5,7-dione)-nickel(ii)					
<b>Space Group:</b>	Pmn21	<b>Cell:</b>	<b>a</b>	<b>b</b>	<b>c</b>	
<b>Space Group No.:</b>	31	(Å, °)	α	β	γ	
<b>R-Factor (%):</b>	2.91	<b>Temperature(K):</b>	130	<b>Density(g/cm<sup>3</sup>):</b>	1.420	



**Figura 10.-** Presentación de datos para la estructura de *refcode* AFEBOC.

Los datos estructurales consisten en:

- *Refcode*
- Fórmula empírica
- Nombre del compuesto

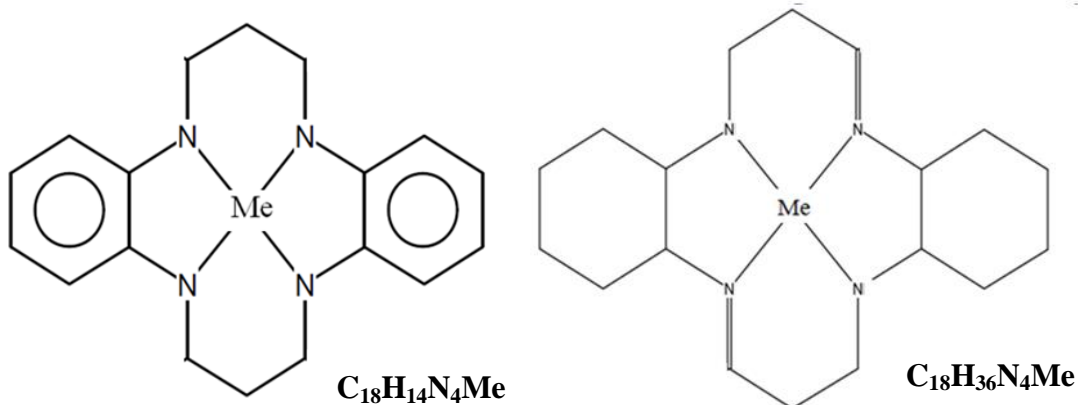
- Sistema cristalino
- Parámetros de celda
- *R*-factor (%)
- Temperatura
- Densidad.

### II.2.1.- ESTUDIO DE LA BÚSQUEDA

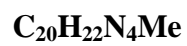
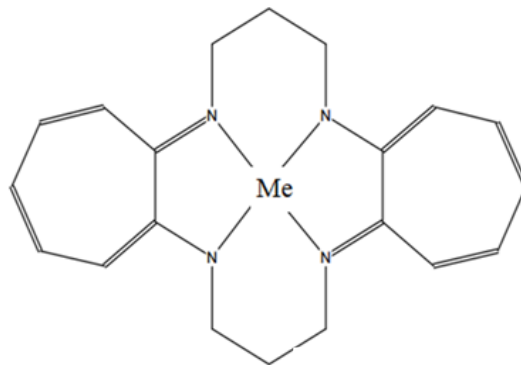
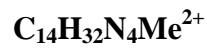
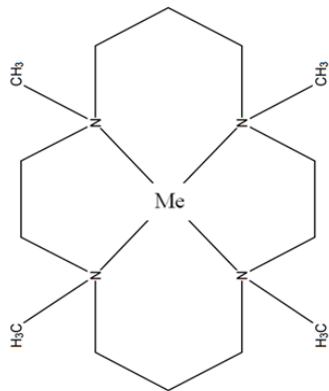
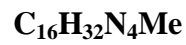
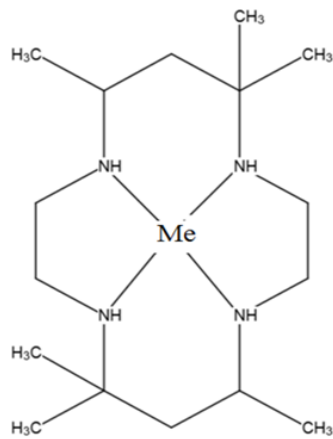
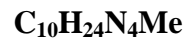
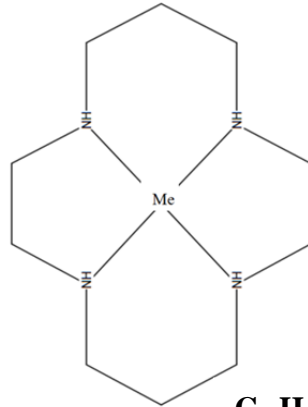
La búsqueda del macrociclo 1,4,8,11-tetraazaciclotetradecano complejoado con los metales de la primera serie de transición ha dado los siguientes resultados:

- 0 compuestos de escandio
- 25 compuestos de titanio
- 21 compuestos de vanadio
- 121 compuestos de cromo
- 81 compuestos de manganeso
- 126 compuestos de hierro
- 306 compuestos de cobalto
- 754 compuestos de níquel
- 564 compuestos de cobre
- 107 compuestos de zinc.

Las estructuras más abundantes del macrociclo con metal son:







### II.3.-REFERENCIAS

Allen, F.H., & Motherwell, W.D.S., *Acta Cryst.*, **B58**, (2002), 407- 422.

Allen, F.H., & Taylor, R., *Chem. Soc. Rev.*, **33**, (2004), 463- 475.

Bruno I.J., Cole J.C., Edgington P.R., Kessler M., Macrae C.F., McCabe P.Pearson J., & Taylor R. *Acta Cryst.*, **B58**, (2002), 389.

Hendrickson J. B., *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, (1967), 7047.

Meyer, T.J., *Acc. Chem. Res.*, **22**, (1989), 163.

Orpen, A. G., *Chem. Soc. Rev.*, **pp**, (1993), 191-197.

Pérez, J., Nolsoe, K., Kessler, M., García, L., Pérez, E. & Serrano, J.L. *Acta Cryst.*, **B61**, (2005), 585-594.

Zimmer, M., *Coord. Chem. Rev.*, **212**, (2001), 133-163.

# CAPÍTULO III

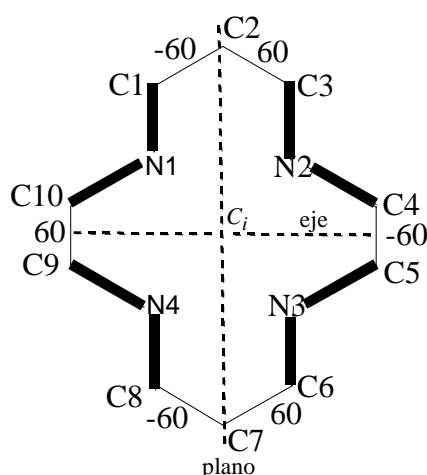


### III.- EL MACROCICLO 1,4,8,11-TETRAAZACICLOTETRADECANO COMPLEJADO CON METALES DE LA PRIMERA SERIE DE TRANSICIÓN.

#### III.1.- ANTECEDENTES

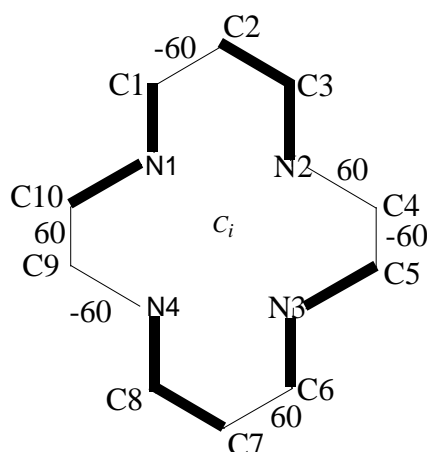
Dada su hipotética flexibilidad, el macrociclo 1,4,8,11-tetraazaciclotetradecano puede adoptar, en principio, diferentes conformaciones :

- una conformación que presenta los ángulos de torsión de una conformación *chair* del ciclohexano (60, -60, 60, -60, 60, -60), intercalados con los valores propios de la planaridad (0 o 180) alrededor de los 4 átomos de nitrógeno:



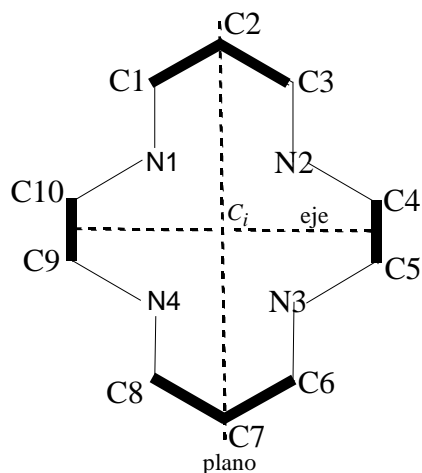
Los elementos de simetría para esta conformación del macrociclo son un centro de inversión, un eje y un plano.

- una conformación, similar a la anterior, pero con la planaridad alternada entre átomos de nitrógeno y átomos de carbono:

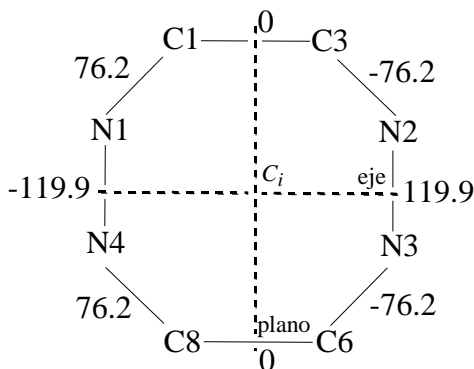


Esta conformación solo presenta un centro de inversión.

- otra conformación, “complementaria” de las anteriores en lo referente a la planaridad, sería la representada en el esquema siguiente:

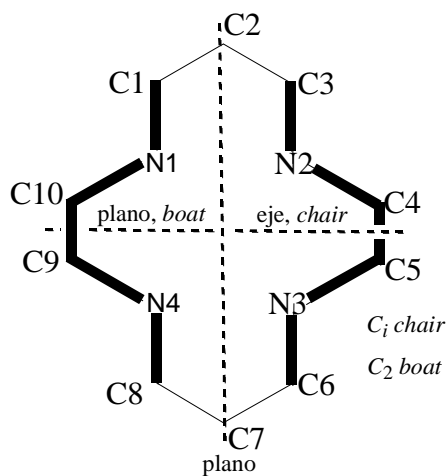


En ella hay un anillo de ocho miembros, formado por enlaces ficticios entre átomos del macrociclo (con ángulos de torsión impropios), correspondiente a una conformación que podría ser la *chair* del ciclooctano (0, -76.2, 119.9, -76.2, 0, 76.2, -119.9, 76.2):



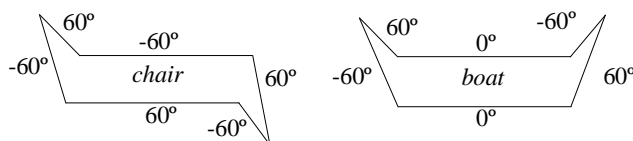
Al igual que la primera presenta un centro de inversión, un eje y un plano.

- una última conformación con la planaridad que se muestra en el esquema:



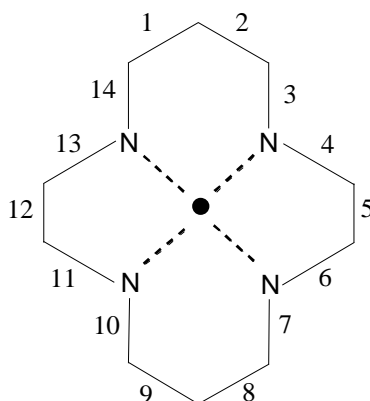
Los átomos de carbono C1, C2, C3 y C6, C7, C8, situados a ambos lados de la planaridad del macrociclo, forman un anillo de 6 miembros con ángulos de torsión impropios, pudiendo dar lugar a la conformación *chair* (60°, -60°, 60°, -60°, 60°, -60°) o a la *boat* (60°, -60°, 0°, 60°, -60°, 0°).

En ambos casos se trata de una estructura “larga” ya que entre los dos grupos de 3 átomos de carbono el resto de la estructura es plano:



A lo largo del estudio que vamos a realizar, a buen seguro aparecerán otras conformaciones en las que los valores de los ángulos de torsión serán muy diferentes a los de estas conformaciones tan singulares.

Además de la medida de los 14 valores de sus ángulos de torsión, también llevaremos a cabo la medida de los dos anillos de 6 miembros que surgen bien por el cálculo de un centroide que representa a los 4 átomos de nitrógeno o bien por la posición del átomo de metal en el centro del anillo macrocíclico. Para facilitar la lectura de los datos numeraremos los 14 ángulos de torsión según el esquema de la figura:



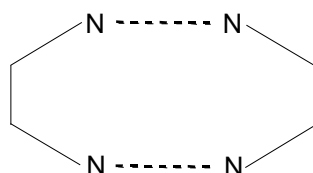
Aquí surge un problema: como el centroide es el lugar geométrico de los cuatro átomos de nitrógeno, su medida puede ser engañosa a la hora de medir la planaridad ya que en el caso de que los átomos no formen un plano su valor puede ser compensado por las posiciones de los átomos que están por encima del plano formado con las de los que están por debajo.

Una forma sencilla de solventar esta situación para calcular la planaridad es medir la distancia de cada átomo respecto al plano formado por los otros tres. Cuando los valores sean bajos estaremos cerca de la planaridad la cual sólo se da cuando todos los valores de esas distancias son cero.

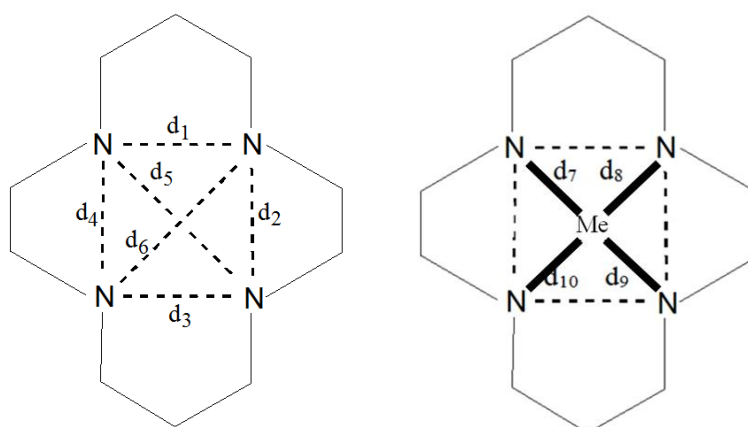
Esta situación no ocurre en el caso del metal cuya posición en el macrociclo complejado viene fijada por las distancias metal-N y son, lógicamente, consecuencia de los enlaces químicos

producidos al formarse el complejo. No obstante, el plano determinado por la posición de los cuatro átomos de nitrógeno adolece del mismo problema que se plantea con el centroide por lo que conviene medir también las cuatro distancias metal-plano de 3 nitrógenos (en cada caso queda excluido un átomo de nitrógeno).

También puede ser de utilidad la medida de los ángulos de torsión del anillo de 8 miembros que se forma en torno a los 4 átomos de nitrógeno:



El tamaño del hueco del macrociclo vendrá dado por la medida de las 6 distancias entre los 4 átomos de nitrógeno, distancias N-N. Además, para las estructuras complejadas se medirán las distancias metal-N:



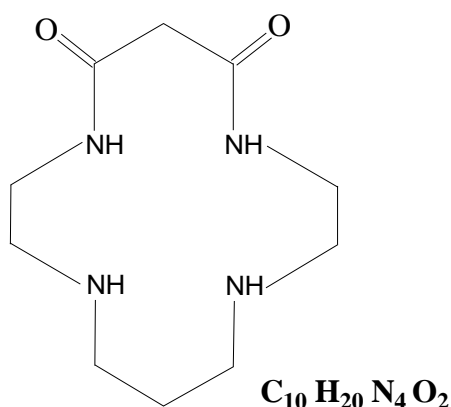
En los macrociclos complejados en los que los cuatro átomos de nitrógeno forman un plano la distancia metal-plano nos dará una información química muy importante. Además, en ese caso, es posible hallar el área del romboide formado que se calcula multiplicando las diagonales.



### III.2.- ESTUDIO DEL MACROCICLO 1,4,8,11-TETRAAZACICLOTETRADECANO COMPLEJADO CON METALES DE LA PRIMERA SERIE DE TRANSICIÓN.

En el Proyecto Fin de Carrera realizado por Miriam Zamora Izquierdo en junio de 2016 se abordaba el estudio de las 759 estructuras macrocíclicas que no estaban complejadas.

El *modus operandi* utilizado para estudiar tan elevado número de datos se estableció mediante un “tutorial” en el que se aplicaban todas las técnicas de medida disponibles a un macrociclo que cumplía todas las exigencias pero reducido número de muestras:



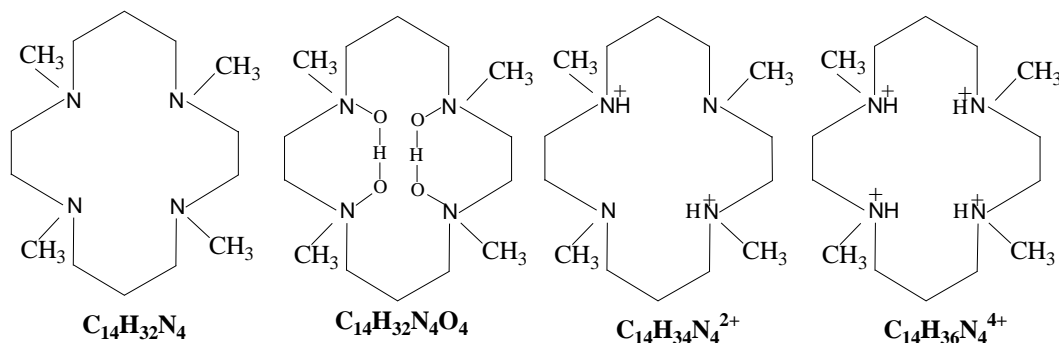
Así en el macrociclo 1,4,8,11-tetraaza-5,7-ciclotetradecano se midieron:

- distancias N-N ( $d_1$ - $d_6$ )
- ángulos de torsión de los dos anillos de seis miembros formados con el centroide
- ángulos de torsión de todos los átomos del macrociclo
- tamaño del hueco del macrociclo
- solapamiento de estructuras y medidas de *rms*.

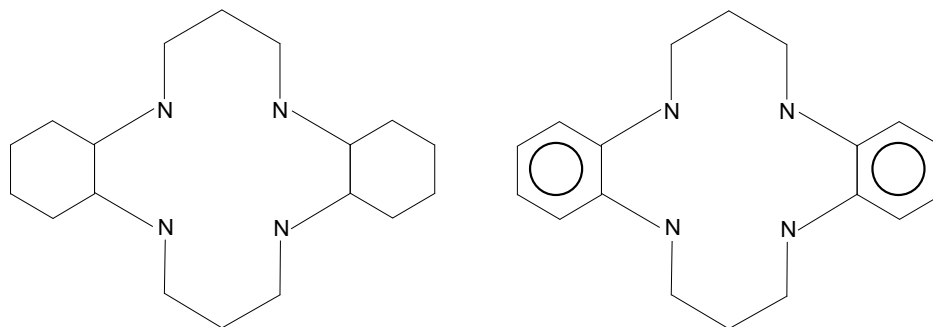
El estudio conjunto permitió establecer que la medida de la planaridad (ángulos de torsión próximos a  $0^\circ$  y  $180^\circ$ ) era una buena y sencilla herramienta para conseguir los objetivos buscados.

Con esta premisa, se inició el estudio de los sistemas más sencillos:

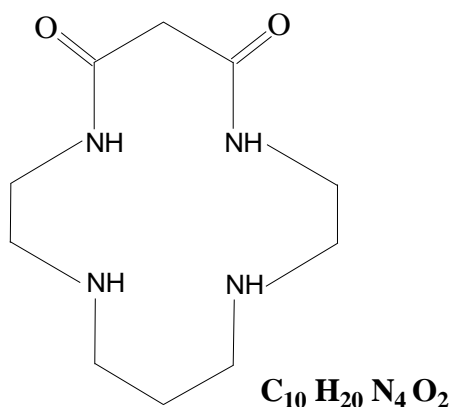
- Macrociclo  $C_{10}H_{24}N_4$  y sus cationes  $C_{10}H_{26}N_4^{2+}$  y  $C_{10}H_{28}^{4+}$ .
- Macrociclo con sustituyentes en átomos de nitrógeno:



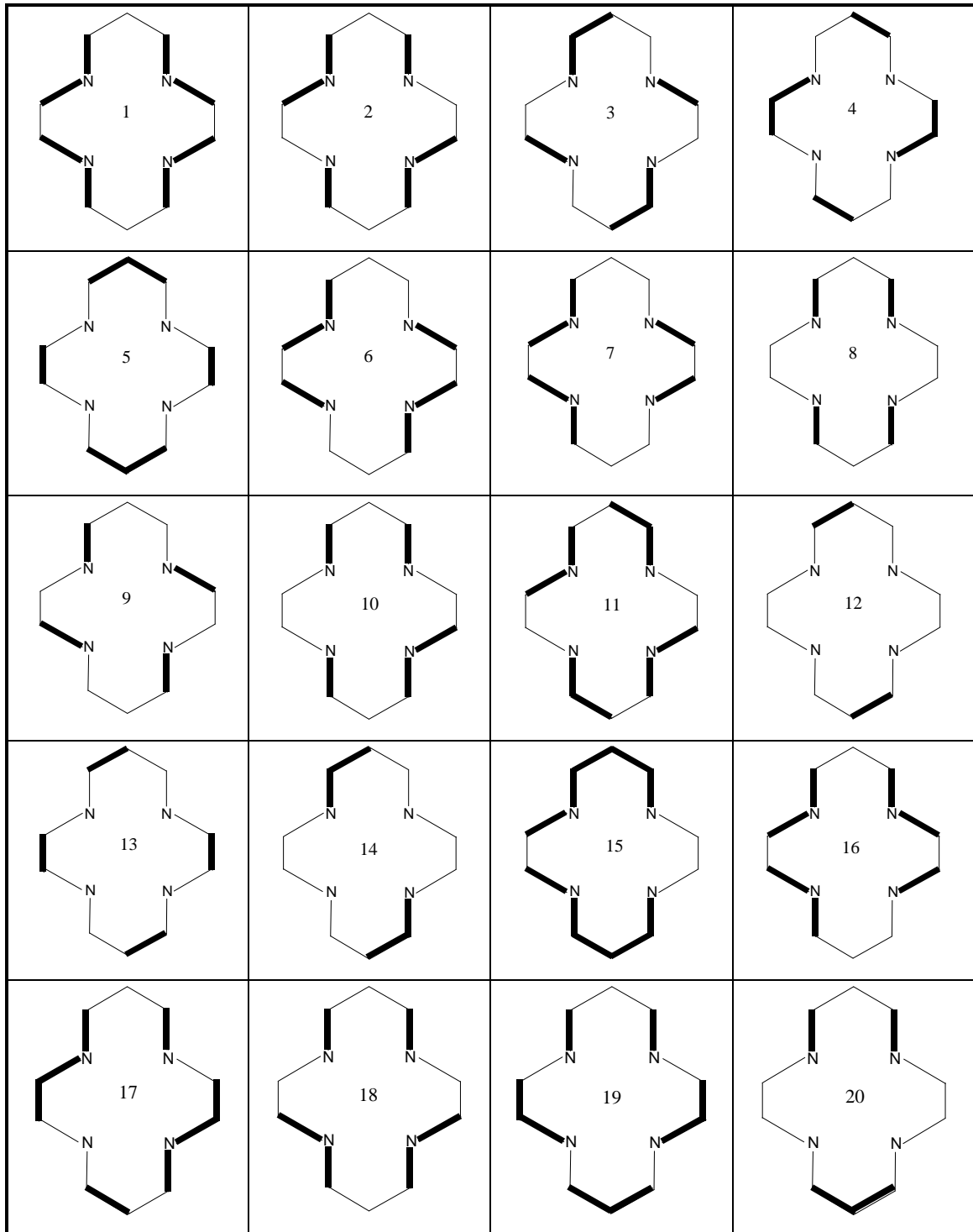
- Macrociclo con ciclohexano o con benceno adosado



- Macrociclo estudiado en el tutorial



De esta forma, utilizando la herramienta de la planaridad se encontraron 20 conformaciones diferentes para cada macrociclo. Algunas de ellas coincidían con las predichas teóricamente.

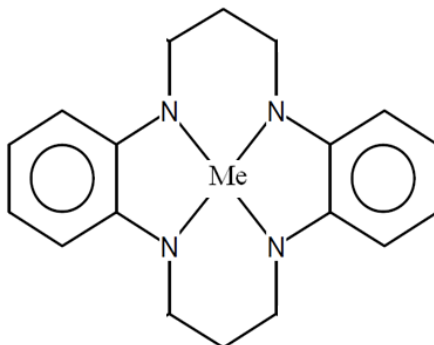


# CAPÍTULO IV



#### IV.1.- ESTUDIO DE COMPLEJOS DEL MACROCICLO CON ANILLOS BENCENICOS ADOSADOS

El esquema del complejo formado es:



La fórmula general es  $C_{18}H_{14}N_4Me$ , donde Me es cualesquiera de los metales objeto de estudio. Hay muchos complejos con sustituyentes en los átomos de carbono y, además, compuestos penta- y hexacoordinados, lo que da lugar a fórmulas mucho más complicadas.

El número de compuestos y su distribución según el grado de coordinación es:

	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
Tetra-	-	-	-	-	-	3	3	40	5	1
Penta-	-	9	11	5	6	14	3	-	2	6
Hexa-	-	7	-	1	2	4	3	3	-	-

## IV.1.1.- Estudio de los complejos tetraordinados

	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
Tetra-	-	-	-	-	-	3	3	40	5	1

Las distancia medias N-N, la fórmula de los compuestos (sin solvato, si lo hay) y sus elementos de simetría para los diferentes metales son:

<i>Hierro</i>								
<i>Refcode</i>	Distancias (Å)						Fórmula	Simetría
	$d_1$	$d_2$	$d_3$	$d_4$	$d_5$	$d_6$		
HTMZFE	2.833	2.586	2.845	2.533	3.827	3.830	<b>C<sub>22</sub>H<sub>22</sub>N<sub>4</sub>Fe</b>	-
FEKLEM	2.810	2.543	2.843	2.557	3.789	3.818	<b>C<sub>22</sub>H<sub>22</sub>N<sub>4</sub>Fe<sup>-</sup> Na<sup>+</sup></b>	-
FOQBES	2.834	2.555	2.823	2.535	3.802	3.808	<b>C<sub>34</sub>H<sub>46</sub>N<sub>4</sub>O<sub>3</sub>NaFe</b>	-
<i>Valor medio</i>	<b>2.826</b>	<b>2.561</b>	<b>2.834</b>	<b>2.542</b>	<b>3.806</b>	<b>3.819</b>		

Las distancias N-N para los complejos de hierro son muy parecidas.

<i>Cobalto</i>								
<i>Refcode</i>	Distancias (Å)						Fórmula	Simetría
	$d_1$	$d_2$	$d_3$	$d_4$	$d_5$	$d_6$		
ZZZAOG01	2.695	2.547	2.786	2.551	3.730	3.754	<b>C<sub>18</sub>H<sub>14</sub>N<sub>4</sub>Co</b>	-
JUHTIP	2.777	2.543	2.777	2.543	3.747	3.777	<b>C<sub>22</sub>H<sub>22</sub>N<sub>4</sub>Co</b>	$C_2$
LAPYAC	2.731	2.546	2.728	2.538	3.727	3.732	<b>C<sub>30</sub>H<sub>22</sub>N<sub>4</sub>Co</b>	-
<i>Valor medio</i>	<b>2.734</b>	<b>2.545</b>	<b>2.764</b>	<b>2.544</b>	<b>3.735</b>	<b>3.754</b>		

Las distancias N-N para los complejos de cobalto son muy parecidas.

En la tabla siguiente se recogen 36 complejos tetraordinados de níquel neutros y 4 catiónicos ordenados de menor a mayor número de átomos de carbono:

Níquel								
Refcode	Distancias (Å)						Fórmula	Sim.
	$d_1$	$d_2$	$d_3$	$d_4$	$d_5$	$d_6$		
BTZANJ	2.751	2.530	2.751	2.530	3.735	3.741	C <sub>18</sub> H <sub>14</sub> N <sub>4</sub> Ni	C <sub>i</sub>
IBOLOB	2.769	2.509	2.769	2.509	3.715	3.718	C <sub>20</sub> H <sub>18</sub> N <sub>4</sub> Ni	-
UKARAA	2.771	2.531	2.762	2.525	3.742	3.753	C <sub>22</sub> H <sub>18</sub> N <sub>4</sub> Cl <sub>4</sub> Ni	-
UKAREE	2.747	2.537	2.747	2.537	3.737	3.741	C <sub>22</sub> H <sub>18</sub> N <sub>4</sub> Cl <sub>4</sub> Ni	C <sub>i</sub>
BAQRIU	2.774	2.523	2.753	2.526	3.741	3.744	C <sub>22</sub> H <sub>22</sub> N <sub>4</sub> Ni	-
BOSVOU	2.743	2.521	2.759	2.524	3.728	3.736	C <sub>22</sub> H <sub>22</sub> N <sub>4</sub> Ni	-
BAQQOZ	2.771	2.521	2.747	2.516	3.734	3.737	C <sub>22</sub> H <sub>22</sub> N <sub>4</sub> Ni	-
BAQRAM	2.747	2.520	2.747	2.545	3.736	3.736	C <sub>22</sub> H <sub>22</sub> N <sub>4</sub> Ni	-
MEFMEP	2.737	2.588	2.757	2.538	3.729	3.739	C <sub>22</sub> H <sub>22</sub> N <sub>4</sub> Ni	-
PIQHIG	2.754	2.510	2.754	2.510	3.728	3.728	C <sub>22</sub> H <sub>22</sub> N <sub>4</sub> Ni	plano
PIQHOM	2.768	2.552	2.734	2.510	3.729	3.747	C <sub>22</sub> H <sub>22</sub> N <sub>4</sub> Ni	-
PIQHUS	2.743	2.524	2.732	2.524	3.724	3.724	C <sub>22</sub> H <sub>22</sub> N <sub>4</sub> Ni	plano
UDUKUZ	2.773	2.541	2.751	2.525	3.745	3.750	C <sub>22</sub> H <sub>22</sub> N <sub>4</sub> Ni	-
UDULAG	2.760	2.523	2.753	2.547	3.741	3.749	C <sub>22</sub> H <sub>22</sub> N <sub>4</sub> Ni	-
VAMHAS	2.694	2.531	2.762	2.531	3.684	3.757	C <sub>23</sub> H <sub>21</sub> N <sub>5</sub> Ni	-
JONJEB	2.726	2.531	2.742	2.531	3.719	3.732	C <sub>24</sub> H <sub>22</sub> N <sub>6</sub> Ni	-
VAPPAD	2.740	2.532	2.740	2.532	3.720	3.742	C <sub>24</sub> H <sub>26</sub> N <sub>4</sub> Ni	C <sub>i</sub>
JONJIF	2.702	2.529	2.702	2.529	3.688	3.713	C <sub>26</sub> H <sub>22</sub> N <sub>8</sub> Ni	C <sub>i</sub>
HIVKAY	2.756	2.535	2.750	2.534	3.740	3.743	C <sub>26</sub> H <sub>30</sub> N <sub>4</sub> Ni	-
HIVKEC	2.727	2.528	2.727	2.528	3.711	3.726	C <sub>26</sub> H <sub>30</sub> N <sub>4</sub> Ni	C <sub>2</sub>
HAZQAA	2.728	2.513	2.749	2.533	3.711	3.736	C <sub>26</sub> H <sub>30</sub> N <sub>4</sub> Ni	-
BACZAH	2.723	2.607	2.663	2.407	3.676	3.678	C <sub>30</sub> H <sub>26</sub> N <sub>4</sub> O <sub>4</sub> Ni	-
CAJFID	2.750	2.540	2.742	2.510	3.730	3.730	C <sub>32</sub> H <sub>26</sub> N <sub>4</sub> Ni	-
CAJFOJ	2.739	2.533	2.755	2.507	3.701	3.754	C <sub>32</sub> H <sub>26</sub> N <sub>4</sub> Ni	-
HOKXOU	2.691	2.494	2.684	2.461	3.652	3.659	C <sub>32</sub> H <sub>26</sub> N <sub>4</sub> Ni	-
MERGUL	2.717	2.526	2.706	2.537	3.706	3.714	C <sub>32</sub> H <sub>26</sub> N <sub>4</sub> O <sub>7</sub> Ni	-
BOHKEP	2.698	2.538	2.777	2.533	3.730	3.732	C <sub>33</sub> H <sub>30</sub> N <sub>4</sub> OFeNi	-
MERGOF	2.709	2.527	2.729	2.532	3.702	3.724	C <sub>36</sub> H <sub>44</sub> N <sub>4</sub> O <sub>9</sub> Ni	-
MOCFOA	2.733	2.539	2.757	2.533	3.735	3.739	C <sub>38</sub> H <sub>50</sub> N <sub>4</sub> O <sub>10</sub> Ni	-
NEQZUF	2.726	2.540	2.724	2.530	3.710	3.733	C <sub>38</sub> H <sub>34</sub> N <sub>4</sub> O <sub>4</sub> Ni	-
MOCFIU	2.754	2.543	2.745	2.530	3.737	3.743	C <sub>38</sub> H <sub>50</sub> N <sub>4</sub> O <sub>10</sub> Ni	-
ARAQUF	2.693	2.506	2.724	2.483	3.654	3.720	C <sub>40</sub> H <sub>38</sub> N <sub>4</sub> O <sub>4</sub> Ni	-
XOFFEE	2.739	2.521	2.758	2.516	3.726	3.729	C <sub>46</sub> H <sub>38</sub> N <sub>4</sub> Ni	-
XOFFAA	2.746	2.554	2.755	2.532	3.733	3.757	C <sub>46</sub> H <sub>38</sub> N <sub>4</sub> Ni	-
IBONUJ	2.710	2.471	2.734	2.519	3.630	3.753	C <sub>52</sub> H <sub>48</sub> N <sub>6</sub> O <sub>2</sub> Ni	-
IBOPAR	2.684	2.532	2.708	2.525	3.687	3.700	C <sub>52</sub> H <sub>44</sub> N <sub>6</sub> O <sub>2</sub> Ni	-
BOFGAE	2.709	2.571	2.765	2.585	3.758	3.762	C <sub>19</sub> H <sub>21</sub> N <sub>4</sub> Ni <sup>+</sup> ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	-
FEKQUI	2.721	2.584	2.730	2.592	3.753	3.763	C <sub>20</sub> H <sub>23</sub> N <sub>4</sub> Ni <sup>+</sup> Cl <sup>-</sup>	-
TECLAO	2.727	2.516	2.727	2.516	3.708	3.712	C <sub>22</sub> H <sub>24</sub> N <sub>4</sub> Ni <sup>2+</sup> 2 AlCl <sub>4</sub> <sup>-</sup>	C <sub>2</sub>
JOXWUO	2.743	2.516	2.752	2.518	3.724	3.726	C <sub>23</sub> H <sub>18</sub> N <sub>5</sub> Ni <sup>+</sup> ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	-
Valor medio	<b>2.735</b>	<b>2.533</b>	<b>2.739</b>	<b>2.524</b>	<b>3.717</b>	<b>3.733</b>		



Las distancias para los compuestos neutros de fórmulas tan diferentes son bastante similares lo que nos permite sugerir que la química tiene poca influencia en los valores medios de las distancias N-N para los complejos de níquel del macrociclo con benceno adosado para unas estructuras que son completamente planas (*refcode* en negrita) o casi planas.

Las distancias medias en los 4 compuestos catiónicos son similares a las de los compuestos neutros y aunque el número de muestras es bajo también podemos sugerir que la química no influye en este tipo de compuestos con benceno adosado sean neutros o con carga.

<i>Cobre</i>								
<i>Refcode</i>	Distancias (Å)						Fórmula	Simetría
	<i>d</i> <sub>1</sub>	<i>d</i> <sub>2</sub>	<i>d</i> <sub>3</sub>	<i>d</i> <sub>4</sub>	<i>d</i> <sub>5</sub>	<i>d</i> <sub>6</sub>		
JOSTUG	2.868	2.592	2.859	2.602	3.850	3.881	<b>C<sub>22</sub>H<sub>22</sub>N<sub>4</sub>Cu</b>	-
YAXQIY	2.751	2.548	2.751	2.550	3.750	3.750	<b>C<sub>22</sub>H<sub>22</sub>N<sub>4</sub>Cu</b>	-
BAQQUF	2.831	2.594	2.837	2.611	3.847	3.848	<b>C<sub>22</sub>H<sub>22</sub>N<sub>4</sub>Cu</b>	-
BAQRUG	2.867	2.587	2.821	2.570	3.833	3.844	<b>C<sub>22</sub>H<sub>22</sub>N<sub>4</sub>Cu</b>	-
ZOVQEG	2.826	2.592	2.881	2.559	3.840	3.848	<b>C<sub>32</sub>H<sub>26</sub>N<sub>4</sub>Cu</b>	-
<i>Valor medio</i>	<b>2.829</b>	<b>2.583</b>	<b>2.830</b>	<b>2.578</b>	<b>3.824</b>	<b>3.834</b>		

<i>Zinc</i>								
<i>Refcode</i>	Distancias (Å)						Fórmula	Simetría
	<i>d</i> <sub>1</sub>	<i>d</i> <sub>2</sub>	<i>d</i> <sub>3</sub>	<i>d</i> <sub>4</sub>	<i>d</i> <sub>5</sub>	<i>d</i> <sub>6</sub>		
BAQROA	<b>2.958</b>	<b>2.642</b>	<b>2.964</b>	<b>2.651</b>	<b>3.963</b>	<b>3.980</b>	<b>C<sub>22</sub>H<sub>22</sub>N<sub>4</sub>Zn</b>	-

Como resumen los valores medio de las distancias N-N para los diferentes metales son:

Numero	<i>Metal</i>	Distancias (Å)					
		<i>d</i> <sub>1</sub>	<i>d</i> <sub>2</sub>	<i>d</i> <sub>3</sub>	<i>d</i> <sub>4</sub>	<i>d</i> <sub>5</sub>	<i>d</i> <sub>6</sub>
3	<i>Hierro</i>	2.826	2.561	2.834	2.542	3.806	3.819
3	<i>Cobalto</i>	2.734	2.545	2.764	2.544	3.735	3.754
40	<i>Níquel</i>	2.735	2.533	2.739	2.524	3.717	3.733
5	<i>Cobalto</i>	2.829	2.583	2.830	2.578	3.824	3.834
1	<i>Zinc</i>	2.958	2.642	2.964	2.651	3.963	3.980

Con pequeños cambios, el orden de mayor a menor valor de las **distancias N-N para compuestos tetracoordinados con benceno adosado** es:



En todos los compuestos anteriores los 4 átomos de nitrógeno están en el mismo plano. En las tablas siguientes se recogen, para los diferentes metales, las 4 distancias metal-nitrógeno y la distancia metal-plano átomos N:

<i>Hierro</i>					
<i>Refcode</i>	<i>Distancias (Å)</i>				
	<i>d<sub>7</sub></i>	<i>d<sub>8</sub></i>	<i>d<sub>9</sub></i>	<i>d<sub>10</sub></i>	<i>Metal-plano N</i>
HTMZFE	1.916	1.916	1.917	1.922	0.114
FEKLEM	1.889	1.895	1.904	1.926	0.086
FOQBES	1.895	1.898	1.912	1.914	0.000
<i>Valor Medio</i>	<b>1.900</b>	<b>1.903</b>	<b>1.911</b>	<b>1.921</b>	<b>0.067</b>

<i>Cobalto</i>					
<i>Refcode</i>	<i>Distancias (Å)</i>				
	<i>d<sub>7</sub></i>	<i>d<sub>8</sub></i>	<i>d<sub>9</sub></i>	<i>d<sub>10</sub></i>	<i>Metal-plano N</i>
LAPYAC	1.861	1.864	1.866	1.868	0.003
ZZZAOG01	1.836	1.885	1.896	1.869	0.014
JUHTIP	1.827	1.889	1.877	1.889	0.062
<i>Valor Medio</i>	<b>1.858</b>	<b>1.879</b>	<b>1.880</b>	<b>1.875</b>	<b>0.026</b>

<i>Níquel</i>					
<i>Refcode</i>	<i>Distancias (Å)</i>				
	<i>d<sub>7</sub></i>	<i>d<sub>8</sub></i>	<i>d<sub>9</sub></i>	<i>d<sub>10</sub></i>	<i>Metal-plano N</i>
BTZANJ	1.868	1.871	1.868	1.871	0.000
IBOLOB	1.851	1.851	1.864	1.867	0.010
UKARAA	1.867	1.881	1.876	1.875	0.058
UKAREE	1.868	1.871	1.868	1.871	0.006
BAQRIU	1.871	1.873	1.874	1.875	0.021
BOSVOU	1.859	1.868	1.870	1.868	0.020
BAQQOZ	1.860	1.868	1.875	1.869	0.015
BAQRAM	1.865	1.872	1.872	1.865	0.031

MEFMEP	1.862	1.863	1.873	1.877	0.015
PIQHIG	1.854	1.874	1.874	1.854	0.020
PIQHOM	1.864	1.866	1.866	1.881	0.031
PIQHUS	1.862	1.862	1.862	1.862	0.021
UDUKUZ	1.870	1.867	1.875	1.863	0.026
UDULAG	1.869	1.873	1.872	1.876	0.029
VAMHAS	1.833	1.872	1.851	1.886	0.003
JONJEB	1.859	1.858	1.861	1.865	0.076
VAPPAD	1.860	1.871	1.860	1.871	0.000
JONJIF	1.844	1.857	1.844	1.857	0.004
HIVKAY	1.870	1.872	1.871	1.872	0.042
HIVKEC	1.855	1.863	1.855	1.863	0.008
HAZQAA	1.855	1.862	1.856	1.874	0.003
BACZAH	1.813	1.886	1.864	1.793	0.019
CAJFID	1.864	1.868	1.867	1.862	0.015
CAJFOJ	1.851	1.861	1.864	1.859	0.020
HOKXOU	1.819	1.812	1.833	1.817	0.014
MERGUL	1.849	1.854	1.854	1.862	0.052
BOHKEP	1.859	1.862	1.873	1.870	0.038
MERGOF	1.848	1.860	1.855	1.865	0.030
MOCFOA	1.866	1.869	1.869	1.871	0.030
NEQZUF	1.854	1.867	1.856	1.867	0.018
MOCFIU	1.865	1.871	1.872	1.873	0.001
ARAQUF	1.809	1.859	1.846	1.851	0.030
XOFFEE	1.859	1.861	1.867	1.869	0.018
XOFFAA	1.854	1.863	1.879	1.895	0.023
IBONUJ	1.818	1.888	1.818	1.865	0.006
IBOPAR	1.846	1.860	1.842	1.842	0.023
BOFGAE	1.835	1.831	1.925	1.932	0.040
FEKQUI	1.842	1.844	1.911	1.920	0.040
TECLAO	1.855	1.856	1.855	1.856	0.036
JOXWUO	1.862	1.867	1.863	1.860	0.009
<i>Valor medio</i>	<b>1.865</b>	<b>1.869</b>	<b>1.866</b>	<b>1.866</b>	<b>0.023</b>

<i>Cobre</i>					
<i>Refcode</i>	<i>Distancias (Å)</i>				
	<i>d<sub>7</sub></i>	<i>d<sub>8</sub></i>	<i>d<sub>9</sub></i>	<i>d<sub>10</sub></i>	<i>Metal-plano N</i>
JOSTUG	1.925	1.935	1.929	1.948	0.070
YAXQIY	1.874	1.878	1.878	1.874	0.049
BAQRUF	1.919	1.929	1.929	1.920	0.028
BAQRUG	1.921	1.932	1.914	1.912	0.035
ZOVQEG	1.911	1.926	1.930	1.923	0.035
<i>Valor Medio</i>	<b>1.910</b>	<b>1.920</b>	<b>1.916</b>	<b>1.915</b>	<b>0.043</b>

<i>Zinc</i>					
<i>Refcode</i>	<i>Distancias(Å)</i>				
	<i>d<sub>7</sub></i>	<i>d<sub>8</sub></i>	<i>d<sub>9</sub></i>	<i>d<sub>10</sub></i>	<i>Metal-plano N</i>
BAQROA	<b>1.996</b>	<b>2.006</b>	<b>2.019</b>	<b>2.024</b>	<b>0.320</b>

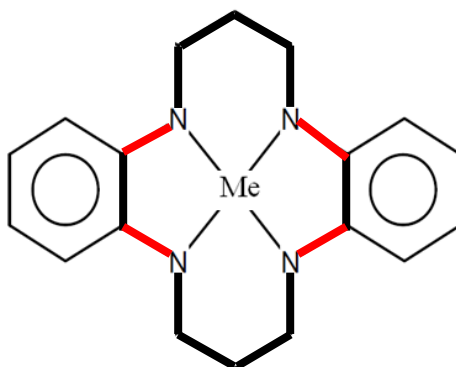
Como resumen, los valores medios de las distancias metal-N para los distintos metales son:

<i>Numero</i>	<i>Metal</i>	<i>Distancias (Å)</i>			
		<i>d<sub>7</sub></i>	<i>d<sub>8</sub></i>	<i>d<sub>9</sub></i>	<i>d<sub>10</sub></i>
3	<i>Hierro</i>	1.900	1.903	1.911	1.921
3	<i>Cobalto</i>	1.858	1.879	1.880	1.875
40	<i>Níquel</i>	1.865	1.869	1.866	1.866
5	<i>Cobalto</i>	1.910	1.920	1.916	1.915
1	<i>Zinc</i>	1.996	2.006	2.019	2.024

El orden de mayor a menor valor para las distancias de N-metal de los compuestos tetra-coordinados con benceno adosado, al igual que para las distancias N-N, es:



En lo referente a la planaridad, los compuestos tetra-coordinados son planos o casi planos, pudiendo tener pequeñas desviaciones en los ángulos de torsión  $\tau_4$ ,  $\tau_6$ ,  $\tau_{11}$  y  $\tau_{13}$ , quedando de la siguiente manera:



## IV.1.2.- Estudio de los compuestos pentacoordinados

En estos compuestos tendremos en cuenta el parámetro  $\sigma$  definido por Reedijk en 1984 (*J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1349), muy útil para el estudio de la pseudorrotación de Berry. Los compuestos de los diferentes metales, cuya abundancia se recoge en la tabla siguiente, los vamos a ordenar por el valor de este parámetro:

	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
Penta-	-	9	11	5	6	14	3	-	2	6

Las distancias N-N, fórmula, simetría (si la hay) y valor del parámetro  $\sigma$  para los complejos de los diferentes metales se recogen en las tablas siguientes:

Titanio								
Refcode	Distancias (Å)						Fórmula	$\sigma$
	$d_1$	$d_2$	$d_3$	$d_4$	$d_5$	$d_6$		
ZIHLEH	2.823	2.631	2.823	2.627	3.857	3.867	<b>C<sub>30</sub>H<sub>31</sub>N<sub>5</sub>Ti</b>	0.013
VEDDEN	2.790	2.610	2.781	2.606	3.793	3.839	<b>C<sub>22</sub>H<sub>22</sub>N<sub>40</sub>Ti</b>	0.016
POFTAF	2.856	2.615	2.862	2.649	3.882	3.890	<b>C<sub>30</sub>H<sub>39</sub>N<sub>5</sub>Ti</b>	0.016
PAKDIO	2.790	2.604	2.788	2.586	3.797	3.822	<b>C<sub>22</sub>H<sub>22</sub>N<sub>4</sub>ClTi</b>	0.018
JURBED	2.636	2.586	2.657	2.603	3.695	3.717	<b>C<sub>44</sub>H<sub>44</sub>N<sub>80</sub>Ti<sup>2+</sup></b> 2 CF <sub>3</sub> O <sub>3</sub> S <sup>-</sup>	0.020
NEWHIG	2.786	2.625	2.749	2.610	3.809	3.810	<b>C<sub>26</sub>H<sub>30</sub>N<sub>4</sub>SeTi</b>	0.032
NEWHEC	2.764	2.597	2.761	2.605	3.779	3.809	<b>C<sub>26</sub>H<sub>30</sub>N<sub>4</sub>TeTi</b>	0.039
FEBDIL10	2.724	2.602	2.718	2.591	3.758	3.763	<b>C<sub>75</sub>H<sub>72</sub>N<sub>12</sub>O<sub>6</sub>Fe<sub>2</sub>Ti<sup>2+</sup></b> 2 C <sub>24</sub> H <sub>20</sub> B <sup>-</sup>	0.045
DOWNU Y	2.852	2.521	2.857	2.513	3.829	3.881	<b>C<sub>27</sub>H<sub>27</sub>N<sub>4</sub>Ti</b>	0.049
Valor medio	<b>2.780</b>	<b>2.607</b>	<b>2.777</b>	<b>2.608</b>	<b>3.800</b>	<b>3.822</b>		

En general, las distancias son similares y el valor del parámetro  $\sigma$  es próximo a cero.

Vanadio									
Refcode	Distancias (Å)						Fórmula	Sim.	$\sigma$
	$d_1$	$d_2$	$d_3$	$d_4$	$d_5$	$d_6$			
ZURNOP	2.733	2.582	2.733	2.582	3.754	3.765	<b>C<sub>26</sub>H<sub>31</sub>N<sub>5</sub>V<sup>+</sup></b> SbF <sub>6</sub> <sup>-</sup>	C <sub>2</sub>	0.002
SAHJIU	2.841	2.585	2.814	2.574	3.816	3.839	<b>C<sub>22</sub>H<sub>22</sub>N<sub>4</sub>OV</b>	-	0.014

KOWJAH	2.788	2.586	2.791	2.592	3.793	3.819	C <sub>22</sub> H <sub>22</sub> N <sub>4</sub> ClV	-	0.020
ZEZFOZ	2.722	2.587	2.776	2.601	3.780	3.815	C <sub>22</sub> H <sub>22</sub> N <sub>4</sub> OV <sup>+</sup> SbF <sub>6</sub> <sup>-</sup>	-	0.021
ZEZFIT	2.813	2.575	2.819	2.574	3.808	3.823	C <sub>22</sub> H <sub>22</sub> N <sub>4</sub> OV	-	0.026
NEWHAY	2.789	2.593	2.770	2.546	3.767	3.803	C <sub>26</sub> H <sub>30</sub> N <sub>4</sub> SeV	-	0.041
NEWGUR	2.848	2.576	2.807	2.578	3.824	3.825	C <sub>26</sub> H <sub>30</sub> N <sub>4</sub> TeV	-	0.055
KILWEH	2.845	2.555	2.851	2.555	3.805	3.846	C <sub>27</sub> H <sub>27</sub> N <sub>4</sub> V	-	0.056
KOWJEL	2.852	2.613	2.818	2.591	3.826	3.868	C <sub>28</sub> H <sub>27</sub> N <sub>4</sub> V	-	0.058
DUHKOG	2.807	2.592	2.790	2.581	3.783	3.836	C <sub>31</sub> H <sub>35</sub> N <sub>4</sub> V	-	0.063
HIGQIX	2.822	2.581	2.822	2.581	3.694	3.935	C <sub>30</sub> H <sub>31</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub> V	C <sub>2</sub>	0.199
<i>Valor medio</i>	<b>2.805</b>	<b>2.584</b>	<b>2.799</b>	<b>2.578</b>	<b>3.786</b>	<b>3.834</b>			

En el compuesto de *refcode* HIGQIX, con un valor de  $\sigma$  que se aleja de cero la distancia  $d_5$  disminuye. El resto de las distancias son muy parecidas.

Cromo								
<i>Refcode</i>	Distancias (Å)						Fórmula	$\sigma$
	$d_1$	$d_2$	$d_3$	$d_4$	$d_5$	$d_6$		
KUKLAD	2.773	2.659	2.822	2.655	3.839	3.878	C <sub>44</sub> H <sub>56</sub> N <sub>8</sub> Cr <sub>2</sub> <sup>*</sup>	0.004
JEZWAH	2.895	2.574	2.891	2.593	3.878	3.880	C <sub>44</sub> H <sub>44</sub> N <sub>8</sub> Cr <sub>2</sub> <sup>**</sup>	0.009
XIFXIU	2.873	2.593	2.874	2.592	3.848	3.893	C <sub>22</sub> H <sub>22</sub> N <sub>4</sub> ClCr	0.021
JAWBAK	2.908	2.571	2.888	2.573	3.861	3.888	C <sub>44</sub> H <sub>44</sub> N <sub>8</sub> Cr <sub>2</sub> <sup>***</sup>	0.037
LOQCIE	2.838	2.643	2.833	2.592	3.853	3.863	C <sub>26</sub> H <sub>30</sub> N <sub>4</sub> Cr	0.055
<i>Valor medio</i>	<b>2.857</b>	<b>2.608</b>	<b>2.862</b>	<b>2.601</b>	<b>3.856</b>	<b>3.880</b>		

\*Distancia Cr-Cr 2.075 Å

\*\*Distancia Cr-Cr 2.101 Å

\*\*\*Distancia Cr-Cr 2.096 Å

Manganeso									
<i>Refcode</i>	Distancias (Å)						Fórmula	Sim.	$\sigma$
	$d_1$	$d_2$	$d_3$	$d_4$	$d_5$	$d_6$			
KEQFAN	2.806	2.587	2.850	2.576	3.825	3.832	C <sub>22</sub> H <sub>22</sub> N <sub>4</sub> ClMn	-	0.029
KEQFOB	2.846	2.626	2.851	2.633	3.872	3.880	C <sub>22</sub> H <sub>22</sub> N <sub>5</sub> OMn	-	0.033

GUGDOB	2.852	2.565	2.823	2.579	3.829	3.830	$C_{23}H_{22}N_5SMn$	-	0.033
MBDTMN	2.848	2.596	2.848	2.596	3.847	3.859	$C_{23}H_{22}N_5SMn$	$C_2$	0.035
KEQFIV	2.840	2.527	2.799	2.547	3.782	3.803	$C_{22}H_{22}N_5OMn$	-	0.040
MDEAMN	2.980	2.649	2.959	2.645	3.950	4.005	$C_{28}H_{37}N_5Mn$	-	0.044
<i>Valor medio</i>	<b>2.838</b>	<b>2.580</b>	<b>2.834</b>	<b>2.586</b>	<b>3.831</b>	<b>3.841</b>			

<i>Hierro</i>									
<i>Refcode</i>	Distancias (Å)						Fórmula	$\sigma$	
	$d_1$	$d_2$	$d_3$	$d_4$	$d_5$	$d_6$			
HEDTIT	2.796	2.668	2.825	2.654	3.864	3.876	$C_{71}H_{57}N_9OCrFe$	0.002	
GEFNIO	2.823	2.584	2.813	2.544	3.805	3.815	$C_{22}H_{22}N_5OFe$	0.004	
KARJAP	2.803	2.623	2.804	2.530	3.806	3.809	$C_{58}H_{64}N_{10}O_8Fe_2$	0.008	
FOQBUI	2.881	2.582	2.888	2.598	3.869	3.885	$C_{62}H_{84}N_8O_8Na_2Fe_2$	0.008	
FOQBIW	2.831	2.552	2.835	2.527	3.800	3.809	$C_{62}H_{84}N_8O_8Na_2Fe_2$	0.010	
MDCLFE	2.811	2.576	2.845	2.571	3.822	3.824	$C_{22}H_{22}N_4ClFe$	0.016	
LUGYER	2.780	2.611	2.770	2.530	3.781	3.782	$C_{26}H_{26}N_5O_5Fe$	0.016	
FOQBOC	2.912	2.660	2.884	2.640	3.919	3.934	$C_{23}H_{22}N_5Fe^- C_{16}H_{36}N^+$	0.027	
YEFPIJ	2.809	2.561	2.811	2.651	3.819	3.844	$C_{52}H_{52}N_8O_9Fe$	0.029	
OXMDFE	2.852	2.584	2.875	2.598	3.861	3.862	$C_{44}H_{44}N_8OFe_2$	0.033	
VASTEP	2.754	2.555	2.769	2.554	3.733	3.790	$C_{22}H_{20}N_4O_2Fe^{2-}$ $2 C_8H_{20}N^+$	0.042	
KAJHAE	2.867	2.612	2.849	2.600	3.843	3.891	$C_{44}H_{44}N_8SFe_2$	0.044	
BZDCOF	2.853	2.542	2.820	2.547	3.793	3.826	$C_{23}H_{22}N_4OFe$	0.045	
NOYKER01	2.803	2.534	2.816	2.529	3.751	3.806	$C_{35}H_{32}N_4Fe$	0.116	
<i>Valor medio</i>	<b>2.827</b>	<b>2.589</b>	<b>2.829</b>	<b>2.577</b>	<b>3.820</b>	<b>3.840</b>			

Los valores de  $d_5$  y  $d_6$  son similares pero al aumentar el valor de  $\sigma$  aumenta la diferencia entre ambas distancias:

<i>Cobalto</i>									
<i>Refcode</i>	Distancias (Å)						Fórmula	Simetría	$\sigma$
	$d_1$	$d_2$	$d_3$	$d_4$	$d_5$	$d_6$			

HMBZCO10	2.839	2.518	2.786	2.518	3.775	3.775	$C_{22}H_{22}N_4ICo$	Plano $C_2-C_7$	0.000
VIFPOP	2.738	2.506	2.738	2.564	3.731	3.731	$C_{26}H_{26}N_5O_5Co$	-	0.000
CURKOP	2.826	2.592	2.881	2.559	3.690	3.807	$C_{19}H_{14}N_5Co$	-	0.004
Valor medio	<b>2.801</b>	<b>2.539</b>	<b>2.802</b>	<b>2.547</b>	<b>3.732</b>	<b>3.771</b>			

El valor de  $d_5$  es algo más bajo aunque  $\sigma$  es próximo a cero.

Cobre								
Refcode	Distancias (Å)						Fórmula	$\sigma$
	$d_1$	$d_2$	$d_3$	$d_4$	$d_5$	$d_6$		
CEXYAF	3.074	2.768	3.071	2.777	4.125	4.152	$C_{22}H_{32}N_4O_4ClCu^+ ClO_4^-$	0.016
CEXXOS	3.077	2.766	3.095	2.772	4.141	4.152	$C_{22}H_{32}N_7Cu^+ ClO_4^-$	0.021
Valor medio	<b>3.076</b>	<b>2.767</b>	<b>3.083</b>	<b>2.775</b>	<b>4.133</b>	<b>4.152</b>		

Los valores son similares pero son pocos datos.

Zinc								
Refcode	Distancias (Å)						Fórmula	$\sigma$
	$d_1$	$d_2$	$d_3$	$d_4$	$d_5$	$d_6$		
HUWVEA	2.901	2.665	2.921	2.650	3.940	3.943	$C_{50}H_{60}N_{10}Zn$	0.011
SALXAF	2.924	2.631	2.945	2.628	3.931	3.950	$C_{48}H_{54}N_{10}Zn_2$	0.016
HUWVAW	2.940	2.636	2.921	2.638	3.928	3.956	$C_{50}H_{60}N_{10}Zn_2$	0.025
IMUQAI	2.965	2.652	2.935	2.634	3.940	3.981	$C_{70}H_{68}N_8O_2PZn_2$ $ClO_4^-$	0.030
FEKRAP	3.065	2.667	2.875	2.671	3.978	4.005	$C_{20}H_{23}N_4ClZn$	0.043
VEYPUK	2.898	2.625	2.963	2.621	3.908	3.956	$C_{40}H_{37}N_4OPZn$	0.046
Valor medio	<b>2.949</b>	<b>2.646</b>	<b>2.927</b>	<b>2.640</b>	<b>3.928</b>	<b>3.965</b>		

Como resumen, los valores medio para los diferentes metales son:

Numero	Metal	Distancias (Å)					
		$d_1$	$d_2$	$d_3$	$d_4$	$d_5$	$d_6$
9	Titanio	2.780	2.607	2.777	2.608	3.800	3.822
11	Vanadio	2.805	2.584	2.799	2.578	3.786	3.834



5	<i>Cromo</i>	2.857	2.608	2.862	2.601	3.856	3.880
6	<i>Manganeso</i>	2.838	2.580	2.834	2.586	3.831	3.841
14	<i>Hierro</i>	2.827	2.589	2.829	2.577	3.820	3.840
3	<i>Cobalto</i>	2.801	2.539	2.802	2.547	3.732	3.771
2	<i>Cobre</i>	3.076	2.767	3.083	2.775	4.133	4.152
6	<i>Zinc</i>	2.949	2.646	2.927	2.640	3.938	3.965

El orden de mayor a menor valor para las **distancias N-N de compuestos pentacoordinados con benceno adosado** es:

*cobre > zinc > cromo > manganeso > hierro > vanadio > titanio > cobalto*

Las 4 distancias metal-N, la metal-átomo de ligando y la metal-plano formado por los átomos de N, para los diferentes complejos pentacoordinados se recogen en las tablas siguientes:

<i>Titanio</i>											
<i>Refcode</i>	Distancias (Å)										
	$d_7$	$d_8$	$d_9$	$d_{10}$	$Ti-Cp^*$	$Ti-N$	$Ti-O$	$Ti-Se$	$Ti-Te$	$Ti-Cl$	<i>Metal-plano N</i>
ZIHLEH	2.060	2.064	2.084	2.079	-	1.720	-	-	-	-	0.751
VEDDEN	2.035	2.051	2.050	2.070	-	-	1.654	-	-	-	0.754
POFTAF	2.070	2.093	2.091	2.089	-	1.723	-	-	-	-	0.759
PAKDIO	2.036	2.49	2.078	2.077	-	-	-	-	-	2.293	0.784
JURBED	2.005	1.979	1.992	2.024	-	-	1.831	-	-	-	0.752
NEWHIG	2.050	2.047	2.068	2.044	-	-	-	2.269	-	-	0.764
NEWHEC	2.033	2.051	2.052	2.032	-	-	-	-	2.483	-	0.755
FEBDIL10	2.012	2.033	2.017	2.041	-	-	1.701	-	-	-	0.754
DOWNUY	2.120	2.127	2.132	2.133	2.055	-	-	-	-	-	0.901
<i>Valor medio</i>	<b>2.047</b>	<b>2.055</b>	<b>2.063</b>	<b>2.065</b>	<b>2.055</b>	<b>1.722</b>	<b>1.729</b>	<b>2.269</b>	<b>2.483</b>	<b>2.293</b>	<b>0.775</b>

\* centroide

Las distancias metal-plano son muy similares excepto en el complejo de *refcode* DOWNUY

<i>Vanadio</i>											
<i>Refcode</i>	<i>Distancias (Å)</i>										
	$d_7$	$d_8$	$d_9$	$d_{10}$	V-C V-Cp*	V-N	V-O	V-Se	V-Te	V-Cl	<i>Metal-plano N</i>
ZURNOP	1.977	1.984	1.977	1.984	-	1.635	-	-	-	-	0.624
SAHJIU	2.029	2.039	2.025	2.029	-	-	1.600	-	-	-	0.671
KOWJAH	1.995	2.002	2.014	2.021	-	-	-	-	-	2.225	0.641
ZEZFOZ	1.999	1.988	1.973	2.006	-	-	1.592	-	-	-	0.600
ZEZFIT	2.025	2.028	2.058	2.021	-	-	1.608	-	-	-	0.680
NEWHAY	2.026	2.019	2.004	2.017	-	-	-	2.210	-	-	0.696
NEWGUR	2.026	2.010	2.046	2.022	-	-	-	-	2.434	-	0.669
KILWEH	2.113	2.104	2.099	2.097	2.028*	-	-	-	-	-	0.875
KOWJEL	2.002	2.007	2.005	2.008	2.073	-	-	-	-	-	0.567
DUHKOG	2.003	2.008	2.002	2.009	2.085	-	-	-	-	-	0.626
HIGQIX	1.977	2.036	1.977	2.036	-	2.085	-	-	-	-	0.615
<i>Valor medio</i>	<b>2.016</b>	<b>2.020</b>	<b>2.014</b>	<b>2.023</b>	<b>2.062</b>	<b>1.860</b>	<b>1.600</b>	<b>2.210</b>	<b>2.434</b>	<b>2.225</b>	<b>0.661</b>

\* centroide

Las distancias metal-plano N son muy similares.

<i>Cromo</i>							
<i>Refcode</i>	<i>Distancias(Å)</i>						
	$d_7$	$d_8$	$d_9$	$d_{10}$	Cr-Cr	Cr-Cl	<i>Metal-Plano N</i>
KUKLAD	1.991	1.994	1.962	1.997	2.075	-	0.472
JEZWAH	1.997	2.008	2.010	2.006	2.101	-	0.509
XIFXIU	1.968	1.973	1.976	1.982	-	2.255	0.424
JAWBAK	1.996	1.999	1.998	2.004	2.096	-	0.493
LOQCIE	1.957	1.995	2.002	1.947	-	2.244	0.421
<i>Valor medio</i>	<b>1.982</b>	<b>1.994</b>	<b>1.989</b>	<b>1.987</b>	<b>2.091</b>	<b>2.250</b>	<b>0.464</b>

Los valores son parecidos.

<i>Manganeso</i>								
<i>Refcode</i>	<i>Distancias (Å)</i>							
	<i>d<sub>7</sub></i>	<i>d<sub>8</sub></i>	<i>d<sub>9</sub></i>	<i>d<sub>10</sub></i>	<i>Mn-C</i>	<i>Mn-N</i>	<i>Mn-Cl</i>	<i>Metal-plano N</i>
KEQFAN	1.962	1.957	1.963	1.962	-	-	2.363	0.426
KEQFOB	2.108	2.110	2.089	2.128	2.234	-	-	0.831
GUGDOB	1.948	1.943	1.957	1.977	-	2.094	-	0.401
MBDTMN	1.953	1.966	1.953	1.966	-	2.115	-	0.356
KEQFIV	1.934	1.964	1.962	1.935	-	1.613	-	0.448
MDEAMN	2.109	2.118	2.117	2.131	-	2.253	-	0.730
<i>Valor medio</i>	<b>2.002</b>	<b>2.010</b>	<b>2.007</b>	<b>2.017</b>	<b>2.234</b>	<b>2.154</b>	<b>2.363</b>	<b>0.532</b>

<i>Hierro</i>										
<i>Refcode</i>	<i>Distancias (Å)</i>									
	<i>d<sub>7</sub></i>	<i>d<sub>8</sub></i>	<i>d<sub>9</sub></i>	<i>d<sub>10</sub></i>	<i>Fe-C</i>	<i>Fe-N</i>	<i>Fe-O</i>	<i>Fe-S</i>	<i>Fe-Cl</i>	<i>Metal-plano N</i>
HEDTIT	2.036	2.045	2.039	2.041	-	-	1.760	-	-	0.646
GEFNIO	1.931	1.945	1.951	1.948	-	1.716	-	-	-	0.386
KARJAP	1.896	1.932	1.927	1.894	-	2.327	-	-	-	0.181
FOQBUI	2.043	2.045	2.044	2.053	1.758	-	-	-	-	0.655
FOQBIW	1.912	1.920	1.924	1.928	1.844	-	-	-	-	0.267
MDCLFE	2.003	2.005	2.006	1.995	-	2.250	-	-	-	0.595
LUGYER	1.935	1.975	1.945	1.914	-	1.716	-	-	-	0.442
FOQBOC	2.056	2.061	2.057	2.050	2.084	-	-	-	-	0.610
YEFPIJ	2.022	2.043	2.044	2.027	-	-	1.788	-	-	0.862
OXMDFE	2.042	2.056	2.052	2.064	-	-	1.793	-	-	0.699
VASTEP	1.907	1.939	1.919	1.927	-	-	-	-	2.351	0.400
KAJHAE	2.048	2.047	2.053	2.072	-	-	-	2.196	-	0.696
BZDCOF	1.918	1.931	1.926	1.933	1.693	-	-	-	-	0.292
NOYKER01	1.911	1.920	1.921	1.926	1.794	-	-	-	-	0.335
<i>Valor medio</i>	<b>1.976</b>	<b>1.990</b>	<b>1.986</b>	<b>1.984</b>	<b>1.857</b>	-	<b>1.791</b>	<b>2.196</b>	<b>2.351</b>	<b>0.505</b>

<i>Cobalto</i>								
<i>Refcode</i>	<i>Distancias (Å)</i>							
	<i>d<sub>7</sub></i>	<i>d<sub>8</sub></i>	<i>d<sub>9</sub></i>	<i>d<sub>10</sub></i>	<i>Co-C</i>	<i>Co-N</i>	<i>Co-I</i>	<i>Metal-plano N</i>
HMBZCO10	1.908	1.908	1.897	1.897	-	-	2.556	0.236
VIFPOP	1.871	1.889	1.889	1.871	-	1.831	-	0.234
CURKOP	1.853	1.913	1.858	1.914	1.818	-	-	0.197
<i>Valor medio</i>	<b>1.877</b>	<b>1.903</b>	<b>1.881</b>	<b>1.894</b>	<b>1.818</b>	<b>1.831</b>	<b>2.556</b>	<b>0.222</b>

<i>Cobre</i>							
<i>Refcode</i>	<i>Distancias (Å)</i>						
	<i>d<sub>7</sub></i>	<i>d<sub>8</sub></i>	<i>d<sub>9</sub></i>	<i>d<sub>10</sub></i>	<i>Cu-N</i>	<i>Cu-O</i>	<i>Metal-plano N</i>
CEXYAF	2.058	2.084	2.072	2.071	-	2.219	0.093
CEXXOS	2.074	2.083	2.040	2.088	2.160	-	0.212
<i>Valor medio</i>	<b>2.066</b>	<b>2.084</b>	<b>2.056</b>	<b>2.080</b>	-	-	<b>0.153</b>

<i>Zinc</i>								
<i>Refcode</i>	<i>Distancias (Å)</i>							
	<i>d<sub>7</sub></i>	<i>d<sub>8</sub></i>	<i>d<sub>9</sub></i>	<i>d<sub>10</sub></i>	<i>Zn-N</i>	<i>Zn-O</i>	<i>Zn-Cl</i>	<i>Metal-plano N</i>
HUWVEA	2.031	2.037	2.035	2.026	2.175	-	-	0.495
SALXAF	2.031	2.037	2.044	2.048	2.147	-	-	0.529
HUWVAW	2.036	2.047	2.040	2.044	2.209	-	-	0.533
IMUQAI	2.021	2.038	2.035	2.045	-	2.059	-	0.467
FEKRAP	2.042	2.042	2.159	2.156	-	-	2.290	0.652
VEYPUK	2.009	2.035	2.028	2.027	-	2.040	-	0.481
<i>Valor medio</i>	<b>2.028</b>	<b>2.039</b>	<b>2.057</b>	<b>2.058</b>	<b>2.177</b>	<b>2.050</b>	<b>2.290</b>	<b>0.526</b>

La tabla resumen de las distancias metal-N y metal-plano N para las estructuras pentacoordinadas de benceno adosado es:

Numero	Metal	Distancias (Å)				
		$d_7$	$d_8$	$d_9$	$d_{10}$	Metal-plano N
9	Titanio	2.047	2.055	2.063	2.065	0.775
11	Vanadio	2.016	2.020	2.014	2.023	0.661
5	Cromo	1.982	1.994	1.989	1.987	0.464
6	Manganeso	2.002	2.010	2.007	2.017	0.532
14	Hierro	1.976	1.990	1.986	1.984	0.505
3	Cobalto	1.877	1.903	1.881	1.894	0.222
2	Cobre	2.066	2.084	2.056	2.080	0.153
6	Zinc	2.028	2.039	2.057	2.058	0.526

El orden obtenido una vez ponderados los resultados es:

*cobre > titanio > zinc > vanadio > manganeso > cromo > hierro > cobalto*

El orden obtenido para las distancias  $d_7-d_6$  y las  $d_7-d_{10}$  es muy diferente en el caso de los pentacoordinados de benceno adosado.

Las distancias metal-elemento del ligando de coordinación más importantes son:

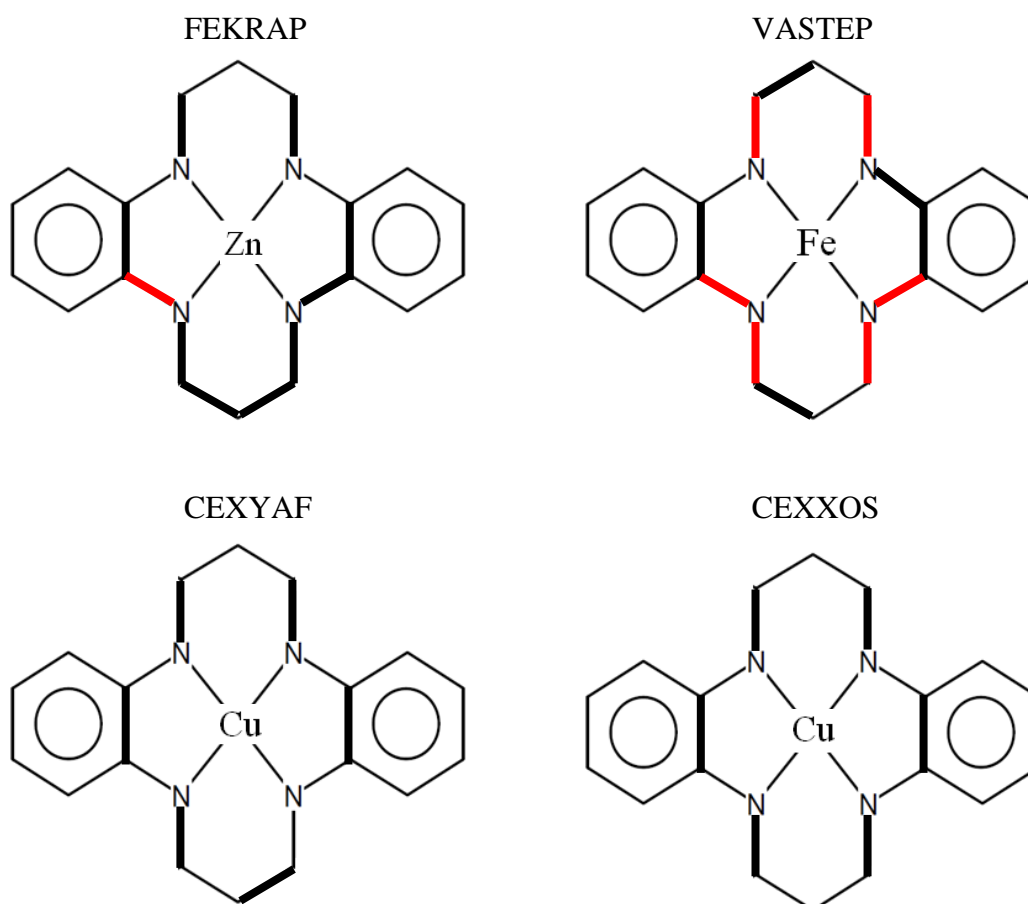
Metal	Distancias (Å)				
	Me-S	Me-Se	Me-Te	Me-Cl	Me-I
Titanio	-	2.269	2.483	2.293	-
Vanadio	-	2.210	2.434	2.225	-
Cromo	-	-	-	2.250	-
Manganeso	-	-	-	2.363	-
Hierro	2.196	-	-	2.359	-
Cobalto	-	-	-	-	2.556
Cobre	-	-	-	-	-
Zinc	-	-	-	2.290	-

Las observaciones más interesantes son:

- No hay distancias de cobre para comparar. De cobalto solo hay iodo.
- Las distancias titanio-ligando (Se, Te y Cl) son mayores que las vanadio-ligando.
- El orden para las distancias metal-cloro es:  
 $manganeso \approx hierro > titanio \approx zinc > cromo > vanadio$

Estas distancias son bastante menores que la cobalto-iodo.

En lo referente a la planaridad los compuestos pentacoordinados son planos o casi planos pudiéndose desviar en los ángulos de torsión  $\tau_4$ ,  $\tau_6$ ,  $\tau_{11}$  y  $\tau_{13}$  con valores que oscilan de  $136^\circ$ - $165^\circ$ , a excepción de 4 que son los de *refcode* FEKRAP, VASTEP, CEXYAF y CEXXOS, con las siguientes estructuras:



## IV.1.3.- Estudio de los compuestos hexacoordinados

El número de complejos hexacoordinados se recoge en la tabla siguiente:

	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
Hexa	-	7	-	1	2	4	3	3	-	-

- Macrociclos con titanio

Ningún complejo presenta elementos de simetría.

**Monodentado O:**

-JURBAZ, átomo de titanio unido a dos -OH<sub>2</sub>. El ángulo O-Ti-O es 76.50°, por lo que se parece a los bidentados.

**Bidentado N,O:**

-JOQPAG, ángulo N-Ti-O, 64.95°.

**Bidentados O,O:**

-KIRBIW, ángulo O-Ti-O, 81.17°.

-KIRBOC, ángulo O-Ti-O, 70.21°.

-KIRBES, ángulo O-Ti-O, 69.04°.

-KIRBAO, ángulo O-Ti-O, 63.29°.

**Bidentado O,S:**

- JURCEE, ángulo O-Ti-S, 75.12°.

En la tabla siguiente se resume el valor de las distancias N-N, su fórmula y elemento de simetría:

Refcode	Distancias(Å)						Fórmula
	$d_1$	$d_2$	$d_3$	$d_4$	$d_5$	$d_6$	
JURBAZ	2.558	2.552	2.619	2.542	3.624	3.638	$C_{22}H_{26}N_4O_2Ti^{2+} 2CF_3O_3S^-$
JOQPAG	2.736	2.545	2.719	2.557	3.715	3.752	$C_{30}H_{29}N_5O_2Ti$
KIRBIW	2.605	2.534	2.636	2.530	3.637	3.651	$C_{30}H_{26}N_4O_4Ti$
KIRBOC	2.693	2.549	2.674	2.534	3.655	3.752	$C_{22}H_{22}N_4O_3STi$
KIRBES	2.759	2.556	2.754	2.526	3.746	3.748	$C_{25}H_{25}N_4O_2F_3Ti$
KIRBAO	2.641	2.540	2.634	2.560	3.667	3.671	$C_{34}H_{37}N_5O_4ReTi^{2+} BF_4^-$
JURCEE	2.680	2.533	2.681	2.550	3.690	3.698	$C_{29}H_{29}N_4O_2PS_2Ti$
Valor medio	<b>2.667</b>	<b>2.544</b>	<b>2.674</b>	<b>2.543</b>	<b>3.676</b>	<b>3.701</b>	

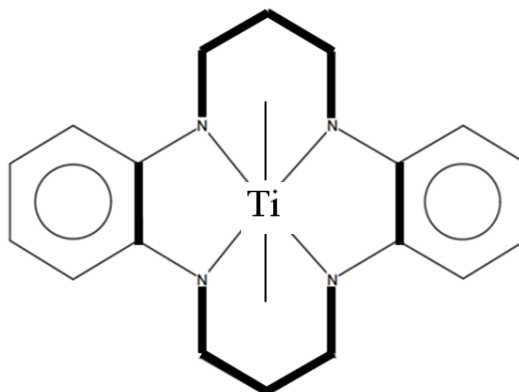
El valor de las distancias Ti-N y Ti-plano N es:

Refcode	Distancias (Å)				
	$d_7$	$d_8$	$d_9$	$d_{10}$	Metal-plano N
JURBAZ	1.994	2.008	2.004	2.034	0.862
JOQPAG	2.031	2.077	2.033	2.066	0.852

KIRBIW	2.016	2.032	2.030	2.020	0.882
KIRBOC	2.026	2.049	2.030	2.034	0.853
KIRBES	2.068	2.036	2.089	2.058	0.861
KIRBAO	2.014	2.027	2.018	2.012	0.840
JURCEE	2.038	2.056	2.042	2.054	0.884
<i>Valor medio</i>	<b>2.027</b>	<b>2.041</b>	<b>2.035</b>	<b>2.040</b>	<b>0.862</b>

La distancia metal-plano N es muy elevada en todos ellos.

Respecto a la planaridad, todas tienen un tipo de conformación que no se parece a ninguna de las 20 obtenidas para el macrociclo libre, presentando los ángulos  $\tau_4$ ,  $\tau_6$ ,  $\tau_{11}$  y  $\tau_{13}$  valores que oscilan entre 140° y 145°:



- Macrociclo con cromo

Solo hay un complejo, que no tiene elementos de simetría:

#### Monodentado N:

-KUKLAD(1), átomo de cromo unido a -N... El ángulo N-Cr-N es de 176.88°.

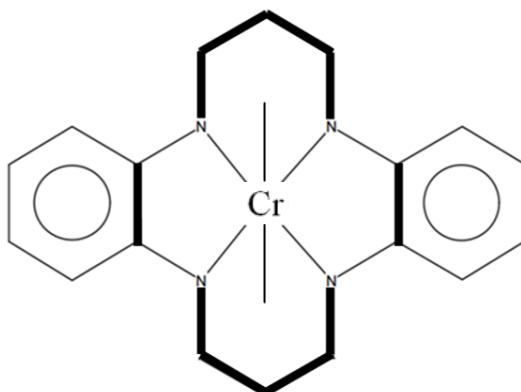
Los valores de las diferentes distancias medidas se recogen en las tablas siguientes:

Refcode	Distancias (Å)						Fórmula
	$d_1$	$d_2$	$d_3$	$d_4$	$d_5$	$d_6$	
KUKLAD(1)	<b>2.983</b>	<b>2.602</b>	<b>2.919</b>	<b>2.560</b>	<b>3.895</b>	<b>3.944</b>	<b>C<sub>44</sub>H<sub>56</sub>N<sub>8</sub>Cr<sub>2</sub></b>

Refcode	Distancias(Å)				
	$d_7$	$d_8$	$d_9$	$d_{10}$	<i>Metal-plano N</i>
KUKLAD(1)	<b>2.000</b>	<b>1.947</b>	<b>1.947</b>	<b>1.953</b>	<b>0.087</b>



La planaridad es similar a la de los complejos de titanio pero con valores en  $\tau_4$ ,  $\tau_6$ ,  $\tau_{11}$  y  $\tau_{13}$  algo mayores: 155°-165°.



- Macrociclos con manganeso

Solo hay dos complejos y no tienen elementos de simetría:

**Monodentado O:**

-KEQFER, átomo de manganeso unido a -O... El ángulo de O-Mn-O es 178.20°.

**Bidentado N,N:**

-KEQFUH, el ángulo de N-Mn-N es 73.18°.

Los valores de las distintas distancias son:

Refcode	Distancias (Å)						Fórmula
	$d_1$	$d_2$	$d_3$	$d_4$	$d_5$	$d_6$	
KEQFER	<b>2.871</b>	<b>2.599</b>	<b>2.850</b>	<b>2.570</b>	<b>3.844</b>	<b>3.863</b>	$C_{30}H_{42}N_4O_4ReMn^+ C_{24}H_{20}B^-$

Refcode	Distancias (Å)						Fórmula
	$d_1$	$d_2$	$d_3$	$d_4$	$d_5$	$d_6$	
KEQFUH	<b>3.118</b>	<b>2.613</b>	<b>3.201</b>	<b>2.573</b>	<b>3.993</b>	<b>4.177</b>	$C_{68}H_{92}N_8O_6Na_4Mn_2$

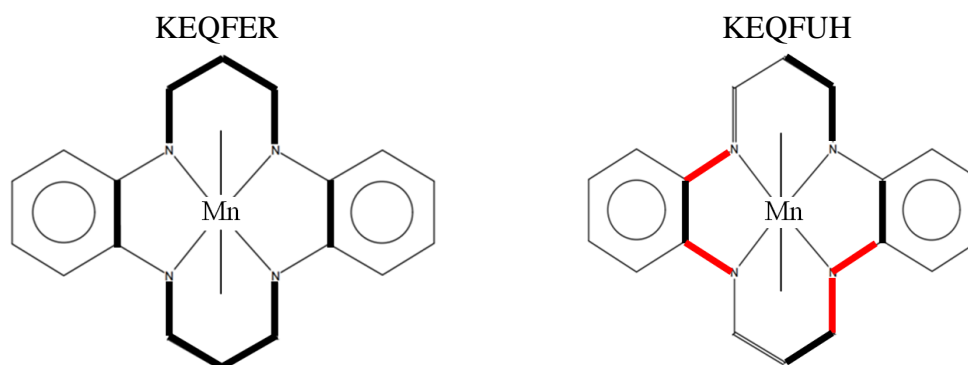
Parece existir relación entre el bajo valor del ángulo de mordedura y el menor valor de la distancia  $d_5$ .

Refcode	Distancias (Å)				
	$d_7$	$d_8$	$d_9$	$d_{10}$	Metal-plano N
KEQFER	1.925	1.927	1.929	1.938	0.103

Refcode	Distancias (Å)				
	$d_7$	$d_8$	$d_9$	$d_{10}$	Metal-plano N
KEQFUH	2.124	2.336	2.257	2.162	0.863

Aunque solo hay dos compuestos, los valores de todas sus distancias son muy diferentes; también lo es el ángulo de mordedura: uno es próximo a  $180^\circ$  y el otro menor de  $90^\circ$ .

En lo referente a la planaridad, las dos estructuras también son distintas: la de *refcode* KEQFER tiene la misma estructura que la vista para el titanio y el cromo, con un valor en los ángulos de torsión  $\tau_5$ ,  $\tau_7$ ,  $\tau_{12}$  y  $\tau_{14}$  que oscila entre  $148^\circ$ - $152^\circ$  mientras que la de *refcode* KEQFUH es una estructura que no se había encontrado hasta el momento y que tampoco se parece a ninguna de las 20 encontradas para el ligando libre, donde sus ángulos  $\tau_1$ ,  $\tau_4$ ,  $\tau_9$ ,  $\tau_{10}$  y  $\tau_{14}$  tienen los valores  $149^\circ$ ,  $49^\circ$ ,  $36^\circ$ ,  $44^\circ$  y  $48^\circ$ , respectivamente:



- Macrociclos con hierro

Hay 4 complejos, sin elementos de simetría:

**Bidentados C,N:**

-PAPDFE10, el ángulo de C-Fe-N es  $179.20^\circ$ .

-COPDFE, el ángulo de C-Fe-N es  $177.21^\circ$ .

**Bidentado N,N:**

-KARHER, el ángulo de N-Fe-N es  $175.43^\circ$ .

**Bidentado C, C:**

-COWNIM, el ángulo de C-Fe-C es  $36.03^\circ$ . Se trata de la unión del átomo de hierro a dos átomos de carbono de una molécula de fullereno  $C_{60}$ .

Los valores de las diferentes distancias son:

Refcode	Distancias (Å)						Fórmula
	$d_1$	$d_2$	$d_3$	$d_4$	$d_5$	$d_6$	
PAPDFE10	2.881	2.562	2.918	2.598	3.877	3.885	<b>C<sub>23</sub>H<sub>26</sub>N<sub>6</sub>OFe</b>
COPDFE	2.895	2.577	2.879	2.608	3.874	3.886	<b>C<sub>28</sub>H<sub>27</sub>N<sub>5</sub>OFe</b>
KARHER	2.828	2.636	2.812	2.549	3.828	3.832	<b>C<sub>36</sub>H<sub>36</sub>N<sub>6</sub>O<sub>4</sub>Fe</b>
<i>Valor medio</i>	<b>2.868</b>	<b>2.592</b>	<b>2.870</b>	<b>2.585</b>	<b>3.860</b>	<b>3.868</b>	

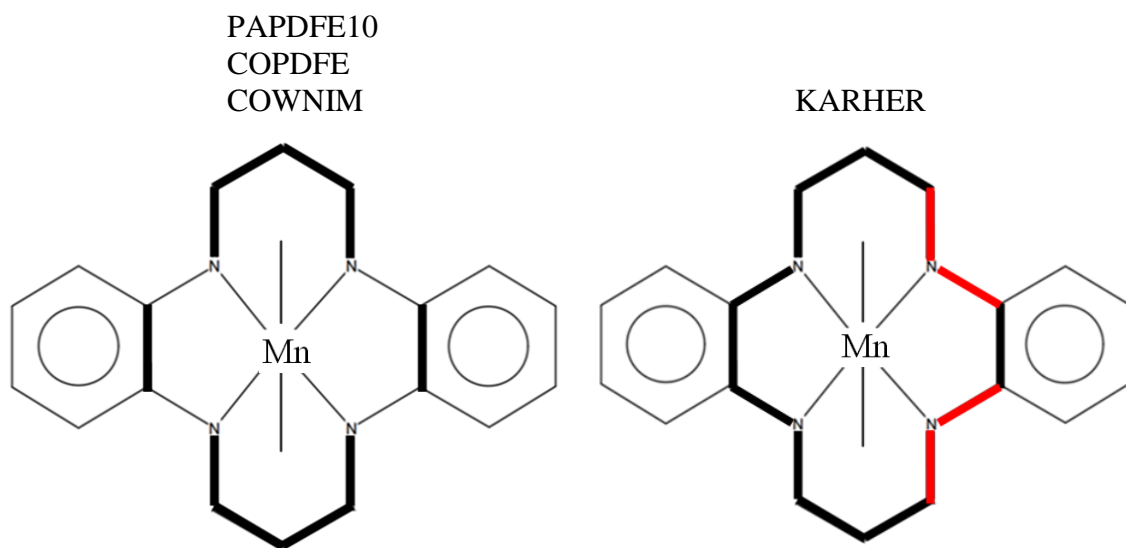
Refcode	Distancias (Å)				
	$d_7$	$d_8$	$d_9$	$d_{10}$	Metal-plano N
PAPDFE10	2.881	2.562	2.918	2.598	0.110
COPDFE	2.895	2.577	2.879	2.608	0.048
KARHER	2.828	2.636	2.812	2.549	0.010
<i>Valor medio</i>	<b>2.868</b>	<b>2.592</b>	<b>2.870</b>	<b>2.585</b>	<b>0.056</b>

Refcode	Distancias (Å)						Fórmula
	$d_1$	$d_2$	$d_3$	$d_4$	$d_5$	$d_6$	
COWNIM	<b>2.835</b>	<b>2.559</b>	<b>2.786</b>	<b>2.528</b>	<b>3.785</b>	<b>3.794</b>	<b>C<sub>82</sub>H<sub>22</sub>N<sub>4</sub>Fe</b>

Refcode	Distancias (Å)				
	$d_7$	$d_8$	$d_9$	$d_{10}$	Metal-plano N
COWNIM	<b>1.937</b>	<b>1.952</b>	<b>1.939</b>	<b>1.958</b>	<b>0.444</b>

Los dos grupos son diferentes: el primero (ángulos próximos a 180°) tiene mayores distancias  $d_1$ - $d_6$  y menores distancias  $d_7$ - $d_{10}$  que el segundo (ángulos menores de 90°), lo que [sugiere la importancia que tiene el ángulo de mordedura](#). La distancia metal-plano N también es muy diferente.

En lo referente a la planaridad tenemos dos tipos de conformaciones: una que se ha visto en los casos anteriores para manganeso, titanio y cromo con valores de  $\tau_4$ ,  $\tau_6$ ,  $\tau_{11}$  y  $\tau_{13}$  entre 142°-162° y otra nueva, casi plana, con los ángulos  $\tau_3$ ,  $\tau_4$ ,  $\tau_6$  y  $\tau_7$  que varían entre 161°-164°:



- Macrociclos con cobalto

Hay 3 complejos, sin elementos de simetría:

**Monodentado C,O:**

-YAGLEX, el ángulo de C-Co-O es 166.38°.

**Monodentados N,N:**

-VHTDCO, el ángulo de N-Co-N es 175.81°.

-GAGVEP, el ángulo de N-Co-N es 178.26°.

Las diferentes distancias son:

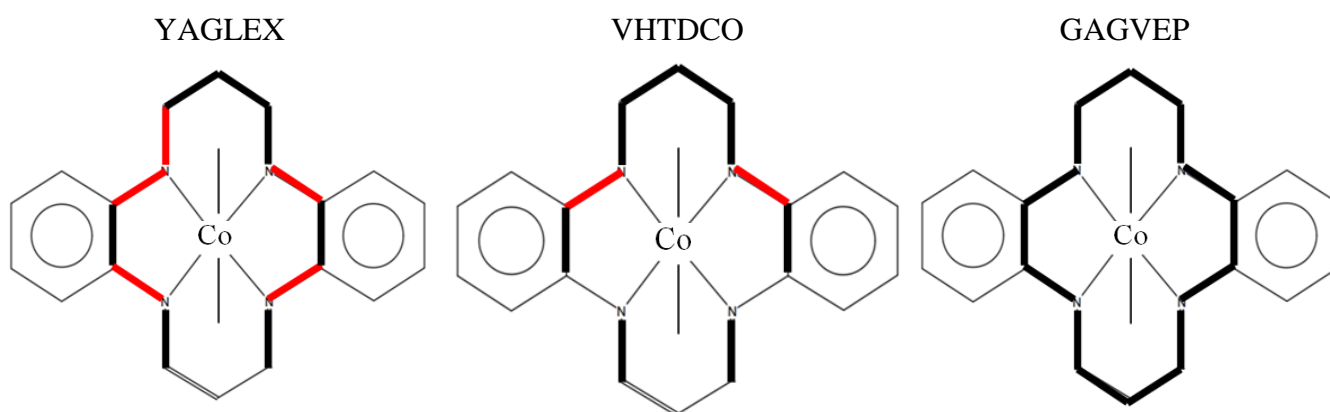
Refcode	Distancias (Å)						Fórmula
	$d_1$	$d_2$	$d_3$	$d_4$	$d_5$	$d_6$	
YAGLEX	2.780	2.500	2.785	2.528	3.723	3.777	$C_{32}H_{38}N_4OCo^+ C_{24}H_{20}B$
VHTDCO	2.822	2.534	2.788	2.540	3.779	3.785	$C_{29}H_{29}N_5Co^+ PF_6^-$
GAGVEP	2.787	2.528	2.820	2.543	3.726	3.852	$C_{32}H_{32}N_5Co^+ BF_4^-$
<i>Valor medio</i>	<b>2.796</b>	<b>2.521</b>	<b>2.798</b>	<b>2.537</b>	<b>3.743</b>	<b>3.798</b>	

Refcode	Distancias (Å)				
	$d_7$	$d_8$	$d_9$	$d_{10}$	Metal-plano N
YAGLEX	1.862	1.884	1.886	1.898	0.099
VHTDCO	1.889	1.899	1.891	1.886	0.011

GAGVEP	1.856	1.915	1.870	1.917	0.001
Valor medio	<b>1.869</b>	<b>1.899</b>	<b>1.876</b>	<b>1.900</b>	<b>0.037</b>

Todos los ángulos de mordedura son similares y las distancias también.

Respecto a la planaridad, hay 3 conformaciones distintas entre sí y distintas a las estudiadas anteriormente. No se encuentran entre las 20 encontradas para el macrociclo libre.



- Macrociclos con níquel

Hay 3 complejos:

**Monodentados N,N:**

-JIZTIV, el ángulo de N-Ni-N es 178.35°.

-LUXMIA, el ángulo de N-Ni-N es 180°, simétrica (centro de inversión).

**Bidentado N,N:**

-CEXYEJ, el ángulo de O-Ni-O es 60.32°.

Los valores de las diferentes distancias son:

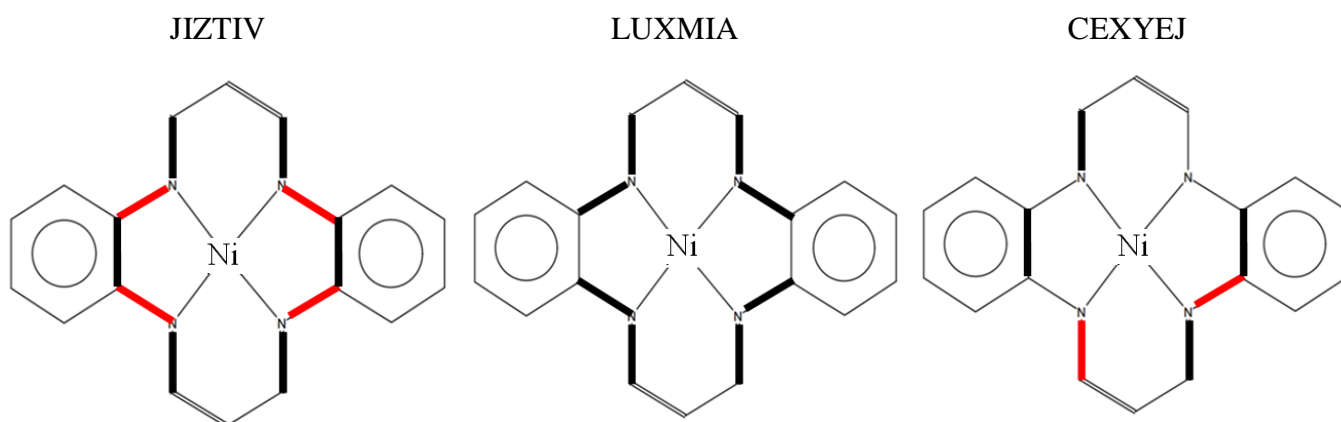
Refcode	Distancias(Å)						Fórmula
	$d_1$	$d_2$	$d_3$	$d_4$	$d_5$	$d_6$	
JIZTIV	3.223	2.737	3.194	2.726	4.184	4.243	$C_{21}H_{26}N_6S_2Ni$
LUXMIA	3.067	2.797	3.067	2.797	4.124	4.177	$(C_{19}H_{39}N_{10}CrNi^{2+})_n 2n PF_6^-$
CEXYEJ	3.214	2.790	3.187	2.785	<b>3.477</b>	4.297	$C_{22}H_{22}N_5O_3Ni^+ NO_3^-$
Valor medio	<b>3.168</b>	<b>2.775</b>	<b>3.149</b>	<b>2.769</b>	<b>4.154</b>	<b>4.239</b>	

El menor valor  $d_5$  en CEXYEJ es un indicativo del bajo valor del ángulo O-Ni-O.

Refcode	Distancias(Å)				
	$d_7$	$d_8$	$d_9$	$d_{10}$	Metal-plano N
JIZTIV	2.080	2.140	2.105	2.129	0.027
LUXMIA	2.062	2.089	2.062	2.089	0.000
CEXYEJ	2.115	2.134	2.129	2.164	0.631
Valor medio	<b>2.086</b>	<b>2.112</b>	<b>2.099</b>	<b>2.127</b>	<b>0.014</b>

También parece haber una cierta correlación entre el bajo valor del ángulo de mordedura y el elevado valor de la distancia metal-plano N.

Respecto a la planaridad, las 3 son diferentes: la estructura de *refcode* LUXMIA es **conformación 1** (la única de las hexacoordinadas que presenta esta conformación) y las de *refcode* JIZTIV y CEXYEJ, distintas a las vistas anteriormente y que no se parecen a ninguna de las 20 encontradas para el macrociclo libre:



Las tablas resumen para las estructuras hexacoordinadas son:

Ángulos próximos a 90°

n° de compuestos	Metal	Distancias (Å)					
		$d_1$	$d_2$	$d_3$	$d_4$	$d_5$	$d_6$
1	Manganeso	3.118	2.613	3.201	2.573	3.993	4.177
1	Hierro	2.835	2.559	2.786	2.528	3.785	3.794

n° de compuestos	Metal	Distancias (Å)					Metal-Plano
		$d_7$	$d_8$	$d_9$	$d_{10}$		
1	Manganeso	2.124	2.336	2.257	2.162	0.863	
1	Hierro	1.937	1.952	1.939	1.958	0.444	

En ambos casos:

*manganeso > hierro*

Ángulos próximos a 180°

Numero	Metal	Distancias (Å)					
		$d_1$	$d_2$	$d_3$	$d_4$	$d_5$	$d_6$
7	Titanio	2.667	2.544	2.674	2.543	3.676	3.701
1	Cromo	2.987	2.602	2.919	2.560	3.895	3.944
1	Manganeso	2.871	2.599	2.850	2.570	3.844	3.863
3	Hierro	2.868	2.592	2.870	2.585	3.860	3.868
3	Cobalto	2.796	2.521	2.798	2.537	3.747	3.798
3	Níquel	3.168	2.775	3.149	2.769	4.154	4.239

El orden obtenido de mayor a menor distancia es:

*níquel > cromo > hierro > manganeso > cobalto > titanio*

<i>n° de compuestos</i>	<i>Metal</i>	<i>Distancias (Å)</i>				
		<i>d<sub>7</sub></i>	<i>d<sub>8</sub></i>	<i>d<sub>9</sub></i>	<i>d<sub>10</sub></i>	<i>Metal-Plano N</i>
7	<i>Titanio</i>	2.027	2.041	2.035	2.040	0.862
1	<i>Cromo</i>	2.000	1.947	1.947	1.953	0.087
1	<i>Manganeso</i>	1.925	1.927	1.929	1.938	0.103
3	<i>Hierro</i>	1.926	1.939	1.937	1.931	0.056
3	<i>Cobalto</i>	1.869	1.899	1.876	1.900	0.037
3	<i>Níquel</i>	2.086	2.112	2.099	2.127	0.014

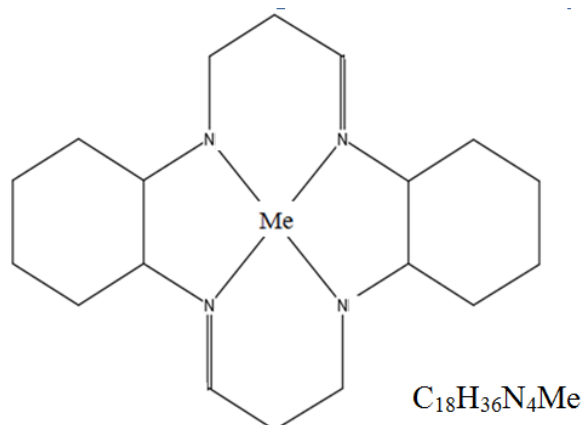
*níquel > titanio > cromo > hierro > manganeso > cobalto*

El orden es similar excepto en los complejos de titanio.



## IV.2.- ESTUDIO CONFORMACIONAL DEL MACROCICLO CON CICLOHEXANO ADOSADO COMPLEJADO CON UN METAL

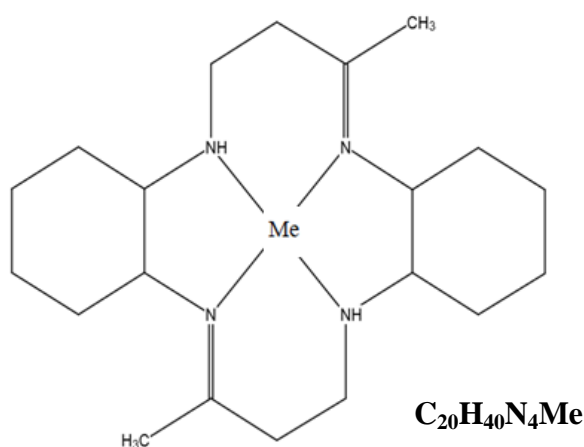
El esquema del complejo formado es:



No se ha encontrado macrociclos de este tipo con los metales escandio, titanio, vanadio, cromo y hierro. El número de complejos de los restantes metales de la primera serie de transición son:

- manganeso 2
- cobalto 9
- níquel 45
- cobre 41
- zinc 18.

La inmensa mayoría de los macrociclos de estos compuestos presentan metilo en las posiciones  $C_3$  y  $C_8$ , con lo que el esquema es:



#### IV.2.1- Estudio conformacional del macrociclo con ciclohexano adosado complejado con manganeso

Solo hay 2 complejos, ambos hexacoordinados catiónicos con ángulos de mordedura próximos a 180°:

- LOSFUU, de fórmula  $C_{20}H_{40}N_{10}Mn^+$ , lleva dos grupos  $N_3$  unidos al metal, el anión es  $N_3^-$  y tiene dos moléculas de agua como solvato.
- LOSFOO, de fórmula  $C_{20}H_{40}N_4O_2Mn^{3+}$ , con dos moléculas de agua unidas al metal por el átomo de oxígeno y  $Cl^-$  como anión. Lleva como solvato 2  $H_2O$  y 1/2  $HCl$ . Tiene un centro de inversión. Las distancias N-N y sus valores promedio son:

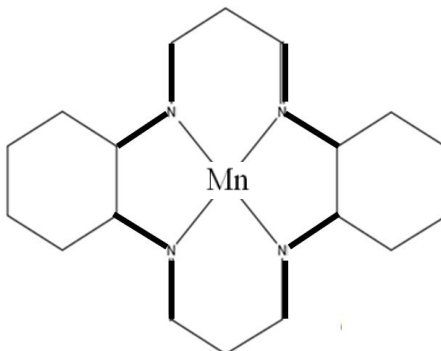
Refcode	Distancias (Å)					
	$d_1$	$d_2$	$d_3$	$d_4$	$d_5$	$d_6$
LOSFUU	3.073	2.762	3.044	2.769	4.088	4.158
LOSFOO	3.033	2.767	3.033	2.767	4.073	4.138
<i>Valor medio</i>	<b>3.053</b>	<b>2.765</b>	<b>3.039</b>	<b>2.768</b>	<b>4.081</b>	<b>4.148</b>

Ambas moléculas tienen distancias similares.

Las distancias Mn-N del macrociclo complejado y los restantes valores de las distancias Mn-ligando son:

Refcode	Distancias (Å)							
	$d_7$	$d_8$	$d_9$	$d_{10}$	Mn-N	Mn-N	Mn-O	Mn-O
LOSFUU	2.049	2.076	2.040	2.082	2.148	2.176	-	-
LOSFOO	2.036	2.069	2.036	2.069	-	-	2.179	2.179
<i>Valor medio</i>	<b>2.043</b>	<b>2.073</b>	<b>2.038</b>	<b>2.076</b>				

En lo referente a la planaridad, ambas estructuras son del tipo **conformación 1**.



## IV.2.2- Estudio conformacional del macrociclo con ciclohexano adosado complejado con cobalto

Hay 9 complejos todos ellos hexacoordinados y catiónicos, con ángulos de mordedura próximos a 180°.

Desde el punto de vista químico se pueden formar 3 grupos:

- Compuestos sin puentes internos

Los valores de las distancias N-N, fórmula y simetría son:

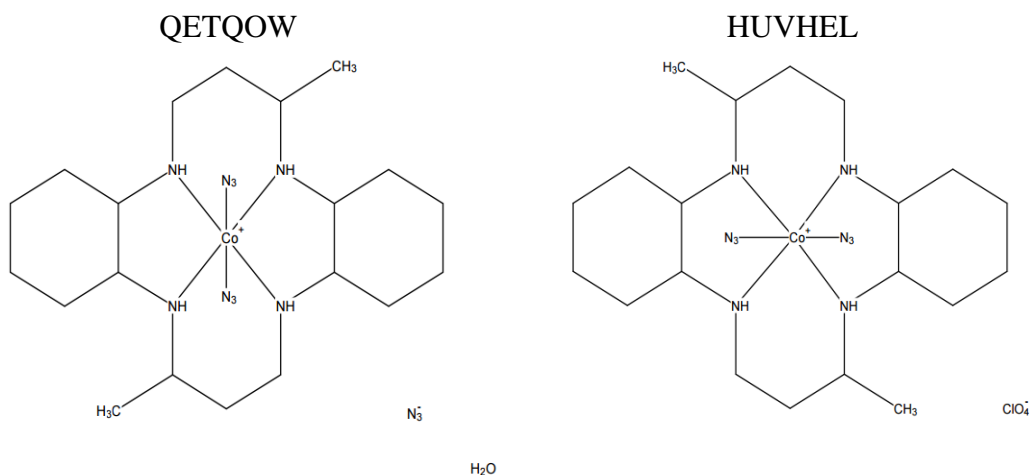
Refcode	Distancias (Å)						Fórmula	Simetría
	$d_1$	$d_2$	$d_3$	$d_4$	$d_5$	$d_6$		
QETQOW	2.941	2.695	2.953	2.692	3.970	4.014	$C_{20}H_{40}N_{10}Co^+ N_3^-$	-
HUVHEL	2.946	2.717	2.931	2.725	3.976	4.018	$C_{20}H_{40}N_{10}Co^+ ClO_4^-$	$C_i$
YIBQOQ	2.946	2.688	2.936	2.725	3.976	4.018	$C_{22}H_{40}N_6S_2Co^+ CNS^-$	-
QETQIQ	2.942	2.718	2.942	2.718	3.966	4.044	$C_{20}H_{40}N_4Cl_2Co^+ Cl^-$	$C_i$
YIBQIK	2.941	2.706	2.922	2.679	3.964	3.997	$C_{32}H_{48}N_6O_4Co^+ Cl^-$	-
<i>Valor medio</i>	<b>2.940</b>	<b>2.705</b>	<b>2.937</b>	<b>2.706</b>	<b>3.970</b>	<b>4.018</b>		

Las distancias son casi iguales.

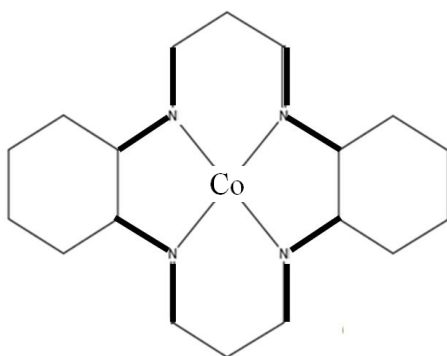
Las distancias N-Co y las distancias a los átomos de los ligandos hexacoordinados son:

Refcode	Distancias (Å)									
	$d_7$	$d_8$	$d_9$	$d_{10}$	Co-N	Co-N	Co-O	Co-O	Co-Cl	Co-Cl
QETQOW	1.980	2.012	1.990	2.002	1.949	1.945	-	-	-	-
HUVHEL	1.988	2.008	1.988	2.008	1.951	1.951	-	-	-	-
YINQOQ	2.002	2.014	1.974	2.004	1.877	1.896	-	-	-	-
QETQIQ	1.983	2.022	1.983	2.002	-	-	-	-	2.264	2.264
YIBQIK	1.980	2.003	1.983	1.994	-	-	1.929	1.921	-	-
<i>Valor medio</i>	<b>1.987</b>	<b>2.012</b>	<b>1.984</b>	<b>2.002</b>						

Las moléculas de *refcode* QETQOW y HUVHEL son químicamente similares en su catión complejo y solo se diferencian en el anión,  $N_3^-$  y  $ClO_4^-$ , respectivamente. Todos los valores de las distancias medidas son similares, por lo que se puede sugerir que el tipo de anión no parece influir.



Desde el punto de vista de la planaridad las 5 estructuras son del tipo **conformación 1**.

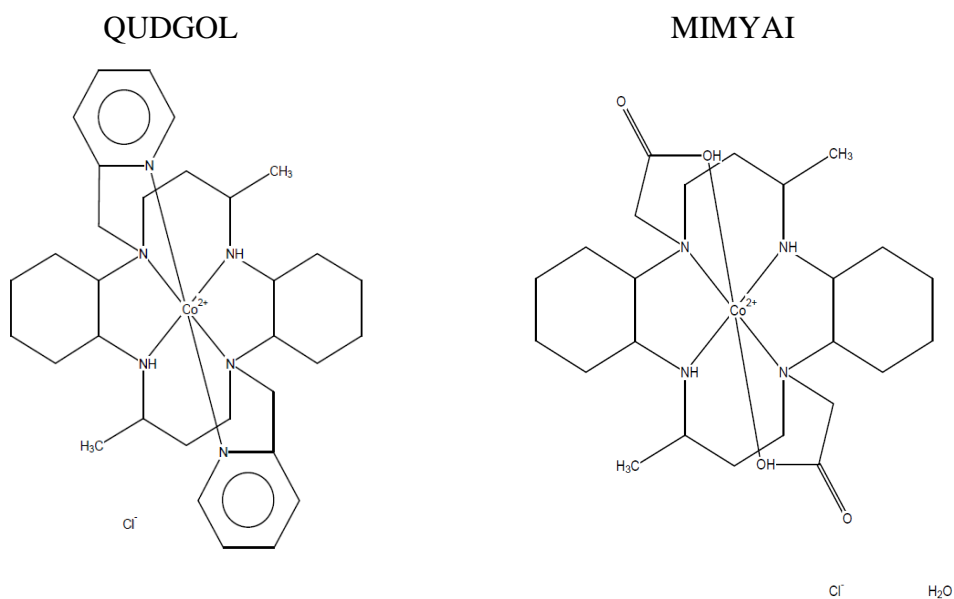


- Compuestos con puentes internos Co----N.

Las dos estructuras encontradas presentan centro de inversión y ángulo de mordedura de 180°:

-QUDGOL, de fórmula  $C_{32}H_{50}N_6Co^{2+} 2Cl^-$ .

-MIMYAI, de fórmula  $C_{24}H_{44}N_4O_2Co^{2+} 2Cl^-$ .




Los valores de las distancias N-N y Co-N son:

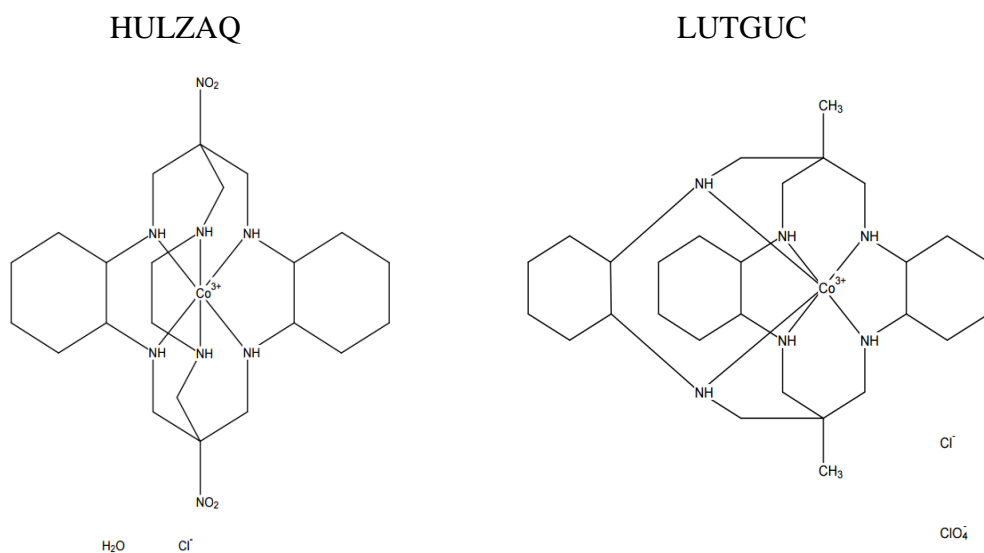
Refcode	Distancias (Å)									
	$d_1$	$d_2$	$d_3$	$d_4$	$d_5$	$d_6$	$d_7$	$d_8$	$d_9$	$d_{10}$
QUDGOL	3.157	2.839	3.157	2.839	4.219	4.272	2.109	2.136	2.109	2.136
MIMYAI	2.925	2.725	2.925	2.725	3.976	4.020	1.988	2.010	1.988	2.010

La estructura de refcode QUQGOL tiene distancias mayores que la media de las anteriores, mientras que MIMYAI tiene valores similares.

Estas dos moléculas, con puentes diferentes, tienen medidas diferentes. Sin embargo, en lo referente a la planaridad ambas son del tipo **conformación 1**.

- Compuesto con puentes internos Co----C.

Estas moléculas no llevan grupo metilo en C<sub>3</sub> y C<sub>8</sub>. El puente es el mismo en ambas: Co-N-C-C, pero en C<sub>2</sub> y C<sub>7</sub> llevan grupos diferentes, NO<sub>2</sub> de la primera CH<sub>3</sub> de la segunda. Entre ambos nitrógenos de estos puentes hay otro puente, -C-C- en el primer caso y  en el segundo. El ángulo de mordedura es en ambas menor de 90°:



Los valores de sus distancias N-N, fórmula y simetría se recogen en la tabla siguiente:

Refcode	Distancias (Å)						Fórmula	Simetría
	$d_1$	$d_2$	$d_3$	$d_4$	$d_5$	$d_6$		
HULZAQ	2.847	2.709	2.846	2.705	2.869	3.954	$C_{22}H_{42}N_8O_4Co^{3+} 3 Cl^-$	-
LUTGUC	2.806	2.715	2.806	2.715	2.715	3.966	$C_{28}H_{54}N_6Co^{3+} 2 Cl^- ClO_4^-$	$C_2$

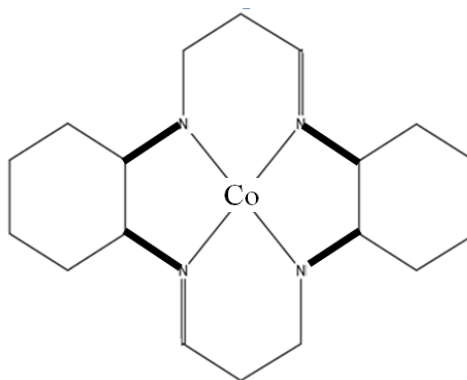
Los bajos valores de  $d_5$  están relacionados con los ángulos de mordedura menores de  $90^\circ$ .

Los valores de las distancias Co-N son:

Refcode	Distancias (Å)			
	$d_7$	$d_8$	$d_9$	$d_{10}$
HULZAQ	1.972	1.980	1.984	1.988
LUTGUC	1.985	1.985	1.985	1.985

Las distancias son similares

Respecto a la planaridad, se observa que la conformación adquirida no se encuentra entre las 20 encontradas para el ligando libre. Se alejan de la planaridad los ángulos de torsión  $\tau_1, \tau_2, \tau_3, \tau_5, \tau_7, \tau_8, \tau_9, \tau_{10}, \tau_{12}$  y  $\tau_{14}$ :



A efectos de posibles comparaciones, el valor promedio de todos los compuestos hexacoordinados de cobalto con ciclohexano adosado es:

Cobalto	Distancias (Å)					
	$d_1$	$d_2$	$d_3$	$d_4$	$d_5$	$d_6$
Hexa-	2.937	2.724	2.935	2.724	4.006	4.034

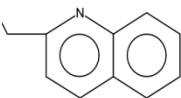
IV.2.3.- Estudio conformacional del macrociclo con ciclohexano adosado complejoado con níquel

Hay un total de 48 estructuras, ninguna pentacoordinada.

Dentro de las 16 estructuras tetracoordinadas, la gran mayoría tienen un sustituyente metilo en las posiciones C<sub>1</sub> y C<sub>6</sub>, a excepción de:

- VOVVIL, que no lleva sustituyentes por lo que la fórmula general será **C<sub>18</sub>H<sub>36</sub>N<sub>4</sub>Ni**. Es catiónica y sus aniones son 2 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>.
- KIMWEI, similar a la anterior con 2 Cl<sup>-</sup> como anión.
- ZOPCOW, lleva metilo en C<sub>1</sub>, C<sub>3</sub>, C<sub>6</sub> y C<sub>8</sub>, su fórmula es **C<sub>22</sub>H<sub>44</sub>N<sub>4</sub>Ni<sup>2+</sup>** y 2 C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub><sup>-</sup> como anión.
- GUWROF, lleva metilo en C<sub>1</sub> y C<sub>8</sub>. Además lleva -COCH<sub>3</sub> en C<sub>2</sub> y C<sub>7</sub>, Es neutra, de fórmula **C<sub>24</sub>H<sub>34</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>Ni**.

Las estructuras siguientes llevan metilo en posiciones C<sub>1</sub> y C<sub>6</sub> pero además:

- WENMAD, lleva un grupo -NO<sub>2</sub> en C<sub>1</sub>, por lo que su fórmula es **C<sub>21</sub>H<sub>39</sub>N<sub>5</sub>O<sub>2</sub>Ni<sup>2+</sup>** y tiene 2 ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> como anión.
- KOLGEY, lleva un grupo -CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>3</sub> en N<sub>2</sub> y N<sub>4</sub>. Su fórmula es **C<sub>22</sub>H<sub>44</sub>N<sub>4</sub>ONi<sup>2+</sup>** y tiene 2 PF<sub>6</sub><sup>-</sup> como anión.
- OCOSII, lleva un grupo -C-C-C-OH en N<sub>2</sub> y N<sub>4</sub>. Su fórmula es **C<sub>26</sub>H<sub>52</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>Ni<sup>2+</sup>** y tiene 2 Cl<sup>-</sup> como anión.
- DIXXOX, lleva un grupo  en N<sub>2</sub> y N<sub>4</sub>, su fórmula es **C<sub>40</sub>H<sub>54</sub>N<sub>6</sub>Ni<sup>2+</sup>** y tiene 2 Cl<sup>-</sup> como anión.

El resto de estructuras llevan metilo en posiciones C<sub>1</sub> y C<sub>6</sub>, discrepando en el número de átomos de hidrogeno unidos a nitrógenos y en los aniones presentes. Las distancias N-N para estos últimos compuestos, su fórmula y elementos de simetría son:

Refcode	Distancias (Å)						Fórmula	Sim.
	d <sub>1</sub>	d <sub>2</sub>	d <sub>3</sub>	d <sub>4</sub>	d <sub>5</sub>	d <sub>6</sub>		
WENLUW	2.836	2.546	2.836	2.546	3.776	3.847	<b>C<sub>20</sub>H<sub>36</sub>N<sub>4</sub>Ni<sup>2+</sup></b> 2 ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	C <sub>i</sub>
RUSZOU	2.828	2.598	2.804	2.550	3.759	3.807	<b>C<sub>20</sub>H<sub>36</sub>N<sub>4</sub>Ni<sup>2+</sup></b> 2 ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	-
TISCUT	2.796	2.618	2.786	2.588	3.786	3.832	<b>C<sub>20</sub>H<sub>38</sub>N<sub>4</sub>Ni<sup>2+</sup></b> 2ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	-
BICWIU	2.859	2.669	2.859	2.699	3.894	3.929	<b>C<sub>20</sub>H<sub>40</sub>N<sub>4</sub>Ni<sup>2+</sup></b> 2 HO-COO <sup>-</sup>	C <sub>i</sub>
ILUDOI	2.840	2.655	2.840	2.655	3.856	3.919	<b>C<sub>20</sub>H<sub>40</sub>N<sub>4</sub>Ni<sup>2+</sup></b> 2 ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	C <sub>i</sub>
UNIKIL	2.877	2.706	2.877	2.706	3.930	3.970	<b>C<sub>20</sub>H<sub>40</sub>N<sub>4</sub>Ni<sup>2+</sup></b> 2 C <sub>5</sub> H <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>-</sup>	C <sub>i</sub>
TEHTAB	2.850	2.656	2.850	2.656	3.882	3.909	<b>C<sub>20</sub>H<sub>40</sub>N<sub>4</sub>Ni<sup>2+</sup></b> 2Cl <sup>-</sup>	C <sub>i</sub>
QIQGAY*	2.920	2.698	2.920	2.698	3.902	4.048	<b>C<sub>20</sub>H<sub>40</sub>N<sub>4</sub>Ni</b>	C <sub>i</sub>
Valor medio 1	<b>2.851</b>	<b>2.643</b>	<b>2.847</b>	<b>2.637</b>	<b>3.848</b>	<b>3.908</b>		

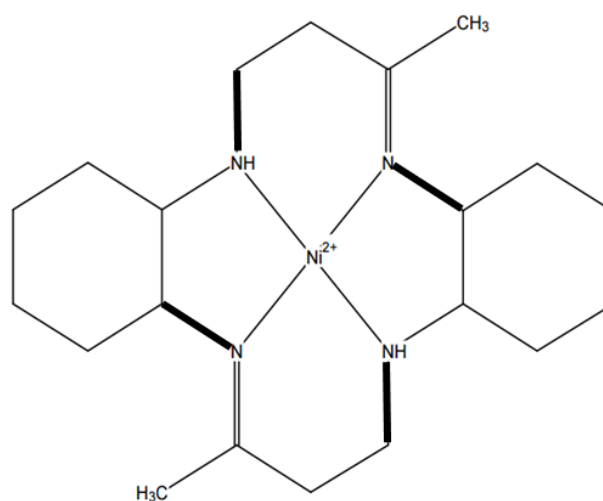
\* En la unidad asimétrica también hay una molécula hexacoordinada de distinto tamaño.

Las distancias Ni-N son:

Refcode	Distancias (Å)			
	$d_7$	$d_8$	$d_9$	$d_{10}$
WENLUW	1.888	1.923	1.888	1.923
RUSZOU	1.816	1.982	1.947	1.866
TISCUT	1.862	1.910	1.930	1.925
BICWIU	1.947	1.964	1.947	1.964
ILUDOI	1.928	1.959	1.928	1.959
UNIKIL	1.965	1.985	1.965	1.985
TEHTAB	1.941	1.955	1.941	1.955
QIQGAY	1.951	2.024	1.951	2.024
<i>Valor medio 1</i>	<b>1.912</b>	<b>1.963</b>	<b>1.937</b>	<b>1.950</b>

En lo referente a la planaridad todas son del tipo **conformación 1**, excepto la de *refcode* WENLUW, **conformación 9**, y la de *refcode* RUSZOV que no está entre las 20 encontradas para el ligando libre.

### Conformación 9





Los datos de las distancias N-N para el resto de estructuras tetracoordinadas son:

Refcode	Distancias (Å)						Simetría
	$d_1$	$d_2$	$d_3$	$d_4$	$d_5$	$d_6$	
VOVVIL	2.655	2.675	2.871	2.681	3.841	3.852	-
KIMWEI	2.747	2.683	2.762	2.690	3.806	3.838	-
ZOPCOW	2.758	2.670	2.758	2.670	3.799	3.849	$C_2$
GUWROF	2.681	2.514	2.752	2.656	3.714	3.768	-
<i>Valor medio 2</i>	<b>2.710</b>	<b>2.636</b>	<b>2.786</b>	<b>2.674</b>	<b>3.790</b>	<b>3.827</b>	
WENMAD	2.842	2.629	2.858	2.619	3.809	3.834	-
HOLGEY	2.874	2.678	2.874	2.678	3.903	3.954	$C_i$
OCOSII	2.923	2.723	2.783	2.695	3.896	3.944	-
DIXXOX	2.858	2.691	2.858	2.691	3.874	3.975	$C_i$
<i>Valor medio 3</i>	<b>2.885</b>	<b>2.697</b>	<b>2.838</b>	<b>2.688</b>	<b>3.891</b>	<b>3.958</b>	

Para comparar los valores medios de las distancias N-N de los 3 grupos hallados en los compuestos tetracoordinados resumimos sus valores en la tabla siguiente:

	Núm.	Distancias (Å)					
		$d_1$	$d_2$	$d_3$	$d_4$	$d_5$	$d_6$
<i>Valor medio 1</i>	8	2.851	2.643	2.847	2.637	3.848	3.908
<i>Valor medio 2</i>	4	2.710	2.636	2.786	2.674	3.790	3.827
<i>Valor medio 3</i>	4	2.885	2.697	2.838	2.688	3.891	3.958
<i>Valor medio ponderado</i>		<b>2.817</b>	<b>2.655</b>	<b>2.792</b>	<b>2.659</b>	<b>3.844</b>	<b>3.900</b>

Las distancias son bastante diferentes entre los 3 grupos lo que permite sugerir que los sustituyentes en el anillo macrocíclico tienen importancia para los compuestos tetracoordinados de níquel con ciclohexano adosado. El valor medio ponderado se calcula para posibles comparaciones con otros grupos de compuestos.

Asimismo, los valores de las distancias Ni-N son:

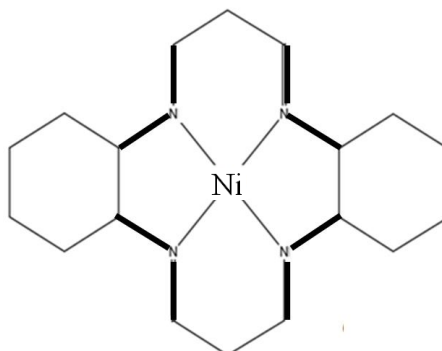
Refcode	Distancias(Å)			
	$d_7$	$d_8$	$d_9$	$d_{10}$
VOVVIL	1.913	1.914	1.931	1.941
KIMWEI	1.906	1.922	1.915	1.927
ZOPCOW	1.900	1.935	1.900	1.935
GUWROF	1.869	1.855	1.851	1.917
<i>Valor medio 2</i>	<b>1.897</b>	<b>1.907</b>	<b>1.899</b>	<b>1.930</b>
WENMAD	1.950	1.933	1.915	1.906
KOLGEY	1.951	1.977	1.951	1.977
OCOSII	1.953	1.977	1.952	1.974
DIXXOX	1.937	1.988	1.937	1.988
<i>Valor medio 3</i>	<b>1.947</b>	<b>1.981</b>	<b>1.947</b>	<b>1.980</b>

Ahora también vamos a comparar los valores medios de las distancias Ni-N de los 3 grupos de compuestos tetracoordinados. Resumimos los datos en la tabla siguiente:

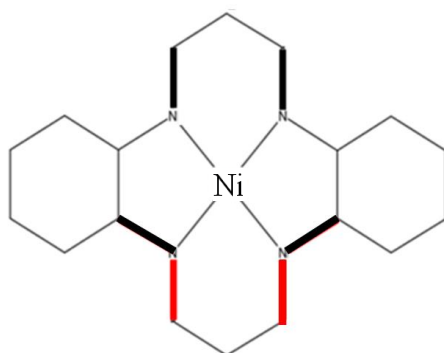
	Núm.	Distancias (Å)			
		$d_7$	$d_8$	$d_9$	$d_{10}$
<i>Valor medio 1</i>	8	1.912	1.963	1.937	1.950
<i>Valor medio 2</i>	4	1.897	1.907	1.899	1.930
<i>Valor medio 3</i>	4	1.947	1.981	1.947	1.980
<i>Valor medio ponderado</i>		<b>1.917</b>	<b>1.954</b>	<b>1.930</b>	<b>1.953</b>

En lo referente a la planaridad observamos que:

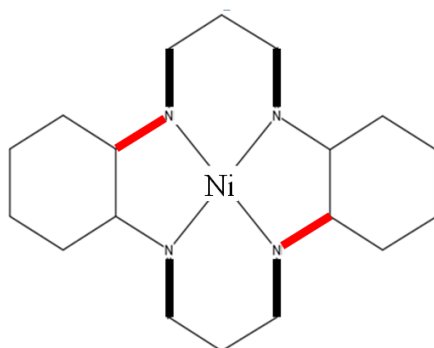
- Las de *refcode* KOLGEC y DIXXOX son del tipo **conformación 1**, la primera de ellas con los ángulos de torsión  $\tau_3$ ,  $\tau_6$ ,  $\tau_7$ ,  $\tau_{10}$ ,  $\tau_{13}$  y  $\tau_{14}$  variando entre 160°-163°.



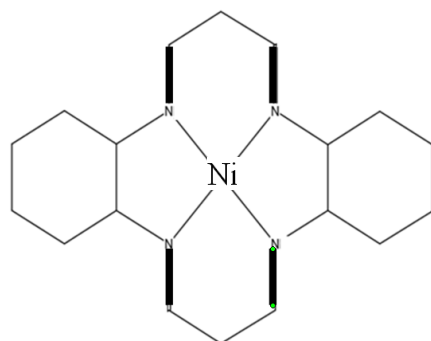
- OCOSII y VOVVIL, presentan **conformación 18**; OCOSII con valores de  $138^\circ$  y  $136^\circ$  en los ángulos  $\tau_7$  y  $\tau_{10}$ .



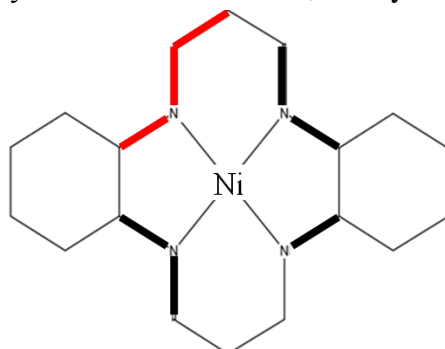
- KIMWEI es del tipo **conformación 2** con un valor en  $\tau_6$  de  $157^\circ$  y en  $\tau_{13}$  de  $159^\circ$ .



- ZOPCOW tiene **conformación 8**:



- La estructura de *refcode* WENMAD, es una **conformación 16**, que se desvía de la planaridad en los ángulos  $\tau_8$ ,  $\tau_{13}$  y  $\tau_{14}$  con valores de  $16^\circ$ ,  $146^\circ$  y  $164^\circ$ :



- La estructura de *refcode* G UWROF no se encuentra entre las 20 halladas para el macrociclo libre.

No hay compuestos pentacoordinados de níquel con ciclohexano adosado.

Antes de iniciar el estudio de las estructuras hexacoordinadas señalamos aquellas que presentan alguna peculiaridad:

- QIQGAY, ya estudiada como molécula tetracoordinada, es ahora una estructura en cadena.
- XUWQEL que, en la unidad asimétrica presenta una estructura con el átomo de níquel unido a sendas moléculas de agua y otra formando una cadena con puente de carbonato; la primera es catiónica y la segunda es aniónica. Ambas son muy parecidas.
- DIGYIB, que en la unidad asimétrica presenta una estructura con el átomo de níquel unido a sendas moléculas de agua y otra unida a oxígenos que forman puentes wolframato.

La mayoría de las estructuras presentan un centro de inversión pero al haber bastantes excepciones lo haremos constar en el estudio que se va a realizar. Todas tienen ángulo de mordedura próximo a 180°.

Estas estructuras presentan las siguientes situaciones:

- 15 hexacoordinadas (5 Ni-N y 10 Ni-O)
- 8 hexacoordinadas con puentes internos. La de *refcode* BALPAG tiene dos puentes distintos Ni-O-C-C y Ni-N-C.
- 9 hexacoordinadas formando cadenas -O-Ni-O-.

Los valores de las distancias N-N para las 15 estructuras hexacoordinadas, separados en dos grupos según sea el átomo del ligando, son:

<i>Refcode</i>	Distancias (Å)						Fórmula	Simetría
	$d_1$	$d_2$	$d_3$	$d_4$	$d_5$	$d_6$		
VAQPAE	3.092	2.799	3.092	2.799	4.144	4.197	<b>C<sub>20</sub>H<sub>40</sub>N<sub>20</sub>Ni</b>	$C_i$
BAQDEC	3.067	2.732	3.143	2.841	4.143	4.199	<b>C<sub>22</sub>H<sub>40</sub>N<sub>6</sub>O<sub>2</sub>Ni</b>	-
VASPEI	3.098	2.785	3.098	2.785	4.161	4.171	<b>C<sub>22</sub>H<sub>40</sub>N<sub>6</sub>S<sub>2</sub>Ni</b>	$C_i$
FEQLIW	3.095	2.787	3.095	2.787	4.130	4.200	<b>C<sub>24</sub>H<sub>46</sub>N<sub>6</sub>Ni<sup>2+</sup></b>	$C_i$
MOFXOU	3.114	2.787	3.114	2.787	4.163	4.196	<b>C<sub>24</sub>H<sub>40</sub>N<sub>10</sub>Ni</b>	$C_i$
<i>Valor medio 1</i>	<b>3.093</b>	<b>2.778</b>	<b>3.108</b>	<b>2.800</b>	<b>4.148</b>	<b>4.193</b>		
XUWQEL	3.060	2.776	3.060	2.776	4.097	4.167	<b>C<sub>20</sub>H<sub>44</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>Ni<sup>2+</sup></b> (C <sub>32</sub> H <sub>52</sub> N <sub>6</sub> O <sub>12</sub> Ni <sub>2</sub> <sup>2-</sup> ) <sub>n</sub>	$C_i$
DIGYIB 1	3.050	2.791	3.050	2.791	4.131	4.138	<b>C<sub>20</sub>H<sub>44</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>Ni</b>	$C_i$

DIGYIB 2	3.087	2.787	3.087	2.787	4.131	4.186	$C_{20}H_{40}N_4O_8W_2Ni$	$C_i$
BAQCUR	3.078	2.758	3.078	2.758	4.107	4.159	$C_{20}H_{44}N_4O_2Ni^{2+} 2 Cl^-$	$C_i$
BAQDAY	3.075	2.784	3.075	2.784	4.114	4.183	$C_{20}H_{40}N_6O_4Ni$	$C_i$
BICWEQ	3.113	2.779	3.113	2.779	4.151	4.195	$C_{22}H_{42}N_4O_6Ni$	-
GIWDEZ	3.078	2.765	3.078	2.765	4.130	4.145	$C_{30}H_{50}N_4O_8Ni$	-
XULPID	3.068	2.775	3.068	2.775	4.105	4.168	$C_{32}H_{48}N_6O_4Ni$	-
EGIQER	3.082	2.776	3.082	2.776	4.125	4.172	$C_{32}H_{54}N_4O_8Ni$	-
OROGIM	3.071	2.756	3.071	2.756	4.086	4.166	$C_{34}H_{58}N_4O_8Ni$	$C_i$
<i>Valor medio 2</i>	<b>3.076</b>	<b>2.775</b>	<b>3.076</b>	<b>2.775</b>	<b>4.118</b>	<b>4.168</b>		

Los valores son bastante parecidos por lo que no parece tener mucha influencia el tipo de átomo del ligando. Los valores medios de todas las distancias N-N, a efectos de posible comparación, son:

	Núm.	Distancias (Å)					
		$d_1$	$d_2$	$d_3$	$d_4$	$d_5$	$d_6$
<i>Valor medio 1</i>	5	3.093	2.778	3.108	2.800	4.148	4.193
<i>Valor medio 2</i>	10	3.076	2.775	3.076	2.775	4.118	4.168
<i>Valor medio ponderado</i>		<b>3.082</b>	<b>2.776</b>	<b>3.087</b>	<b>2.783</b>	<b>4.128</b>	<b>4.176</b>

Los valores de las distancias Ni-N y Ni-átomo de ligando son:

Refcode	Distancias(Å)							
	$d_7$	$d_8$	$d_9$	$d_{10}$	Ni-N	Ni-N	Ni-O	Ni-O
VAQPAE	2.072	2.099	2.072	2.099	2.175	2.175	-	-
BAQDEC	2.104	2.132	2.040	2.069	2.143	2.093	-	-
VASPEI	2.081	2.086	2.081	2.086	2.116	2.116	-	-
FEQLIW	2.065	2.100	2.065	2.100	2.169	2.169	-	-
MOFXOU	2.081	2.098	2.081	2.098	2.122	2.122	-	-
<i>Valor medio 1</i>	<b>2.081</b>	<b>2.103</b>	<b>2.068</b>	<b>2.090</b>	<b>2.145</b>	<b>2.135</b>	-	-
XUWQEL	2.048	2.083	2.048	2.083	-	-	2.177	2.177
DIGYIB 1	2.065	2.069	2.065	2.069	-	-	2.218	2.218
DIGYIB 2	2.066	2.093	2.066	2.093	-	-	2.086	2.086
BAQCUR	2.054	2.079	2.054	2.079	-	-	2.204	2.204

BAQDAY	2.057	2.091	2.057	2.091	-	-	2.158	2.158
BICWEQ	2.075	2.098	2.075	2.098	-	-	2.109	2.109
GIWDEZ	2.065	2.072	2.065	2.072	-	-	2.155	2.155
XULPID	2.052	2.084	2.052	2.084	-	-	2.126	2.126
EGIQER	2.062	2.086	2.062	2.086	-	-	2.126	2.126
OROGIM	2.043	2.083	2.043	2.083	-	-	2.176	2.176
<i>Valor medio 2</i>	<b>2.059</b>	<b>2.084</b>	<b>2.059</b>	<b>2.084</b>	-	-	<b>2.154</b>	<b>2.154</b>

En la tabla siguiente se recogen los valores medios de estas distancias:

	Num.	Distancias (Å)			
		$d_7$	$d_8$	$d_9$	$d_{10}$
<i>Valor medio 1</i>	5	2.081	2.103	2.068	2.090
<i>Valor medio 2</i>	10	2.059	2.084	2.059	2.084
<i>Valor medio total</i>		<b>2.066</b>	<b>2.090</b>	<b>2.062</b>	<b>2.086</b>

Al contrario de lo que ocurre con las distancias N-N, los valores medios de los dos conjuntos son algo diferentes.

Ahora vamos a estudiar las distancias N-N, fórmula y simetría para las 8 estructuras hexacoordinadas con puentes internos:

Refcode	Distancias (Å)						Fórmula	Simetría
	$d_1$	$d_2$	$d_3$	$d_4$	$d_5$	$d_6$		
BALPAG	3.001	2.823	2.974	2.825	4.105	4.110	$C_{20}H_{38}N_5O_2Ni^+ ClO_4^-$	-
KAGVOD	3.114	2.825	3.114	2.825	4.191	4.218	$C_{32}H_{50}N_6O_2Ni^{2+} 2 Cl^-$	$C_i$
BALXOC	3.131	2.823	3.131	2.823	4.194	4.237	$C_{26}H_{50}N_6O_2Ni^{2+} 2 ClO_4^-$	$C_i$
NIDQOH	3.156	2.829	3.156	2.829	4.231	4.245	$C_{26}H_{50}N_6O_2Ni^{2+} 2 ClO_4^-$	$C_i$
<b>WEQJAD</b>	2.902	<b>2.673</b>	2.902	<b>2.673</b>	<b>3.701</b>	4.177	$C_{24}H_{42}N_4O_4Ni$	$C_i$
<b>RILFIB</b>	3.045	<b>2.771</b>	3.045	2.771	<b>3.805</b>	<b>4.407</b>	$C_{24}H_{46}N_6O_2Ni^{2+} 2 ClO_4^-$	$C_i$
YIMNAJ	3.082	2.822	3.082	2.822	4.163	4.195	$C_{24}H_{48}N_4O_2Ni^{2+} 2 ClO_4^-$	$C_i$
KEYXIW	3.089	2.850	3.089	2.850	4.177	4.299	$C_{28}H_{52}N_4O_4Ni^{2+} 2 ClO_4^-$	$C_i$
<i>Valor medio</i>	<b>3.065</b>	<b>2.802</b>	<b>3.062</b>	<b>2.802</b>	<b>4.071</b>	<b>4.236</b>		

En las estructuras de *refcode* WEQJAD y RILFIB, que presentan valores anómalos en algunas distancias, los ligandos del átomo de níquel no están perpendiculares al plano N.

Los valores de las distancias Ni-N y Ni-átomo de ligando son:

<i>Refcode</i>	Distancias (Å)							
	$d_7$	$d_8$	$d_9$	$d_{10}$	Ni-N	Ni-N	Ni-O	Ni-O
BALPAG	2.043	2.052	2.064	2.061	2.109	-	-	2.100
KAGVOD	2.096	2.109	2.096	2.109	-	-	2.255	2.255
BALXOC	2.097	2.118	2.097	2.118	-	-	2.100	2.100
NIDQOH	2.115	2.123	2.115	2.123	-	-	2.089	2.089
WEQJAD	1.850	2.088	1.850	2.088	-	-	2.358	2.358
RILFIB	1.903	2.203	1.903	2.203	-	-	2.301	2.301
YIMNAJ	2.082	2.097	2.082	2.097	-	-	2.148	2.148
KEYXIW	2.088	2.115	2.088	2.115	-	-	2.137	2.137
<i>Valor medio</i>	<b>2.034</b>	<b>2.113</b>	<b>2.037</b>	<b>2.114</b>			<b>2.186</b>	<b>2.186</b>

Los resultados anómalos se siguen produciendo en los mismos compuestos.

Finalmente, vamos a estudiar las distancias N-N, fórmula y simetría para las 9 estructuras hexacoordinadas formando cadenas son:

<i>Refcode</i>	Distancias (Å)						Fórmula	Simetría
	$d_1$	$d_2$	$d_3$	$d_4$	$d_5$	$d_6$		
QIQGIG	3.132	2.741	3.061	2.802	4.119	4.159	(C <sub>27</sub> H <sub>43</sub> N <sub>5</sub> O <sub>2</sub> Ni) <sub>n</sub>	-
QIQGEC	3.058	2.778	3.058	2.778	4.105	4.192	(C <sub>28</sub> H <sub>44</sub> N <sub>4</sub> O <sub>4</sub> Ni) <sub>n</sub>	$C_i$
XUWQEL	3.078	2.773	3.078	2.773	4.119	4.167	(C <sub>32</sub> H <sub>52</sub> N <sub>6</sub> O <sub>12</sub> Ni <sub>2</sub> <sup>2-</sup> ) <sub>n</sub> C <sub>20</sub> H <sub>44</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub> Ni <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	$C_i$
CESNOD	3.029	2.815	3.029	2.815	4.095	4.174	(C <sub>40</sub> H <sub>80</sub> N <sub>8</sub> O <sub>8</sub> Cr <sub>2</sub> Ni <sub>2</sub> ) <sub>n</sub>	$C_i$
KIHQIB	3.080	2.804	3.080	2.804	4.136	4.195	(C <sub>40</sub> H <sub>80</sub> N <sub>8</sub> O <sub>8</sub> Mo <sub>2</sub> Ni <sub>2</sub> ) <sub>n</sub>	
YEPQIT	3.082	2.785	3.082	2.785	4.149	4.159	(C <sub>44</sub> H <sub>80</sub> N <sub>8</sub> O <sub>8</sub> Ni <sub>2</sub> ) <sub>n</sub>	$C_i$
BIVZUC	3.078	2.783	3.078	2.783	4.121	4.179	(C <sub>44</sub> H <sub>80</sub> N <sub>8</sub> O <sub>8</sub> Ni <sub>2</sub> ) <sub>n</sub>	$C_i$
BIWBAL	3.070	2.738	3.070	2.738	4.077	4.150	(C <sub>58</sub> H <sub>100</sub> N <sub>8</sub> O <sub>12</sub> Ni <sub>2</sub> ) <sub>n</sub>	$C_i$
QIQGAY	3.125	2.735	3.125	2.735	4.122	4.183	(C <sub>58</sub> H <sub>86</sub> N <sub>8</sub> O <sub>12</sub> Ni <sub>2</sub> ) <sub>n</sub>	$C_i$
<i>Valor medio</i>	<b>3.081</b>	<b>2.772</b>	<b>3.073</b>	<b>2.779</b>	<b>4.116</b>	<b>4.173</b>		

Todos los compuestos presentan valores similares.

Los valores de las distancias Ni-N y Ni-O son:

<i>Refcode</i>	Distancias (Å)					
	$d_7$	$d_8$	$d_9$	$d_{10}$	<i>Ni-O</i>	<i>Ni-O</i>
QIQGIG	2.031	2.129	2.088	2.066	2.121	2.138
QIQGEC	2.052	2.079	2.052	2.079	2.116	2.116
XUWQEL	2.059	2.084	2.059	2.084	2.161	2.161
CESNOD	2.048	2.087	2.048	2.087	2.080	2.080
KIHQIB	2.068	2.098	2.068	2.098	2.103	2.103
YEPQIT	2.074	2.079	2.074	2.079	2.127	2.127
BIVZUC	2.061	2.089	2.061	2.089	2.140	2.140
BIWBAL	2.038	2.075	2.038	2.075	2.176	2.176
QIQGAY	2.061	2.091	2.061	2.091	2.192	2.192
<i>Valor medio</i>	<b>2.055</b>	<b>2.090</b>	<b>2.061</b>	<b>2.083</b>	<b>2.135</b>	<b>2.137</b>

Los valores medios son muy parecidos, no hay grandes discrepancias.

El resumen de los valores medios de las distancias N-N de compuestos hexacoordinados de níquel con ciclohexano adosado se recoge en la tabla siguiente:

<i>Numero de compuestos</i>	Distancias (Å)					
	$d_1$	$d_2$	$d_3$	$d_4$	$d_5$	$d_6$
15	3.082	2.776	3.087	2.783	4.128	4.176
8	3.065	2.802	3.062	2.802	4.071	4.236
9	3.081	2.772	3.073	2.779	4.116	4.173
<i>Valor medio ponderado</i>	<b>3.077</b>	<b>2.781</b>	<b>3.077</b>	<b>2.787</b>	<b>4.110</b>	<b>4.190</b>

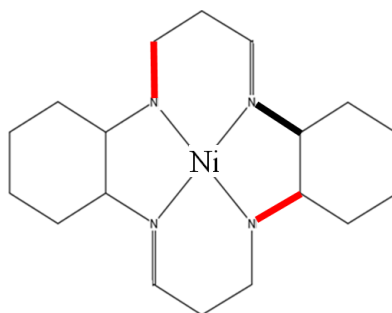
Las distancias del primer y tercer grupo son bastante parecidas.

Atendiendo a la planaridad que presentan los compuestos hexacoordinados, podemos decir que todas son tipo **conformación 1**. Dos de estas estructuras, las de *refcode* WEQJAD y RILFIB,



presentan desviaciones en sus ángulos de torsión:  $\tau_7$  y  $\tau_{14}$  tiene valores de  $147^\circ$  para la primera, y  $\tau_7$  y  $\tau_{14}$  tiene  $160^\circ$  y  $\tau_3$  y  $\tau_{10}$   $164^\circ$ , para la segunda.

Como excepción en los compuestos de níquel hexacoordinados con ciclohexano adosado, tenemos la estructura de *refcode* BALPAG con una conformación que no está dentro de las obtenidas para el macrociclo libre y que tampoco se ha visto en anteriores casos:



Como colofón a esta parte del estudio vamos a comparar los valores medios de las distancias N-N para los compuestos níquel con ciclohexano adosado:

	Distancias (Å)					
	$d_1$	$d_2$	$d_3$	$d_4$	$d_5$	$d_6$
Tetra-	2.821	2.651	2.831	2.655	3.839	3.893
Hexa-	3.077	2.781	3.077	2.787	4.110	4.190

Se observa que la distancia entre los átomos de nitrógeno de los compuestos hexacoordinados de níquel con benceno adosado es mayor que la obtenida para los tetracoordinados.

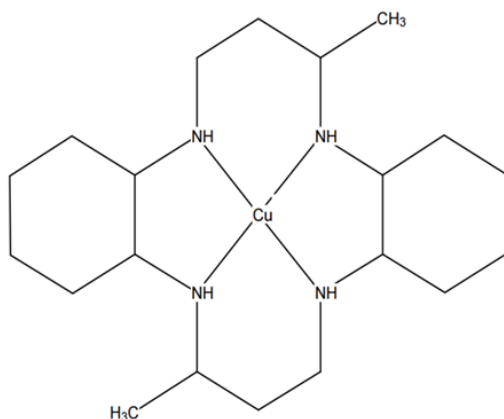
Asimismo, las distancias Ni-N son:

	Distancias (Å)			
	$d_7$	$d_8$	$d_9$	$d_{10}$
Tetra-	1.917	1.951	1.928	1.948
Hexa-	2.055	2.096	2.055	2.092

Al igual que ocurre para las distancias N-N, las distancias Ni-N son mayores para los compuesto hexacoordinados con ciclohexano adosado que para los tetracoordinados.

IV.2.4.- Estudio conformacional del macrociclo con ciclohexano adosado complejado con cobre

Hay un total de 41 estructuras. Todas llevan metilo en las posiciones  $C_1$  y  $C_6$  a excepción de las *refcode* REPLOO, REPLUU y REPMAB que llevan etilo en la misma posición y la de *refcode* RADMIC que lleva metilo en  $C_1$ ,  $C_3$ ,  $C_6$  y  $C_8$ . Por tanto la fórmula general de este macrociclo complejado con cobre será  $C_{20}H_{40}N_4Cu$ :



La distribución según la coordinación alrededor del átomo de cobre es:

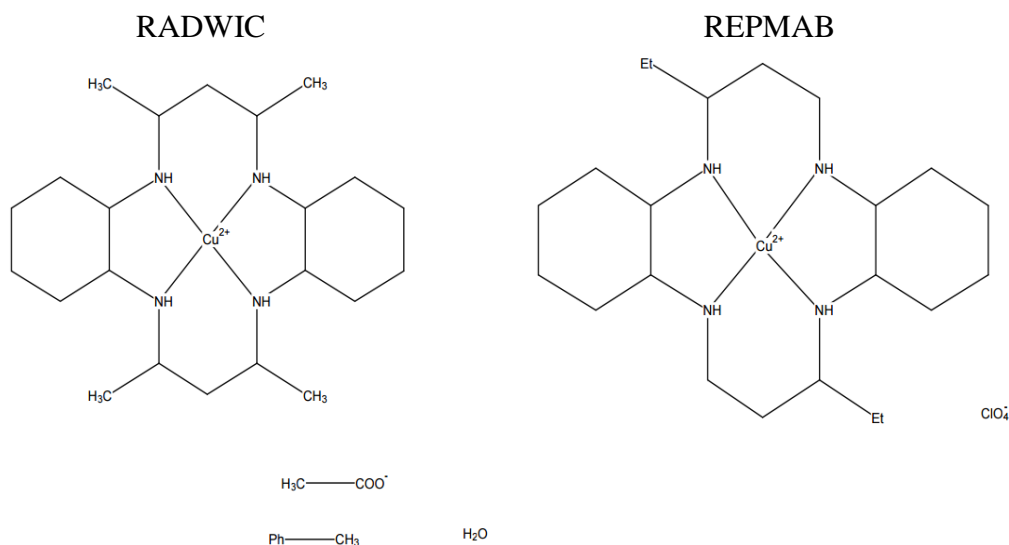
- 9 tetracoordinados
- 11 pentacoordinados
- 21 hexacoordinados.

Los vamos a estudiar por separado.

Las 9 estructuras tetracoordinadas presentan 3 situaciones diferentes:

- 4 estructuras catiónicas en las que solo cambian los sustituyentes en  $C_1$  y  $C_6$ .
- 2 estructuras catiónicas con puentes internos  $-C-C-$  y  $-C-C-C-$  entre los átomos de nitrógeno adyacentes.
- 3 estructuras con sustituyentes  $-CH_2-\dots$ , en dos átomos de nitrógeno opuestos.

Teniendo en cuenta que la estructura de *refcode* RADWIC lleva cuatro grupos metilo en lugar de dos y la de *refcode* REPMAB lleva etilo en lugar de metilo, la fórmula de ambas es  $C_{22}H_{44}N_4Cu^{2+}$ :



Los datos de las distancias N-N, fórmula y elementos de simetría de todos ellos se recogen en la tabla siguiente:

Refcode	Distancias (Å)						Fórmula	Sim.
	$d_1$	$d_2$	$d_3$	$d_4$	$d_5$	$d_6$		
BASPAN	2.986	2.722	2.986	2.722	4.031	4.049	$C_{20}H_{40}N_4Cu^{2+} 2 CHO_3^-$	$C_i$
WAGNIB	2.952	2.785	2.959	2.783	4.015	4.100	$C_{20}H_{40}N_4Cu^{2+} 2 ClO_4^-$	-
REPMAB	2.989	2.742	2.989	2.742	4.033	4.081	$C_{22}H_{44}N_4Cu^{2+} 2 ClO_4^-$	$C_i$
RADWIC	2.882	2.746	2.882	2.746	3.915	3.978	$C_{22}H_{44}N_4Cu^{2+} 2 Ac^-$	$C_2$
Valor medio 1	<b>2.952</b>	<b>2.749</b>	<b>2.954</b>	<b>2.748</b>	<b>3.999</b>	<b>4.052</b>		
QUHRAN	3.142	2.483*	3.142	2.483	3.979	4.030	$C_{24}H_{44}N_4Cu^{2+} 2 ClO_4^-$	$C_i$
SABXOJ	3.197	2.622*	3.059	2.664	4.027	4.099	$C_{26}H_{48}N_4Cu^{2+} 2 ClO_4^-$	-
Valor medio 2	<b>3.170</b>	<b>2.553</b>	<b>3.101</b>	<b>2.574</b>	<b>4.003</b>	<b>4.065</b>		
OCOSUU	3.034	2.752	2.960	2.793	4.045	4.120	$C_{26}H_{52}N_4O_2Cu^{2+} 2 ClO_4^-$	-
BUJYOV	2.935	2.753	3.035	2.773	3.989	4.053	$C_{34}H_{52}N_4Cu^{2+} 2 Cl^-$	-
DIXZOZ	3.002	2.751	3.002	2.751	4.032	4.121	$C_{40}H_{54}N_6Cu^{2+} 2 Cl^-$	$C_i$
Valor medio 3	<b>2.990</b>	<b>2.752</b>	<b>2.999</b>	<b>2.772</b>	<b>4.022</b>	<b>4.098</b>		
Valor medio ponderado	<b>3.013</b>	<b>2.750**</b>	<b>3.002</b>	<b>2.758</b>	<b>4.008</b>	<b>4.070</b>		

\*Los valores se encuentran condicionados por la existencia de puentes internos N----N.

\*\*No se han tenido en cuenta los valores anómalos anteriores.

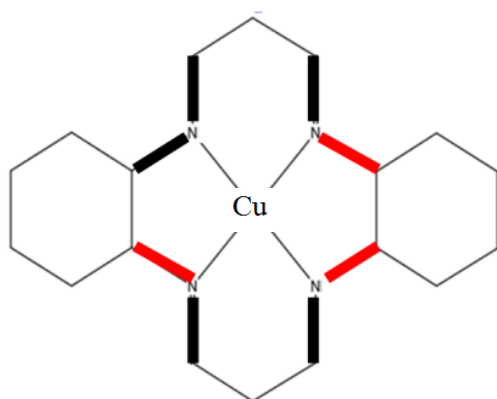
Los valores de las distancias Cu-N son:

Refcode	Distancias (Å)			
	$d_7$	$d_8$	$d_9$	$d_{10}$
BASPAN	2.016	2.025	2.016	2.025
WAGNIB	2.010	2.055	2.007	2.058
REPMAB	2.016	2.040	2.016	2.040
RADWIC	1.959	2.011	1.959	2.011
QUHRAN	1.990	2.015	1.990	2.015
SABXOJ	2.030	2.070	2.011	2.057
OCOSUU	2.028	2.070	2.018	2.051
BUJYOV	2.017	2.050	1.990	2.035
DIXZOZ	2.011	2.061	2.011	2.061
<i>Valor medio</i>	<b>2.009</b>	<b>2.045</b>	<b>2.002</b>	<b>2.039</b>

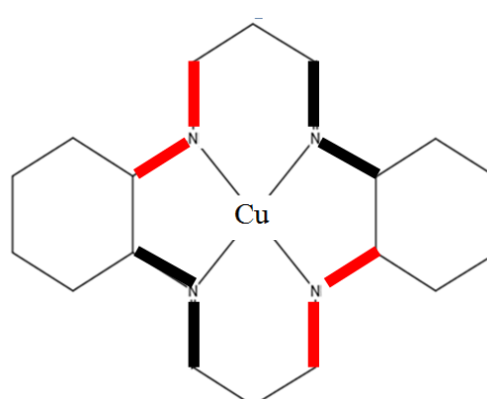
En lo referente a la planaridad, obtenemos lo siguiente:

- BASPAN, REPMAB, OCOSUU y DIXZOZ son del tipo **conformación 1**. En algún caso presentan desviaciones de la planaridad en uno o más de sus ángulos de torsión, como ocurre con OCOSUU que en  $\tau_4$  su valor es  $164^\circ$  y en  $\tau_6$  y  $\tau_{11}$  su valor es de  $155^\circ$ . El compuesto de *refcode* DIXZOZ, en  $\tau_6$  y  $\tau_{13}$  tiene un valor de  $161^\circ$  y en  $\tau_7$  y  $\tau_{14}$  un valor de  $164^\circ$ .

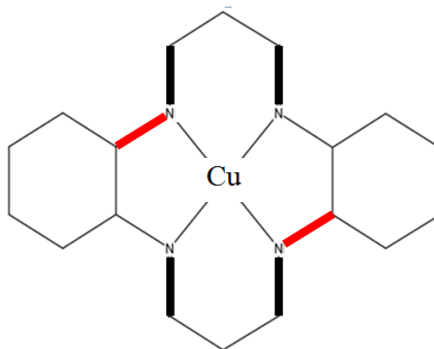
OCOSUU



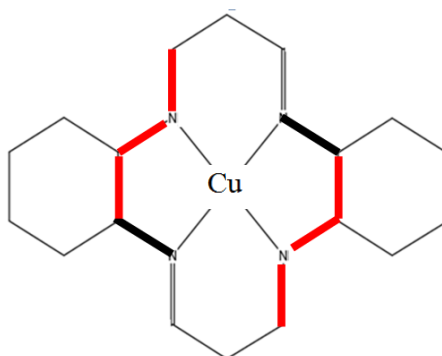
DIXZOZ



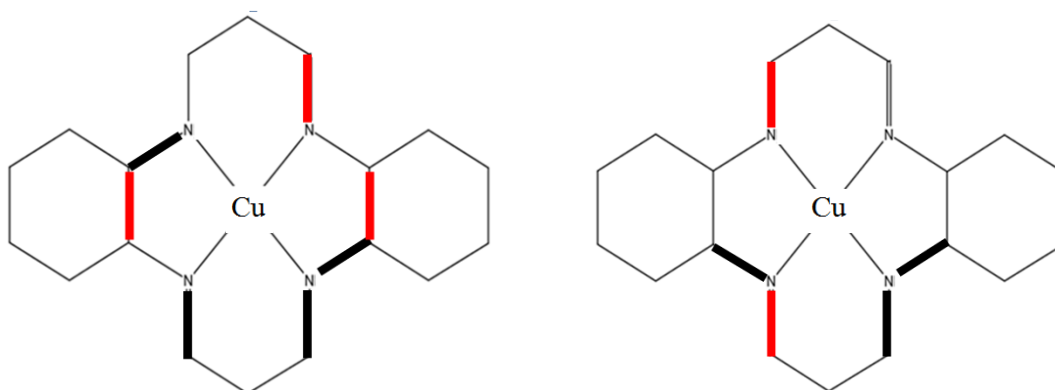
- WAGNIB y RADWIC tienen **conformación 2**, con desviación en sus ángulos de torsión  $\tau_6$  y  $\tau_{13}$ ,  $163$ - $164^\circ$  en el primer caso de WAGNIB y  $143^\circ$  en ambos ángulos en el segundo:



- QUHRAN es **conformación 6**, con centro de inversión, y se desvía ligeramente en los ángulos  $\tau_5$  y  $\tau_{11}$  con un valor de  $18^\circ$ , en  $\tau_6$  y  $\tau_{13}$  con  $159^\circ$  y en  $\tau_7$  y  $\tau_{14}$  con  $156^\circ$ , quedando de la siguiente forma:



- Las estructuras de *refcode* BUJYOV y SABXOJ tienen una conformación que no se encuentra entre las 20 obtenidas para el macrociclo libre:



Las 11 estructuras pentacoordinadas presentan cuatro situaciones diferentes:

- 5 pentacoordinadas (1 Cu-N, 4 Cu-O).
- 2 pentacoordinadas dímero puente molibdato y wolframato, respectivamente.
- 1 pentacoordinada con puente interno N-C-N-.

- 3 pentacoordinadas, con puente Cu-O-C-C-N, con puente Cu-N-C-C-N y con sustituyente -C-C-N en el átomo de nitrógeno opuesto, y otra con Cu-C-C-C-N y un sustituyente -C-C-C-OH en el átomo de nitrógeno opuesto.

No presentan elementos de simetría.

Los valores de las distancias N-N y su fórmula son:

Refcode	Distancias (Å)						Fórmula
	$d_1$	$d_2$	$d_3$	$d_4$	$d_5$	$d_6$	
GOMROP	3.048	2.746	2.940	2.745	4.041	4.083	$C_{20}H_{40}N_7Cu^{2+} ClO_4^-$
INOWEN	3.055	2.740	2.942	2.711	4.050	4.053	$C_{20}H_{42}N_4OCu^{2+} C_7H_3NO_4^{2-}$
XULPOJ	2.938	2.723	3.037	2.731	4.025	4.064	$C_{20}H_{42}N_4OCu^{2+} Cl^- C_6H_4NO_2^-$
WIMGEF	2.960	2.743	3.015	2.750	4.045	4.068	$C_{21}H_{41}N_4O_2Cu^+ ClO_4^-$
XOPSOK	2.960	2.750	3.019	2.720	4.031	4.071	$C_{30}H_{44}N_4O_8Cu$
KIHQAT	3.020	2.745	2.960	2.742	4.026	4.089	$C_{40}H_{80}N_8O_4MoCu_2^{2+} MoO_4^{2-}$
KIHQEX	2.968	2.685	3.023	2.708	4.012	4.047	$C_{40}H_{80}N_8O_4WCu_2^{2+} WO_4^{2-}$
KOLGIC	3.192	2.746	2.273	2.745	3.812	3.877	$C_{21}H_{42}N_4OCu^{2+} 2 ClO_4^-$
SUSVIL	3.104	2.781	2.912	2.720	4.056	4.085	$C_{22}H_{42}N_4O_2Cu^{2+} 2 ClO_4^-$
SOVFUF	3.034	2.810	3.036	2.782	4.039	4.212	$C_{25}H_{46}N_6OCu^{2+} 2 ClO_4^-$
OCOSOO	2.939	2.778	3.094	2.823	4.009	4.168	$C_{26}H_{51}N_4O_2Cu^{2+} 2 Cl^-$
Valor medio	<b>3.020</b>	<b>2.750</b>	<b>2.998</b>	<b>2.743</b>	<b>4.033</b>	<b>4.094</b>	

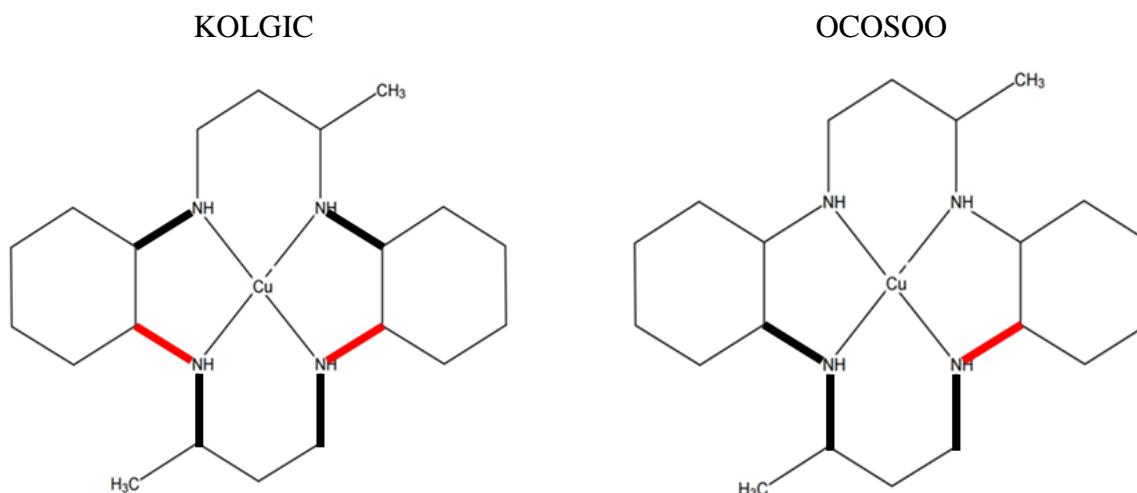
El valor excesivamente bajo de la distancia  $d_3$  en el compuesto de refcode KOLGIC se debe a la existencia de un puente interno N-C-N.

Las distancias Cu-N de los compuestos pentacoordinados son:

Refcode	Distancias (Å)			
	$d_7$	$d_8$	$d_9$	$d_{10}$
GOMROP	2.034	2.052	2.030	2.053
INOWEN	2.032	2.048	2.028	2.018
XULPOJ	2.012	2.028	2.023	2.051
WIMGEF	2.032	2.052	2.022	2.035
XOPSOK	2.003	2.047	2.039	2.041
KIHQAT	2.027	2.057	2.014	2.052

KIHQEX	2.001	2.039	2.023	2.081
KOLGIC	2.042	2.031	2.039	2.060
SUSVIL	2.047	2.069	2.039	2.060
SOVFUF	2.034	2.124	2.022	2.098
OCOSOO	2.022	2.093	2.042	2.098
<i>Valor medio</i>	<b>2.026</b>	<b>2.058</b>	<b>2.028</b>	<b>2.053</b>

Respecto a la planaridad todos los compuestos pentacoordinados de cobre con ciclohexano adosado son **conformación 1**, excepto los compuestos de *refcode* KOLGIC (quizá debido al puente interno -C- entre los átomos N3 y N4) y OCOSOO, que presenta una conformación que no está entre las 20 encontradas para el macrociclo sin complejar.



Las 21 estructuras hexacoordinadas de presentan un centro de inversión a excepción de las de *refcode* SOVGAM (con dos puentes internos Cu-O-C-C-N) y TICMEY (N≡C-Fe). Todas tienen ángulo de mordedura con valores próximos a 180°.

Estas estructuras presentan tres situaciones diferentes:

- 7 hexacoordinadas (1 Cu-N, 5 Cu-O y 1 Cu-S). Dos de ellas son catiónicas.
- 6 hexacoordinadas con puentes internos, una de ellas neutra.
- 8 hexacoordinadas formando cadenas, todas ellas neutras.

Los datos de las distancias N-N y su fórmula se recogen en la tabla siguiente:

Refcode	Distancias (Å)						Fórmula
	$d_1$	$d_2$	$d_3$	$d_4$	$d_5$	$d_6$	
FEQLOC	3.007	2.739	3.007	2.739	4.038	4.097	$C_{24}H_{46}N_6Cu^{2+} 2 PF_6^-$
TEHSUV	3.002	2.725	3.002	2.725	4.033	4.076	$C_{20}H_{44}N_4O_2Cu^{2+} 2 Cl^-$
QOFQIM	2.979	2.740	2.979	2.740	4.004	4.090	$C_{20}H_{40}N_4O_8Cl_2Cu$
WIMVIY	2.988	2.740	2.988	2.740	4.011	4.097	$C_{20}H_{40}N_4O_8Cl_2Cu$
GIWGID	2.991	2.733	2.991	2.733	4.025	4.078	$C_{30}H_{50}N_4O_8Cu$
EGIQIV	2.991	2.729	2.991	2.729	4.027	4.070	$C_{32}H_{54}N_4O_8Cu$
REYWEX	2.940	2.772	2.940	2.772	4.026	4.055	$C_{22}H_{46}N_4S_2Cu$
<i>Valor medio 1</i>	<b>2.985</b>	<b>2.740</b>	<b>2.985</b>	<b>2.740</b>	<b>4.023</b>	<b>4.080</b>	
CEKHAB	3.038	2.789	3.038	2.789	4.095	4.153	$C_{32}H_{50}N_6Cu^{2+} 2 ClO_4^-$
KAGWAQ	3.042	2.760	3.042	2.760	4.055	4.159	$C_{32}H_{50}N_6Cu^{2+} 2 ClO_4^-$
WEQJEH	3.045	2.768	3.045	2.768	4.064	4.166	$C_{24}H_{42}N_4O_4Cu$
SUZTEM	3.032	2.803	3.032	2.803	4.090	4.169	$C_{24}H_{46}N_6O_2Cu^{2+} 2 Cl^-$
RILTOV	3.062	2.780	3.062	2.780	4.085	4.173	$C_{24}H_{46}N_6O_2Cu^{2+} 2 ClO_4^-$
SOVGAM	3.068	2.786	3.092	2.810	4.116	4.206	$C_{26}H_{49}N_5O_3Cu^{2+} 2 ClO_4^-$
<i>Valor medio 2</i>	<b>3.048</b>	<b>2.781</b>	<b>3.052</b>	<b>2.785</b>	<b>4.084</b>	<b>4.173</b>	
TICMEY	3.013	2.761	3.009	2.760	4.048	4.121	$(C_{25}H_{40}N_{10}OFeCu)_n$
REPLOO	3.006	2.747	3.006	2.747	4.037	4.107	$(C_{82}H_{132}N_{28}Mo_2Cu_3)_n$
REPLUW	3.004	2.745	3.004	2.745	4.034	4.103	$(C_{82}H_{132}N_{28}WCu_3)_n$
XOPSIE	2.989	2.721	2.989	2.721	4.038	4.046	$(C_{24}H_{42}N_4O_4Cu)_n$
YEPQOZ	2.944	2.730	2.944	2.730	4.045	4.059	$(C_{28}H_{44}N_4O_4Cu)_n$
ULOLOW	2.988	2.724	2.988	2.724	4.016	4.085	$(C_{32}H_{48}N_8O_{10}Cu_2)_n$
CESNUJ	2.965	2.723	2.965	2.723	3.996	4.055	$(C_{40}H_{80}N_8Cr_2Cu_2)_n$
QOBYOW	2.996	2.739	2.996	2.739	4.008	4.110	$(C_{44}H_{80}N_8O_8Cu_2)_n$
<i>Valor medio 3</i>	<b>2.988</b>	<b>2.736</b>	<b>2.988</b>	<b>2.736</b>	<b>4.028</b>	<b>4.086</b>	
<i>Valor medio ponderado</i>	<b>3.004</b>	<b>2.750</b>	<b>3.005</b>	<b>2.751</b>	<b>4.042</b>	<b>4.110</b>	

Las distancias son similares sobre todo las del primer y tercer grupo, prácticamente igual. Las del segundo grupo son algo mayores.

El valor medio ponderado se calcula a efectos de posibles comparaciones.

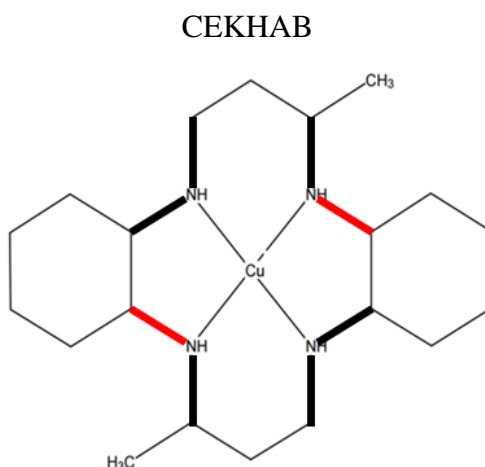


El valor medio de las distancias Cu-N para los compuestos hexacoordinados de cobre con ciclohexano adosado es:

<i>Refcode</i>	Distancias(Å)			
	$d_7$	$d_8$	$d_9$	$d_{10}$
FEQLOC	2.019	2.048	2.019	2.048
TEHSUV	2.016	2.018	2.016	2.038
QOFQIM	2.002	2.045	2.002	2.045
WIMVIY	2.005	2.048	2.005	2.48
GIWGID	2.013	2.039	2.013	2.039
EGIQIV	2.014	2.035	2.014	2.035
REYWEX	2.013	2.027	2.013	2.027
<i>Valor medio 1</i>	<b>2.012</b>	<b>2.040</b>	<b>2.012</b>	<b>2.040</b>
CEKHAB	2.047	2.077	2.047	2.077
KAGWAQ	2.028	2.080	2.028	2.080
WEQJEH	2.032	2.083	2.032	2.083
SUZTEM	2.045	2.085	2.045	2.085
RILTOV	2.042	2.093	2.042	2.093
SOVGAM	2.040	2.110	2.076	2.094
<i>Valor medio 2</i>	<b>2.039</b>	<b>2.088</b>	<b>2.045</b>	<b>2.085</b>
TICMEY	2.021	2.059	2.027	2.063
REPLOO	2.019	2.054	2.019	2.054
REPLUW	2.017	2.052	2.017	2.052
XOPSIE	2.019	2.023	2.019	2.054
YEPQOZ	2.022	2.029	2.022	2.029
ULOLOW	2.008	2.042	2.008	2.042
CESNUJ	1.988	2.028	1.988	2.028
QOBYOW	2.004	2.055	2.004	2.055
<i>Valor medio 3</i>	<b>2.012</b>	<b>2.043</b>	<b>2.013</b>	<b>2.043</b>
<i>Valor medio ponderado</i>	<b>2.020</b>	<b>2.055</b>	<b>2.022</b>	<b>2.054</b>

Como en el caso de las distancias N-N también son algo mayores las del segundo grupo.

En lo que se refiere a la planaridad todos los compuestos hexacoordinados de cobre con ciclohexano adosado son tipo **conformación 1** excepto el compuesto de *refcode* CEKHAB cuyos ángulos de torsión  $\tau_4$  y  $\tau_{11}$  miden  $164^\circ$ .



Como resumen, los valores medios de las distancias N-N de los compuestos de cobre con ciclohexano adosado tetra-, penta- y hexa-coordinados son:

	Distancias (Å)					
	$d_1$	$d_2$	$d_3$	$d_4$	$d_5$	$d_6$
Tetra-	3.013	2.750	3.002	2.758	4.008	4.070
Penta-	3.020	2.750	2.998	2.743	4.033	4.094
Hexa-	3.004	2.750	3.005	2.751	4.042	4.110

Los valores medios de las distancias Cu-N para los compuestos de cobre con ciclohexano adosado tetra-, penta- y hexa-coordinados son:

	Distancias (Å)			
	$d_7$	$d_8$	$d_9$	$d_{10}$
Tetra-	2.009	2.045	2.002	2.039
Penta-	2.026	2.058	2.028	2.055
Hexa-	2.020	2.055	2.022	2.054

Como conclusión podemos sugerir que los valores de las distancias N-N y Cu-N en los complejos de cobre con ciclohexano adosado son bastante parecidos para los compuestos tetra-, penta- y hexacoordinados.

## IV.2.5.- Estudio conformacional del macrociclo con ciclohexano adosado complejoado con zinc

Hay 18 complejos, ninguno tetracoordinado:

- 5 pentacoordinados.
- 2 penta y hexacoordinados de *refcode* FEQYUV (puente de molibdato) y COQMEA (puente de wolframato), neutros.
- 11 hexacoordinados.

Todas estas estructuras llevan un grupo metilo en posiciones C<sub>3</sub> y C<sub>8</sub>, a excepción de la de *refcode* RADWUI que los lleva también en C<sub>1</sub> y C<sub>6</sub>. Por lo tanto la fórmula general será **C<sub>20</sub>H<sub>40</sub>N<sub>4</sub>Zn**.

Estas estructuras las vamos a estudiar por separado.

Los 5 compuestos pentacoordinados son catiónicos y no tienen simetría alguna. Las distancias N-N y sus fórmulas se recogen en la tabla siguiente:

<i>Refcode</i>	Distancias (Å)						Fórmula	5º ligando
	<i>d</i> <sub>1</sub>	<i>d</i> <sub>2</sub>	<i>d</i> <sub>3</sub>	<i>d</i> <sub>4</sub>	<i>d</i> <sub>5</sub>	<i>d</i> <sub>6</sub>		
BUJVUR	3.004	2.784	3.154	2.800	4.149	4.161	<b>C<sub>20</sub>H<sub>40</sub>N<sub>7</sub>Zn<sup>+</sup> N<sub>3</sub><sup>-</sup></b>	-N-N-N
GUCHAN	3.016	2.780	3.135	2.781	4.139	4.151	<b>C<sub>21</sub>H<sub>40</sub>N<sub>5</sub>OZn<sup>+</sup> Cl<sup>-</sup></b>	-N-C-O
NIJWAE	3.034	2.804	3.166	2.764	4.098	4.230	<b>C<sub>21</sub>H<sub>40</sub>N<sub>5</sub>SZn<sup>+</sup> CNS<sup>-</sup></b>	-N-C-S
XUQZAK	2.995	2.783	3.174	2.792	4.133	4.180	<b>C<sub>20</sub>H<sub>42</sub>N<sub>4</sub>OZn<sup>2+</sup> Cl<sup>-</sup></b> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	-OH <sub>2</sub>
RADWOI	2.942	2.791	3.226	2.824	4.111	4.221	<b>C<sub>23</sub>H<sub>48</sub>N<sub>4</sub>OZn<sup>2+</sup> ClO<sub>4</sub><sup>-</sup></b>	-OH-C
FEQYUV	3.157	2.769	3.043	2.793	4.114	4.214	<b>C<sub>40</sub>H<sub>80</sub>N<sub>8</sub>O<sub>8</sub> Mo<sub>2</sub>Zn<sub>2</sub></b>	molibdato
COQMEA	3.149	2.796	3.091	2.831	4.167	4.232	<b>C<sub>40</sub>H<sub>80</sub>N<sub>8</sub>O<sub>8</sub> W<sub>2</sub>Zn<sub>2</sub></b>	wolframato
<i>Valor medio</i>	<b>3.042</b>	<b>2.787</b>	<b>3.141</b>	<b>2.798</b>	<b>4.130</b>	<b>4.198</b>		

Las distancias Zn-N y Zn-átomo del 5º ligando son:

<i>Refcode</i>	Distancias (Å)					
	<i>d</i> <sub>7</sub>	<i>d</i> <sub>8</sub>	<i>d</i> <sub>9</sub>	<i>d</i> <sub>10</sub>	Zn-N	Zn-O
BOVJUR	2.111	2.128	2.122	2.143	1.996	-
GUCHAN	2.128	2.119	2.122	2.121	1.986	-
NIJWAE	2.075	2.131	2.094	2.197	2.028	-
XUQZAK	2.106	2.120	2.095	2.129	-	2.058

RADWOI	2.101	2.116	2.134	2.189	-	2.073
FEQYUV	2.078	2.121	2.077	2.132	-	2.124
COQMEA	2.031	2.053	2.021	2.057	-	2.323
<i>Valor medio</i>	<b>2.090</b>	<b>2.113</b>	<b>2.095</b>	<b>2.138</b>		

Dentro de las 11 estructuras hexacoordinadas de zinc con ciclohexano adosado, todas con centro de inversión (a excepción de CAGCAP y KAHBUQ) y ángulos de mordedura próximos a 180°, se pueden hacer 3 conjuntos:

- 3 compuestos hexacoordinados con grupos -NO<sub>2</sub>, -OH<sub>2</sub> y -O, respectivamente.
- 4 compuestos hexacoordinados tipo cadena.
- 4 compuestos hexacoordinados con puentes internos.

A ellos hay que sumarle los dos anteriores de refcode FEQYUV y COQMEA. Las vamos a estudiar todas juntas.

Refcode	Distancias (Å)						Fórmula
	$d_1$	$d_2$	$d_3$	$d_4$	$d_5$	$d_6$	
HOLZEN	3.073	2.781	3.073	2.781	4.071	4.217	<b>C<sub>20</sub>H<sub>40</sub>N<sub>6</sub>O<sub>4</sub>Zn</b>
NINZEP	3.129	2.798	3.129	2.798	4.169	4.227	<b>C<sub>20</sub>H<sub>44</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>Zn<sup>2+</sup> 2Cl<sup>-</sup></b>
VIMNUB	3.132	2.795	3.132	2.795	4.164	4.232	<b>C<sub>30</sub>H<sub>48</sub>N<sub>4</sub>O<sub>10</sub>Zn</b>
LIJYAF	3.163	2.825	3.163	2.825	4.238	4.243	<b>(C<sub>44</sub>H<sub>80</sub>N<sub>8</sub>O<sub>8</sub>Zn<sub>2</sub>)<sub>n</sub></b>
QOBYIQ	3.136	2.824	3.136	2.824	4.158	4.281	<b>(C<sub>44</sub>H<sub>80</sub>N<sub>8</sub>O<sub>8</sub>Zn<sub>2</sub>)<sub>n</sub></b>
FEQYOP (1)	3.117	2.820	3.117	2.820	4.159	4.247	<b>(C<sub>40</sub>H<sub>80</sub>N<sub>8</sub>O<sub>8</sub> Cr<sub>2</sub>Zn<sub>2</sub>)<sub>n</sub></b>
FEQYOP (2)	3.084	2.776	3.084	2.776	4.122	4.188	
SIWMUH	3.150	2.820	3.150	2.820	4.205	4.251	<b>(C<sub>60</sub>H<sub>88</sub>N<sub>8</sub>O<sub>16</sub> Zn<sub>2</sub>)<sub>n</sub></b>
QINFAU	3.180	2.842	3.180	2.842	4.259	4.271	<b>C<sub>24</sub>H<sub>42</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub>Zn</b>
LUJVOB	3.151	2.850	3.151	2.850	4.246	4.251	<b>C<sub>24</sub>H<sub>46</sub>N<sub>6</sub>O<sub>2</sub>Zn<sup>2+</sup> 2Cl<sup>-</sup></b>
CAGCAP	3.182	2.843	3.162	2.864	4.255	4.278	<b>C<sub>32</sub>H<sub>50</sub>N<sub>6</sub>Zn<sup>+</sup> ZnCl<sub>4</sub><sup>-</sup></b>
KAHBUQ	3.200	2.849	3.121	2.815	4.227	4.260	<b>C<sub>32</sub>H<sub>50</sub>N<sub>6</sub>Zn<sup>2+</sup> 2 Cl<sup>-</sup></b>
FEQYUV	3.157	2.769	3.043	2.793	4.114	4.214	<b>C<sub>40</sub>H<sub>80</sub>N<sub>8</sub>O<sub>8</sub> Mo<sub>2</sub>Zn<sub>2</sub></b>
COQMEA	3.149	2.796	3.091	2.831	4.167	4.232	<b>C<sub>40</sub>H<sub>80</sub>N<sub>8</sub>O<sub>8</sub> W<sub>2</sub>Zn<sub>2</sub></b>
<i>Valor medio</i>	<b>3.143</b>	<b>2.813</b>	<b>3.124</b>	<b>2.817</b>	<b>4.182</b>	<b>4.242</b>	

Las distancias Zn-N y Zn-átomo del ligando son:

Refcode	Distancias (Å)							
	$d_7$	$d_8$	$d_9$	$d_{10}$	Zn-N	Zn-N	Zn-O	Zn-O
HOLZEN	2.224	2.237	1.972	2.127	2.391	2.391	-	-
	1.972	2.127	2.224	2.237				
NINZEP	2.084	2.113	2.084	2.113	-	-	2.388	2.388
VIMNUB	2.153	2.143	2.033	2.113	-	-	2.099	2.099
	2.033	2.113	2.153	2.143				
LJYAF	2.119	2.122	2.119	2.122	-	-	2.218	2.218
QOBYIQ	2.079	2.140	2.079	2.140	-	-	2.248	2.248
FEQYUP (1)	2.079	2.124	2.079	2.124	-	-	2.204	2.204
FEQYUP (2)	2.056	2.094	2.056	2.094	-	-	2.329	2.329
SIWMUH	2.103	2.126	2.103	2.126	-	-	2.207	2.207
QINFAU	2.130	2.135	2.130	2.135	-	-	2.147	2.147
LUJVOB	2.123	2.126	2.123	2.126	-	-	2.165	2.165
CAGCAP	2.126	2.151	2.130	2.129	2.466	2.286	-	-
KAHBUQ	2.134	2.145	2.094	2.115	2.324	2.366	-	-
FEQYUV	2.097	2.128	2.090	2.121	-	-	2.261	2.174
COQMEA	2.125	2.098	2.044	2.134	-	-	2.369	2.323
<i>Valor medio</i>	<b>2.102</b>	<b>2.133</b>	<b>2.095</b>	<b>2.131</b>				

Como resumen del estudio de las distancias en los complejos de zinc con ciclohexano adosado ofrecemos las siguientes tablas:

	Distancias (Å)					
	$d_1$	$d_2$	$d_3$	$d_4$	$d_5$	$d_6$
Penta-	3.002	2.769	3.143	2.787	4.108	4.174
Hexa-	3.143	2.813	3.124	2.817	4.182	4.242

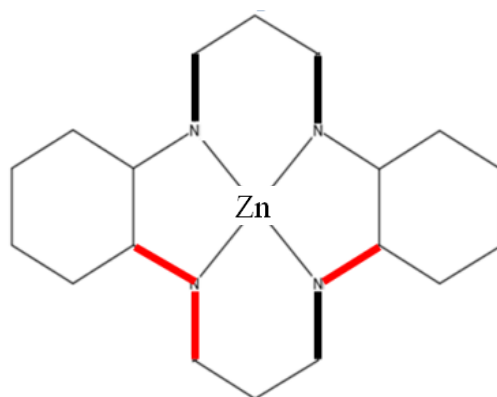
Las distancias N-N son, en general, algo mayores en los compuestos hexacoordinados de zinc con ciclohexano adosado respecto a los pentacoordinados.

Refcode	Distancias (Å)			
	$d_7$	$d_8$	$d_9$	$d_{10}$
Penta-	2.090	2.113	2.095	2.138
Hexa-	2.102	2.133	2.095	2.131

Las distancias Zn-N de los compuestos penta- y hexacoordinados de zinc con ciclohexano adosado tienen valores similares.

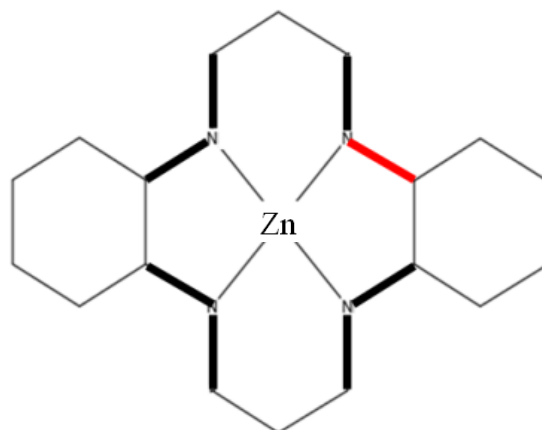
En lo referente a la planaridad todas las estructuras estudiadas, penta- y hexacoordinadas, de zinc son del tipo **conformación 1**, a excepción de la de refcode RADWOI (que posee grupos metilo en las posiciones C1,C3,C6 y C8) que es del tipo conformación 18:

### Conformación 18

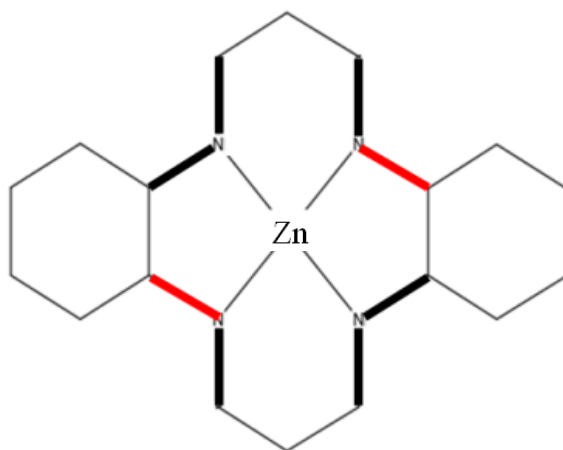


Todas ellas presentan valores próximos a la planaridad a excepción de:

- GUCHAN 164°, NIJWAE 161° y KAHBUR 164°.



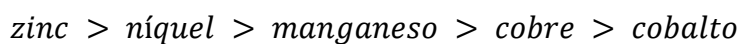
- FEQYOP (2 de 164°), LUJVOE (2 de 165°) y CAGCAP (2 de 163°), estos ángulos de torsión que se desvían de la planaridad son los que se encuentran en las posiciones  $\tau_4$  y  $\tau_{11}$ .



En la siguiente tabla se muestra los valores de las distancias N-N de todos los metales estudiados anteriormente para compuestos hexacoordinados:

<i>n° de compuestos</i>	<i>Metal</i>	Distancias (Å)					
		$d_1$	$d_2$	$d_3$	$d_4$	$d_5$	$d_6$
2	<i>Manganeso</i>	3.053	2.765	3.039	2.768	4.081	4.148
9	<i>Cobalto</i>	2.937	2.724	2.935	2.724	4.006	4.034
32	<i>Níquel</i>	3.077	2.781	3.077	2.787	4.110	4.190
21	<i>Cobre</i>	3.004	2.750	3.005	2.751	4.042	4.110
13/14	<i>Zinc</i>	3.143	2.813	3.124	2.817	4.182	4.242

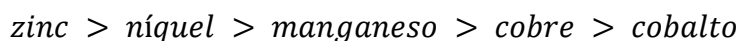
Ordenándolos de mayor a menor tamaño queda de la siguiente manera:



Las distancias Zn-N de todos los metales son:

<i>n° de compuestos</i>	<i>Metal</i>	Distancias (Å)			
		$d_7$	$d_8$	$d_9$	$d_{10}$
2	<i>Manganeso</i>	2.043	2.073	2.038	2.076
9	<i>Cobalto</i>	2.005	2.023	2.006	2.021
32	<i>Níquel</i>	2.052	2.090	2.061	2.083
21	<i>Cobre</i>	2.020	2.055	2.022	2.054
13/14	<i>Zinc</i>	2.102	2.133	2.095	2.131

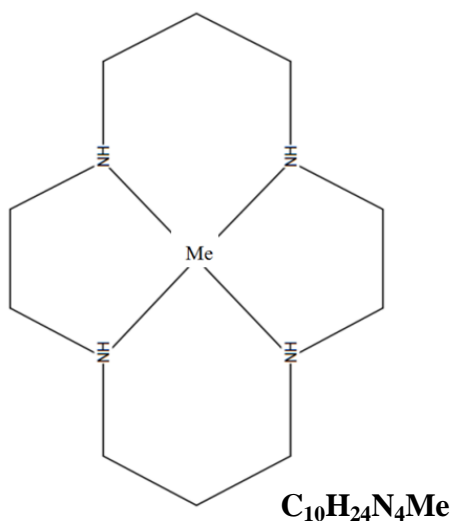
Ordenándolos de mayor a menor tamaño queda de la siguiente manera:



### IV.3.- ESTUDIO CONFORMACIONAL DEL MACROCICLO SIN SUSTITUYENTES Y CON ÁTOMOS DE HALÓGENO COORDINADOS AL ÁTOMO CENTRAL

En este apartado vamos a estudiar aquellos complejos que no llevan sustituyentes en el anillo macrocíclico y en los que, en su caso, el átomo central este unido a ligandos formados por un solo átomo de halógeno.

Esquema más simple del complejo formado, para un complejo tetracoordinado, es:



El número de compuestos encontrados que cumplen estas condiciones son:

- 12 de cromo
- 9 de manganeso
- 3 de hierro
- 3 de cobalto
- 15 de níquel
- 9 de cobre
- 4 de zinc

En la tabla siguiente se recoge la distribución según su grado de coordinación:

	cromo	manganeso	hierro	cobalto	níquel	cobre	zinc
tetra-				1	11	5	
tetra- hexa-					2		
penta-						1	1
penta- hexa-					1	1	
hexa-	12	9	3	2	1	2	3
total	12	9	3	3	15	9	4



#### IV.3.1- Estudio conformacional del macrociclo sin sustituyentes y con átomos de halógeno coordinados al cromo

Los 12 compuestos son hexacoordinados. La mayoría tienen dos átomos de cloro unidos al cromo dando lugar a un catión monopositivo de fórmula  $\text{C}_{10}\text{H}_{24}\text{N}_4\text{Cl}_2\text{Cr}^+$ , con diferentes aniones.

El ángulo de mordedura es próximo a  $180^\circ$  a excepción de los compuestos de *refcode* DOHBEH ( $90.37^\circ$ ) y CUSBUN ( $88.74^\circ$ ).

Los datos de las distancias N-N, su fórmula completa y simetría se recogen en la siguiente tabla:

<i>Refcode</i>	Distancias (Å)						Fórmula	Sim.
	$d_1$	$d_2$	$d_3$	$d_4$	$d_5$	$d_6$		
ABILUT	3.035	2.788	3.035	2.788	4.121	4.121	$\text{C}_{10}\text{H}_{24}\text{N}_4\text{Cl}_2\text{Cr}^+ \text{Cl}^-$	$C_i$
DOHBEH	2.927	2.775	2.920	2.775	3.045	4.167	$\text{C}_{10}\text{H}_{24}\text{N}_4\text{Cl}_2\text{Cr}^+ \text{Cl}^-$	-
ABIMAA	3.035	2.796	3.035	2.796	4.123	4.131	$\text{C}_{10}\text{H}_{24}\text{N}_4\text{Cl}_2\text{Cr}^+ 3/2\text{Cl}^-$	$C_i$
KUGMAA	3.045	2.791	3.045	2.791	4.127	4.134	$\text{C}_{10}\text{H}_{24}\text{N}_4\text{Cl}_2\text{Cr}^+ \text{Br}^-$	$C_i$
JOFYIM	3.028	2.782	3.062	2.802	4.129	4.134	$\text{C}_{10}\text{H}_{24}\text{N}_4\text{Cl}_2\text{Cr}^+ \text{NO}_3^-$	-
CUSBUN	2.927	2.758	2.927	2.758	3.057	4.149	$\text{C}_{10}\text{H}_{24}\text{N}_4\text{Cl}_2\text{Cr}^+ \text{ClO}_4^-$	$C_2$
LALTEX	3.129	2.759	3.129	2.759	4.008	4.330	$\text{C}_{10}\text{H}_{24}\text{N}_4\text{Cl}_2\text{Cr}^+ \text{NCS}^-$	$C_i$
JOFYOS	3.023	2.817	3.023	2.817	4.117	4.147	$\text{C}_{10}\text{H}_{24}\text{N}_4\text{Cl}_2\text{Cr}^+ \text{ZnCl}_4^{2-}$	$C_i$
BIJZOK	3.036	2.800	3.036	2.800	4.122	4.129	$3 \text{C}_{10}\text{H}_{24}\text{N}_4\text{Cl}_2\text{Cr}^+ \text{C}_6\text{CrN}_6^{3-}$	
KUGMEE	3.047	2.788	3.047	2.788	4.130	4.130	$\text{C}_{10}\text{H}_{24}\text{N}_4\text{ClBrCr}^+ \text{Br}^-$	$C_i$
VEFVEH	3.028	2.778	3.028	2.778	4.110	4.110	$\text{C}_{10}\text{H}_{24}\text{N}_4\text{Br}_2\text{Cr}^+ \text{Br}^-$	$C_i$
KEYYAV	3.046	2.810	3.024	2.787	4.127	4.130	$\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{N}_6\text{Cr}^+ \text{ClO}_4^- 2 \text{CN}^-$	-
<i>Valor medio</i>	<b>3.026</b>	<b>2.787</b>	<b>3.026</b>	<b>2.787</b>	<b>4.111</b>	<b>4.151</b>		

Las distancias anómalas de los compuestos DOHBEH y CUSBUN, sobre todo  $d_5$ , se pueden justificar por el valor del ángulo de mordedura, próximo a  $90^\circ$ .

El valor de las distancias de Cr-N y Cr-átomo de halógeno se recoge en la siguiente tabla:

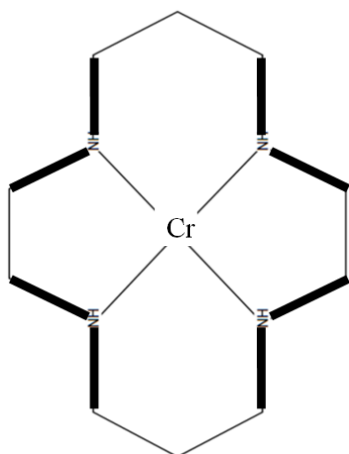
<i>Refcode</i>	Distancias (Å)									
	$d_7$	$d_8$	$d_9$	$d_{10}$	Cr-Cl	Cr-Cl	Cr-Br	Cr-Br	Cr-C	Cr-C
ABILUT	2.060	2.060	2.060	2.060	2.330	2.330	-	-	-	-
DOHBEH	2.097	2.101	2.097	2.101	2.333	2.325	-	-	-	-

ABIMAA	2.061	2.065	2.061	2.065	2.329	2.320	-	-	-	-
KUGMAA	2.064	2.067	2.064	2.067	2.331	2.331	-	-	-	-
JOFYIM	2.061	2.059	2.068	2.075	2.334	2.332	-	-	-	-
CUSBUN	2.075	2.084	2.075	2.084	2.331	2.331	-	-	-	-
LALTEX	2.004	2.165	2.004	2.165	2.312	2.312	-	-	-	-
JOFYOS	2.058	2.073	2.058	2.073	2.347	2.347	-	-	-	-
BIJZOK	2.058	2.063	2.058	2.063	2.330	2.330	-	-	-	-
KUGMEE	2.065	2.065	2.065	2.065	2.386	-	2.463	-	-	-
VEFVEH	2.055	2.055	2.055	2.055	-	-	2.496	2.496	-	-
KEYYAV	2.059	2.067	2.068	2.063	-	-	-	-	2.085	2.094
<i>Valor medio</i>	<b>2.060</b>	<b>2.077</b>	<b>2.061</b>	<b>2.078</b>	<b>2.333</b>		<b>2.485</b>		<b>2.090</b>	

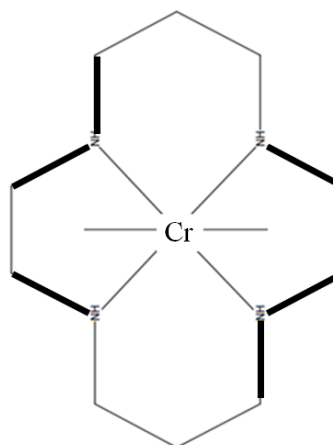
Los valores de las distancias N-N y Cr-N son bastante parecidos con la excepción ya comentada de los compuestos de *refcode* DOHBEH y CUSBUN.

En lo referente a la planaridad, todas ellas son de tipo **conformación 1**, excepto las estructuras DOHBEH y CUSBUN, en las que los ángulos de torsión  $\tau_3$  y  $\tau_{10}$  se alejan de la planaridad con valores de  $69^\circ$ , siendo por lo tanto del tipo **conformación 6**.

Conformación 1



Conformación 6



#### IV.3.2- Estudio conformacional del macrociclo sin sustituyentes y con átomos de halógeno coordinados al manganeso

Los 9 compuestos son hexacoordinados y con ángulos de mordedura próximos a 180°. Hay 6 compuestos de cloro, uno de bromo, uno de iodo y otro con el grupo ciano. Casi todos son monopositivos de fórmula  $C_{10}H_{24}N_4X_2Mn^+$  (X= Cl, Br, I y CN).

El valor de las distancias N-N, su fórmula y simetría, si la hay, aparece en la siguiente tabla:

Refcode	Distancias (Å)						Fórmula	Simetría
	$d_1$	$d_2$	$d_3$	$d_4$	$d_5$	$d_6$		
TEGPUQ	2.990	2.746	2.990	2.746	4.055	4.064	$C_{10}H_{24}N_4Cl_2Mn$	$C_i$
TEGQAX	2.877	2.740	2.830	2.740	3.937	3.950	$C_{10}H_{24}N_4Cl_2Mn$	$C_i$
GEQMIY	2.984	2.760	2.984	2.760	4.060	4.070	$C_{10}H_{24}N_4Cl_2Mn^+ Cl^-$	$C_i$
VIZYOS	2.989	2.700	2.989	2.760	4.067	4.071	$C_{10}H_{24}N_4Cl_2Mn^+ NO_3^-$	$C_i$
AQAWIY	2.977	2.782	3.014	2.763	4.074	4.089	$C_{10}H_{24}N_4Cl_2Mn^+ ClO_4^-$	-
PUHWUL	2.990	2.799	3.018	2.776	4.087	4.110	$C_{10}H_{24}N_4Cl_2Mn^+ BF_4^-$	-
VIZYUY	2.977	2.757	2.977	2.757	4.058	4.058	$C_{10}H_{24}N_4Br_2Mn^+ Br^-$	$C_i$
FIXGOJ	2.969	2.763	2.969	2.763	4.056	4.056	$C_{10}H_{24}N_4I_2Mn^+ I^-$	$C_i$
AFAROO	2.945	2.779	2.977	2.772	4.054	4.062	$C_{12}H_{24}N_6Mn^+ ClO_4^-$	-
Valor medio	<b>2.962</b>	<b>2.765</b>	<b>2.973</b>	<b>2.760</b>	<b>4.050</b>	<b>4.059</b>		

Los valores de las distancias Mn-N y Mn-átomo del ligando son:

Refcode	Distancias(Å)											
	$d_7$	$d_8$	$d_9$	$d_{10}$	Mn-Cl	Mn-Cl	Mn-Br	Mn-Br	Mn-I	Mn-I	Mn-CN	Mn-CN
TEGPUQ	2.027	2.032	2.021	2.032	2.524	2.524	-	-	-	-	-	-
TEGQAX	1.969	1.975	1.969	1.975	2.259	2.259	-	-	-	-	-	-
GEQMIY	2.030	2.035	2.030	2.035	2.527	2.527	-	-	-	-	-	-
VIZYOS	2.033	2.035	2.033	2.035	2.526	2.526	-	-	-	-	-	-
AQAWIY	2.036	2.045	2.039	2.044	2.532	2.520	-	-	-	-	-	-
PUHWUL	2.043	2.051	2.044	2.058	2.541	2.535	-	-	-	-	-	-
VIZYUY	2.029	2.029	2.029	2.029	-	-	2.689	2.689	-	-	-	-
FIXGOJ	2.028	2.028	2.028	2.028	-	-	-	-	2.942	2.942	-	-
AFAROO	2.025	2.029	2.030	2.033	-	-	-	-	-	-	2.100	2.100
Valor medio	<b>2.031</b>	<b>2.036</b>	<b>2.032</b>	<b>2.037</b>	<b>2.530</b>		<b>2.689</b>		<b>2.942</b>		<b>2.100</b>	

Los valores de las distancias N-N y Mn-N son similares a excepción de los del compuesto de *refcode* TEGQAX. Por tanto, podemos sugerir que **el átomo de halógeno ligado al metal no influye en el tamaño.**

En lo referente a la planaridad, todas ellas son del tipo **conformación 1.**

### IV.3.3- Estudio conformacional del macrociclo sin sustituyentes y con átomos de halógeno coordinados al hierro

Hay tres compuestos, todos hexacoordinados monopositivos de cloro. Su fórmula es  $C_{10}H_{24}N_4Cl_2Fe^+$ , con diferentes aniones ( $Cl^-$ ,  $PF_6^-$  y  $FeCl_4^-$ , respectivamente). Ninguno de ellos posee simetría. El compuesto de *refcode* RUHMAI, tiene un ángulo de mordedura de  $93.20^\circ$ , muy alejado del valor de los otros dos que es próximo a  $180^\circ$ .

El valor de las distancias N-N es:

<i>Refcode</i>	Distancias (Å)					
	$d_1$	$d_2$	$d_3$	$d_4$	$d_5$	$d_6$
RUHMAI	2.953	2.789	2.946	2.789	3.131	4.232
UHIVIQ	2.961	2.702	2.950	2.707	4.002	4.009
GEQMIY	2.957	2.710	2.955	2.716	4.011	4.014
<i>Valor medio</i>	<b>2.957</b>	<b>2.734</b>	<b>2.950</b>	<b>2.737</b>	<b>4.007</b>	<b>4.085</b>

Como en casos anteriores cuando el ángulo de mordedura es próximo a  $90^\circ$  la distancia  $d_5$  es mucho más baja (no se ha tenido en cuenta a la hora de calcular el valor promedio).

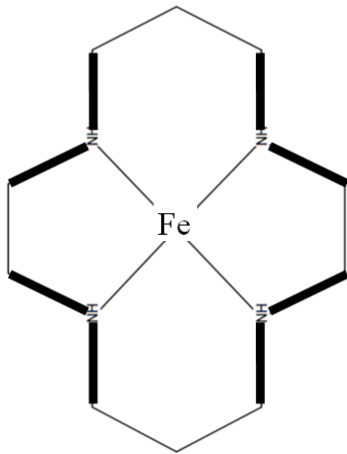
El valor de las distancias de Fe-N y Fe- átomo de halógeno es:

<i>Refcode</i>	Distancias (Å)					
	$d_7$	$d_8$	$d_9$	$d_{10}$	Fe-Cl	Fe-Cl
RUHMAI	2.199	2.155	2.204	2.154	2.306	2.155
UHIVIQ	2.000	2.005	2.003	2.004	2.269	2.271
GEQMIY	2.003	2.009	2.007	2.005	2.290	2.288
<i>Valor medio</i>	<b>2.002</b>	<b>2.007</b>	<b>2.005</b>	<b>2.005</b>	<b>2.280</b>	

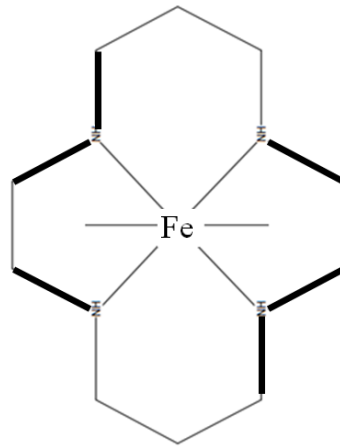
Todos los valores de las distancias para el compuesto RUHMAI son diferentes. No se han tenido en cuenta a la hora de hallar los valores promedio a efectos de posibles comparaciones.

La planaridad de los compuestos de *refcode* UHIVIQ y GEQMIY son del tipo **conformación 1**, y RUHMAI que falla en los ángulos de torsión  $\tau_3$  y  $\tau_{10}$  con valores de  $69^\circ$  se aleja de la planaridad, siendo del tipo **conformación 6**:

**Conformación 1**



**Conformación 6**



#### IV.3.4- Estudio conformacional del macrociclo sin sustituyentes y con átomos de halógeno coordinados al cobalto

Hay 3 compuestos catiónicos, de los cuales uno de ellos es tetracoordinado y dos hexacoordinados con ángulos de mordedura de 180° exactamente. Todos tienen centro de inversión.

El compuesto tetracoordinado tiene los siguientes datos:

Refcode	Distancias (Å)						Fórmula
	$d_1$	$d_2$	$d_3$	$d_4$	$d_5$	$d_6$	
COANEC	<b>2.899</b>	<b>2.697</b>	<b>2.899</b>	<b>2.697</b>	<b>3.957</b>	<b>3.963</b>	$\text{C}_{10}\text{H}_{24}\text{N}_4\text{Co}^{2+} 2 \text{ClO}_4^-$

Los dos compuestos hexacoordinados tienen los siguientes datos:

Refcode	Distancias (Å)						Fórmula
	$d_1$	$d_2$	$d_3$	$d_4$	$d_5$	$d_6$	
ADEFIZ	2.882	2.698	2.882	2.698	3.939	3.957	$\text{C}_{10}\text{H}_{24}\text{N}_4\text{Cl}_2\text{Co}^+ \text{Cl}^-$
ROKKAD	2.889	2.700	2.889	2.700	3.947	3.962	$\text{C}_{10}\text{H}_{24}\text{N}_4\text{Cl}_2\text{Co}^+ 1.47\text{Cl}^- 0.47 \text{H}_3\text{O}^+$
<i>Valor medio</i>	<b>2.886</b>	<b>2.699</b>	<b>2.886</b>	<b>2.699</b>	<b>3.943</b>	<b>3.960</b>	

Las distancias de Co-N para el compuesto tetracoordinado son:

Refcode	Distancias (Å)			
	$d_7$	$d_8$	$d_9$	$d_{10}$
COANEC	<b>1.978</b>	<b>1.981</b>	<b>1.978</b>	<b>1.981</b>

Las distancias de Co-N y Co-átomo de ligando para los hexacoordinados son:

Refcode	Distancias (Å)					
	$d_7$	$d_8$	$d_9$	$d_{10}$	Co-Cl	Co-Cl
ADEFIZ	1.970	1.978	1.970	1.978	2.253	2.253
ROKKAD	1.974	1.981	1.974	1.981	2.252	2.252
<i>Valor medio</i>	<b>1.972</b>	<b>1.980</b>	<b>1.972</b>	<b>1.980</b>	<b>2.253</b>	

Aunque el número de datos recabados es escaso, observamos que el valor de todas las distancias medidas de los compuestos tetra- y hexacoordinados es bastante parecido, por lo que en este caso parece no influir el tipo de coordinación.

En lo que se refiere a la planaridad, las 3 estructuras tienen el tipo **conformación 1**.

Como curiosidad, vamos a comparar los datos de dos compuestos hexacoordinados con la misma fórmula:  $\text{C}_{10}\text{H}_{24}\text{N}_4\text{Cl}_2\text{Me}^+ 1.5 \text{Cl}^- 0.5 \text{H}_3\text{O}^+ 3.5 \text{H}_2\text{O}$ , uno de cobalto, de *refcode* ROKKAD, y otro de cromo, ABIMAA:

- distancias N-N y Me-N:

Refcode	Distancias (Å)									
	$d_1$	$d_2$	$d_3$	$d_4$	$d_5$	$d_6$	$d_7$	$d_8$	$d_9$	$d_{10}$
ROKKAD (Co)	2.889	2.700	2.889	2.700	3.947	3.962	1.974	1.981	1.974	1.981
ABIMAA (Cr)	3.035	2.796	3.035	2.796	4.123	4.131	2.061	2.065	2.061	2.065

Todas las distancias del compuesto de cromo son mayores que las del compuesto de cobalto.

- planaridad. Ambas son del tipo **conformación 1**:

ROKKAD (Co)	-67	67	179	172	-52	172	177	67	-67	-179	-172	52	-172	-177
ABIMAA (Cr)	-70	70	178	171	-55	170	180	70	-70	-178	-171	55	-170	-180

Los ángulos de torsión son muy parecidos.



#### IV.3.5- Estudio conformacional del macrociclo sin sustituyentes y con átomos de halógeno coordinados al níquel

Hay un total de 15 compuestos todos ellos catiónicos, de los cuales 11 son tetracoordinados, 1 hexacoordinado (de *refcode* SASPAD y 178.88° de ángulo de mordedura) y 3 en los que en la unidad asimétrica aparece más de un macrociclo con distintas coordinaciones: WIBNOL, PELCOZ y HAYDUH (con ángulos de mordedura también próximos o exactamente iguales a 190°).

Todos los complejos tetracoordinados tienen como catión  $C_{10}H_{24}N_4Ni^{2+}$ .

Los valores de las distancias N-N, fórmula del anión y simetría para los compuestos tetracoordinados son:

<i>Refcode</i>	Distancias (Å)						Anión	Sim.
	$d_1$	$d_2$	$d_3$	$d_4$	$d_5$	$d_6$		
JIZTUH	2.849	2.632	2.849	2.632	3.870	3.888	2 $\Gamma^-$	$C_i$
CAFHUM	2.839	2.672	2.839	2.672	3.880	3.918	2 $\Gamma^-$	$C_i$
FISKEX	2.850	2.672	2.865	2.658	3.878	3.936	2 $ClO_4^-$	-
JISDOF	2.933	2.735	2.933	2.735	4.009	4.011	2 $H_2PO_4^-$	$C_i$
MAFRIV	2.840	2.602	2.840	2.602	3.802	3.900	2 $CF_3O_3S^-$	$C_i$
FAGWAL	2.722	2.669	2.722	2.742	3.803	3.910	$ZnCl_4^{2-}$	-
EHEQEN	2.837	2.612	2.837	2.612	3.803	3.910	$C_8H_4MnO_6S_4^{2-}$	$C_i$
BEWZOT	2.797	2.655	2.832	2.649	3.866	3.868	$C_2NCl_3O_5Ru^{2-}$	-
YOFKIO	2.815	2.683	2.815	2.683	3.888	3.890	2 $C_4H_4N_{Cl5}Re^-$	$C_i$
SEHVIL	2.828	2.684	2.828	2.684	3.895	3.904	$S_7Sb_4^{2-}$	$C_i$
KANXED	2.789	2.640	2.789	2.640	3.825	3.854	2 $Cl^-$	$C_i$
WIBNOL	2.884 2.781	2.662 2.641	2.825 2.781	2.652 2.641	3.886 3.827	3.913 3.844	$C_{70}H_{36}N_{28}O_{48}Ni^{12-}$	$C_i$
HAYDUH	2.811	2.654	2.811	2.654	3.865	3.868	$C_{12}Cr_2Na_2O_{24}^{4-}$	$C_i$
<i>Valor medio</i>	<b>2.826</b>	<b>2.658</b>	<b>2.826</b>	<b>2.661</b>	<b>3.862</b>	<b>3.901</b>		

Los valores de las distancias Ni-N son:

<i>Refcode</i>	Distancias (Å)			
	$d_7$	$d_8$	$d_9$	$d_{10}$
JIZTUH	1.935	1.944	1.935	1.944
CAFHUM	1.940	1.959	1.940	1.959
FISKEX	1.929	1.950	1.950	1.986

JISDOF	2.005	2.005	2.005	2.005
MAFRIV	1.901	1.950	1.901	1.950
FAGWAL	1.896	1.937	1.937	1.896
EHEQEN	1.901	1.955	1.901	1.955
BEWZOT	1.933	1.936	1.933	1.932
YOFKIO	1.944	1.945	1.944	1.945
SEHVIL	1.947	1.952	1.947	1.952
KANXED	1.913	1.927	1.913	1.927
WIBNOL	1.944 1.914	1.968 1.922	1.942 1.914	1.946 1.922
HAYDUH	1.932	1.934	1.932	1.934
<i>Valor medio</i>	<b>1.931</b>	<b>1.949</b>	<b>1.936</b>	<b>1.947</b>

Las distancias N-N, fórmula y simetría del compuesto pentacoordinado son:

<i>Refcode</i>	Distancias (Å)						Fórmula	Sim.
	$d_1$	$d_2$	$d_3$	$d_4$	$d_5$	$d_6$		
PELCOZ	<b>3.039</b>	<b>2.807</b>	<b>3.039</b>	<b>2.807</b>	<b>4.132</b>	<b>4.143</b>	$3 \text{ C}_{10}\text{H}_{24}\text{N}_4\text{Ni}^{2+} 2 \text{ C}_9\text{H}_3\text{O}_6^{3-}$	$C_i$

Sus distancias Ni- N y Ni-átomo de ligando son:

<i>Refcode</i>	Distancias (Å)				
	$d_7$	$d_8$	$d_9$	$d_{10}$	Ni-O
PELCOZ	<b>2.066</b>	<b>2.071</b>	<b>2.066</b>	<b>2.071</b>	<b>2.131</b>

Las distancias N-N, fórmula y simetría de los complejos hexacoordinados (3 de oxígeno y 1 de bromo como átomos ligantes) son:

<i>Refcode</i>	Distancias (Å)						Fórmula	Simetría
	$d_1$	$d_2$	$d_3$	$d_4$	$d_5$	$d_6$		
WIBNOL	2.980	2.811	2.980	2.811	4.051	4.142	$\text{C}_{10}\text{H}_{28}\text{N}_4\text{O}_2\text{Ni}^{2+} \dots\dots$	$C_i$
PELCOZ	3.023	2.798	3.028	2.806	4.112	4.135	$\text{C}_{10}\text{H}_{24}\text{N}_4\text{Ni}^{2+} \dots\dots$	-
HAYDUH	3.039	2.806	3.039	2.806	4.130	4.142	$\text{C}_{10}\text{H}_{28}\text{N}_4\text{O}_2\text{Ni}^{2+} \dots\dots$	$C_i$
<i>Valor medio</i>	<b>3.014</b>	<b>2.805</b>	<b>3.026</b>	<b>2.808</b>	<b>4.098</b>	<b>4.140</b>		
SASPAD	<b>2.863</b>	<b>2.705</b>	<b>2.883</b>	<b>2.691</b>	<b>3.934</b>	<b>3.949</b>	$\text{C}_{10}\text{H}_{28}\text{N}_4\text{Br}_2\text{Ni}^+ \text{ClO}_4^-$	-
<i>Valor medio global</i>	<b>2.976</b>	<b>2.780</b>	<b>2.983</b>	<b>2.779</b>	<b>4.057</b>	<b>4.092</b>		

Las distancias para los 3 complejos hexacoordinados de oxígeno son similares a las del compuesto pentacoordinado anterior y superiores a las del complejo hexacoordinado con bromo.

Las distancias al metal Ni- N, Ni-O y Ni-Br son:

<i>Refcode</i>	Distancias (Å)							
	$d_7$	$d_8$	$d_9$	$d_{10}$	Ni-O	Ni-O	Ni-Br	Ni-Br
WIBNOL	2.025	2.071	2.025	2.075	2.219	2.219	-	-
PELCOZ	2.057	2.068	2.055	2.067	2.126	2.205	-	-
HAYDUH	2.065	2.071	2.065	2.071	2.170	2.170	-	-
<i>Valor medio</i>	<b>2.049</b>	<b>2.070</b>	<b>2.048</b>	<b>2.071</b>	<b>2.185</b>		---	
SASPAD	<b>1.967</b>	<b>1.981</b>	<b>1.967</b>	<b>1.968</b>	---		<b>2.615</b>	
<i>Valor medio global</i>	<b>2.029</b>	<b>2.048</b>	<b>2.028</b>	<b>2.045</b>				

Al igual que con las distancias N-N las distancias Ni-N de los 3 complejos hexacoordinados de oxígeno son similares a las del compuesto pentacoordinado y superiores a las del complejo hexacoordinado con bromo.

En lo referente a la planaridad todas las estructuras presentan **conformación 1**.

#### IV.3.6- Estudio conformacional del macrociclo sin sustituyentes y con átomos de halógeno coordinados al cobre

Hay un total de 9 compuestos, 5 de ellos tetracoordinados, 1 pentacoordinado, 1 penta- y hexacoordinado y 2 hexacoordinados.

Todos los compuestos tetracoordinados tienen como catión  $C_{10}H_{24}N_4Cu^{2+}$  y presentan centro de inversión excepto el de *refcode* QIWVAT. El compuesto EHEQIR tiene 3 moléculas en la unidad asimétrica.

Las distancias N-N de los compuestos tetracoordinados y su anión son:

<i>Refcode</i>	Distancias (Å)						Anión
	$d_1$	$d_2$	$d_3$	$d_4$	$d_5$	$d_6$	
HAFSUC	2.969	2.741	2.969	2.741	4.036	4.046	2 BH <sub>4</sub> <sup>-</sup>
VEBCUA01	2.962	2.748	2.962	2.748	4.032	4.048	CuCl <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
QIWVAT	2.930	2.735	2.939	2.730	4.008	4.012	CuBr <sub>3</sub> <sup>2-</sup>
YUMCAK	2.943	2.726	2.943	2.726	4.002	4.021	Cl <sup>-</sup> H <sub>4</sub> CdCl <sub>3</sub> O <sub>2</sub> <sup>-</sup>
EHEQIR	2.940	2.724	2.940	2.724	3.985	4.021	2 C <sub>12</sub> Cu <sub>2</sub> O <sub>6</sub> S <sub>6</sub> <sup>4-</sup> 2 H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>
<i>Valor medio</i>	<b>2.949</b>	<b>2.735</b>	<b>2.951</b>	<b>2.734</b>	<b>4.013</b>	<b>4.032</b>	

Las distancias de Cu-N son:

<i>Refcode</i>	Distancias (Å)			
	$d_7$	$d_8$	$d_9$	$d_{10}$
HAFSUC	2.018	2.023	2.018	2.023
VEBCUA01	2.016	2.024	2.016	2.024
QIWVAT	2.015	2.026	2.024	2.027
YUMCAK	2.001	2.011	2.001	2.011
EHEQIR	1.992	2.015	1.992	2.015
<i>Valor medio</i>	<b>2.008</b>	<b>2.020</b>	<b>2.010</b>	<b>2.020</b>

Todas las distancias son parecidas.

Los dos complejos pentacoordinados también tienen como catión  $\text{C}_{10}\text{H}_{24}\text{N}_4\text{Cu}^{2+}$  y presentan centro de inversión. Ambos tienen 3 moléculas en la unidad asimétrica. Las distancias N-N son:

Refcode	Distancias (Å)						Anión
	$d_1$	$d_2$	$d_3$	$d_4$	$d_5$	$d_6$	
EVUWOH	2.959	2.752	2.959	2.752	4.031	4.050	$2 \text{C}_{12}\text{Cu}_2\text{O}_6\text{S}_6^{4-} 2 \text{H}_3\text{O}^+$
PELCEP	2.986	2.697	2.986	2.697	4.013	4.035	$2 \text{C}_9\text{H}_3\text{O}_6^{3-}$
<i>Valor medio</i>	<b>2.973</b>	<b>2.725</b>	<b>2.973</b>	<b>2.725</b>	<b>4.022</b>	<b>4.043</b>	

Las distancias de Cu-N y Cu-átomo de ligando son:

Refcode	Distancias (Å)					
	$d_7$	$d_8$	$d_9$	$d_{10}$	Cu-O	Cu-N
EVUWOH	2.015	2.025	2.015	2.025	-	2.535
PELCEP	2.006	2.017	2.006	2.017	2.419	-
<i>Valor medio</i>	<b>2.011</b>	<b>2.021</b>	<b>2.011</b>	<b>2.021</b>	<b>2.419</b>	<b>2.535</b>

Todas las distancias son parecidas.

En los compuestos hexacoordinados las distancias N-N, su fórmula y simetría son:

Refcode	Distancias (Å)						Fórmula	Sim.
	$d_1$	$d_2$	$d_3$	$d_4$	$d_5$	$d_6$		
PELCEP	2.986	2.697	2.986	2.697	4.013	4.035	$3\text{C}_{10}\text{H}_{24}\text{N}_4\text{Cu}^{2+} \text{Cl}^- 2 \text{C}_9\text{H}_3\text{O}_6^{3-}$	-
TEGPOK	2.972	2.735	2.972	2.735	4.032	4.055	$\text{C}_{10}\text{H}_{24}\text{N}_4\text{Br}_2\text{Cu}$	$C_i$
TUCQEN	2.982	2.737	2.982	2.737	4.040	4.055	$\text{C}_{10}\text{H}_{24}\text{N}_4\text{I}_2\text{Cu}$	$C_i$
<i>Valor medio</i>	<b>2.967</b>	<b>2.745</b>	<b>2.965</b>	<b>2.742</b>	<b>4.029</b>	<b>4.051</b>		

Las distancias de Cu-N y Cu-átomo de ligando son:

Refcode	Distancias (Å)									
	$d_7$	$d_8$	$d_9$	$d_{10}$	Cu-O	Cu-O	Cu-Br	Cu-Br	Cu-I	Cu-I
PELCEP	2.011	2.028	2.005	2.026	2.341	2.621	-	-	-	-
TEGPOK	2.016	2.023	2.016	2.023	-	-	2.953	2.953	-	-
TUCQEN	2.020	2.027	2.010	2.027	-	-	-	-	3.193	3.193
<i>Valor medio</i>	<b>2.016</b>	<b>2.026</b>	<b>2.014</b>	<b>2.025</b>	<b>2.481</b>		<b>2.953</b>		<b>3.193</b>	

Todas las distancias N-N y Cu-N son parecidas. Las restantes distancias tienen el orden lógico:

iodo > bromo > oxígeno

Aunque el número de datos es bajo, podemos sugerir que para las 3 coordinaciones:

- en las distancias N-N no hay tendencia clara ya que para  $d_1$  y  $d_3$  el orden es penta > hexa > tetra  
 $d_2$  y  $d_4$  el orden es hexa > tetra > penta  
 $d_5$  y  $d_6$  el orden es hexa > penta > tetra.
- en las distancias Cu-N los valores son bastante similares pero en todas las distancias se observa una ligera tendencia:

*hexa > penta  $\cong$  tetra.*

Con respecto a la planaridad de las estructuras todas ellas presentan **conformación 1**.

### IV.3.7- Estudio conformacional del macrociclo sin sustituyentes y con átomos de halógeno coordinados al zinc

Hay compuestos 4 compuestos: 1 pentacoordinado y 3 hexacoordinados.

El compuesto pentacoordinado, de fórmula  $2 \text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{ClZn}^+ \text{ZnCl}_4^{2-}$ , no tiene elementos de simetría y los valores de las distancias N-N son:

Refcode	Distancias (Å)					
	$d_1$	$d_2$	$d_3$	$d_4$	$d_5$	$d_6$
POCXIO	<b>2.943</b>	<b>2.817</b>	<b>3.137</b>	<b>2.803</b>	<b>4.106</b>	<b>4.170</b>

Las distancias Zn-N y Zn-átomo de ligando son:

Refcode	Distancias (Å)				
	$d_7$	$d_8$	$d_9$	$d_{10}$	Zn-Cl
POCXIO	<b>2.094</b>	<b>2.135</b>	<b>2.107</b>	<b>2.120</b>	<b>2.299</b>

Los 3 complejos hexacoordinados son neutros, con ángulos de mordedura de  $180^\circ$  exactamente, y de fórmula  $\text{C}_{10}\text{H}_{24}\text{N}_4 \text{X}_2\text{Zn}$  (X = Cl, Br y I) tienen centro de inversión y los valores de las distancias N-N son:

Refcode	Distancias (Å)					
	$d_1$	$d_2$	$d_3$	$d_4$	$d_5$	$d_6$
VUSDUI (Cl)	3.088	2.837	3.088	2.837	4.181	4.207
HEGNEM (Br)	3.080	2.808	3.080	2.808	4.147	4.187
HEGNOW (I)	3.058	2.804	3.058	2.804	4.147	4.151
<i>Valor medio</i>	<b>3.075</b>	<b>2.816</b>	<b>3.075</b>	<b>2.816</b>	<b>4.158</b>	<b>4.182</b>

Para todas las distancias medidas el mayor valor se da en los compuestos de



Las distancias Zn-N y Zn-átomo de ligando son:

Refcode	Distancias (Å)									
	$d_7$	$d_8$	$d_9$	$d_{10}$	Zn-Cl	Zn-Cl	Zn-Br	Zn-Br	Zn-I	Zn-I
VUSDUI	2.090	2.103	2.090	2.103	2.664	2.664	-	-	-	-
HEGNEM	2.036	2.063	2.162	2.167	-	-	2.549	2.549	-	-
HEGNOW	2.032	2.036	2.188	2.190	-	-	-	-	2.753	2.753
<i>Valor medio</i>	<b>2.053</b>	<b>2.067</b>	<b>2.147</b>	<b>2.153</b>	<b>2.664</b>		<b>2.549</b>		<b>2.753</b>	

Las distancias son parecidas. En:

- $d_7$  y  $d_8$  el orden es Cl > Br > I.
- $d_9$  y  $d_{10}$ , al revés: I > Br > Cl

Como en el caso anterior, hay pocos datos. Los mayores valores de las 10 distancias están alternados entre el compuesto penta- y los hexacoordinados por lo que podemos sugerir que los valores son similares.

Como [resumen del estudio de este tipo de compuestos](#) en la siguiente tabla se muestran todas las distancias medidas para los [complejos tetraordinados](#) para los distintos metales:

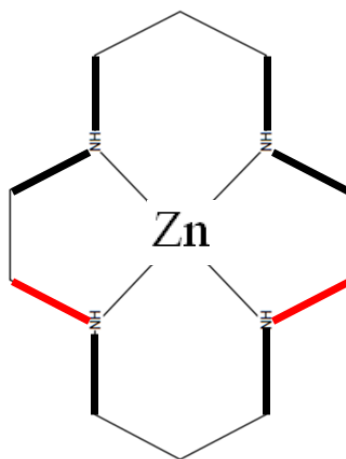
Num.	Metal	Distancias (Å)									
		$d_1$	$d_2$	$d_3$	$d_4$	$d_5$	$d_6$	$d_7$	$d_8$	$d_9$	$d_{10}$
1	<i>cobalto</i>	2.899	2.697	2.899	2.697	3.957	3.963	1.978	1.981	1.978	1.981
14	<i>níquel</i>	2.826	2.658	2.826	2.661	3.862	3.091	1.931	1.949	1.936	1.947
5	<i>cobre</i>	2.949	2.735	2.951	2.734	4.013	4.032	2.008	2.020	2.010	2.020

En todas las distancias, sin excepción, el orden de mayor a menor valor es:

$$\text{cobre} > \text{cobalto} > \text{níquel}$$

Atendiendo a la planaridad todas ellas presentan **conformación 1**, a excepción de la de *refcode* POCXIO cuyos ángulos de torsión  $\tau_6$  y  $\tau_{11}$  tienen un valor de 164°:





Para los **complejos pentacoordinados**:

Num.	Metal	Distancias (Å)									
		$d_1$	$d_2$	$d_3$	$d_4$	$d_5$	$d_6$	$d_7$	$d_8$	$d_9$	$d_{10}$
1	<i>níquel</i>	3.039	2.807	3.039	2.807	4.132	4.143	2.066	2.071	2.066	2.071
2	<i>cobre</i>	2.973	2.725	2.973	2.725	4.022	4.043	2.011	2.021	2.011	2.021
1	<i>zinc</i>	2.943	2.817	3.137	2.803	4.106	4.170	2.094	2.135	2.107	2.120

Ordenando los metales de mayor a menor valor para las distancias N-N,  $d_1-d_6$ , el resultado es:

$$\text{zinc} \cong \text{níquel} > \text{cobre}$$

Para todas las distancias del metal-N,  $d_7-d_{10}$ :

$$\text{zinc} > \text{níquel} > \text{cobre}$$

En lo referentes a la planaridad todos los compuestos pentacoordinados presentan **conformación 1**.

Para los **complejos hexacoordinados**:

<i>n° de compuestos</i>	<i>Metal</i>	Distancias (Å)					
		<i>d</i> <sub>1</sub>	<i>d</i> <sub>2</sub>	<i>d</i> <sub>3</sub>	<i>d</i> <sub>4</sub>	<i>d</i> <sub>5</sub>	<i>d</i> <sub>6</sub>
12	<i>chromo</i>	3.045	2.787	3.046	2.787	4.111	4.151
9	<i>manganeso</i>	2.962	2.765	2.973	2.760	4.050	4.059
3	<i>hierro</i>	2.957	2.734	2.950	2.737	4.007	4.012
2	<i>cobalto</i>	2.886	2.699	2.886	2.699	3.943	3.960
3	<i>níquel</i>	3.024	2.809	3.016	2.808	4.098	4.140
3	<i>cobre</i>	2.967	2.745	2.965	2.742	4.029	4.051
3	<i>zinc</i>	3.075	2.816	3.075	2.816	4.158	4.182

El orden global queda así:



Las distancias metal-N son:

<i>n° de compuestos</i>	<i>Metal</i>	Distancias (Å)			
		<i>d</i> <sub>7</sub>	<i>d</i> <sub>8</sub>	<i>d</i> <sub>9</sub>	<i>d</i> <sub>10</sub>
12	<i>chromo</i>	2.060	2.077	2.061	2.078
9	<i>manganeso</i>	2.031	2.036	2.032	2.037
3	<i>hierro</i>	2.002	2.007	2.005	2.005
2	<i>cobalto</i>	1.972	1.980	1.972	1.980
3	<i>níquel</i>	2.049	2.070	2.048	2.071
3	<i>cobre</i>	2.016	2.026	2.024	2.025
3	<i>zinc</i>	2.053	2.067	2.147	2.153

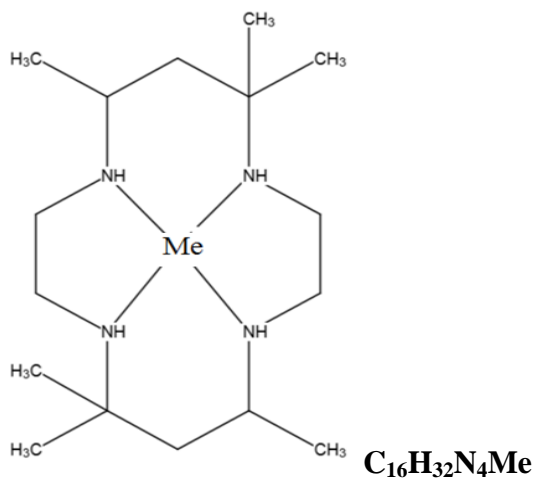
El orden es similar al de las distancias N-N:



Con respecto a la planaridad podemos decir como conclusión que todos los compuesto hexacoordinados poseen un tipo de **conformación 1** a excepción de aquellos cuyo ángulo de mordura sean próximos a 90°, estos tienen un tipo de **conformación 6** y son: DOHBEH Y RUHMAI.

#### IV.4.- ESTUDIO CONFORMACIONAL DEL MACROCICLO CON METILO EN POSICIONES C<sub>1</sub>, C<sub>3</sub>, C<sub>6</sub> Y C<sub>8</sub>, COMPLEJADOS CON UN METAL

El esquema más simple del compuesto formado es:



El número de compuestos y su distribución por metales y número de coordinación es:

	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
tetra-	-	-	-	-	-	-	-	30	12	1
penta-	-	-	-	-	-	1	3	3	19	3
hexa-	-	-	-	18	4	2	21	57	11	1

#### IV.4.1- Estudio conformacional del macrociclo con metilo en posiciones C<sub>1</sub>, C<sub>3</sub>, C<sub>6</sub> y C<sub>8</sub>, complejo con cromo

Hay un total de 18 compuestos, todos hexacoordinados; dentro de estos podemos hacer dos grupos:

- 7 compuestos en los que los dos ligandos forman un ángulo próximo a 180° con el átomo de cromo.
- 11 compuestos en los que los dos ligandos forman un ángulo próximo a 90° con el átomo de cromo.

Comenzamos con las medidas de las distancias N-N, fórmula y simetría para el primer grupo:

Refcode	Distancias (Å)						Fórmula	Sim.
	<i>d</i> <sub>1</sub>	<i>d</i> <sub>2</sub>	<i>d</i> <sub>3</sub>	<i>d</i> <sub>4</sub>	<i>d</i> <sub>5</sub>	<i>d</i> <sub>6</sub>		
KULHAA	3.038	2.831	3.096	2.812	4.144	4.191	C <sub>18</sub> H <sub>36</sub> N <sub>6</sub> Cr <sup>+</sup> CF <sub>3</sub> O <sub>3</sub> S <sup>-</sup>	-
HMTZCR	2.990	2.718	2.990	2.718	4.017	4.065	C <sub>16</sub> H <sub>32</sub> N <sub>6</sub> O <sub>3</sub> Cr <sup>+</sup> PF <sub>6</sub> <sup>-</sup>	C <sub>i</sub>
KOKHOI	3.058	2.819	3.058	2.819	4.128	4.191	C <sub>16</sub> H <sub>38</sub> N <sub>5</sub> O <sub>2</sub> Cr <sup>2+</sup> 2 CF <sub>3</sub> O <sub>3</sub> S <sup>-</sup>	C <sub>i</sub>
KULGON	3.058	2.823	3.058	2.823	4.142	4.182	C <sub>16</sub> H <sub>39</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub> Cr <sup>2+</sup> 2 ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	C <sub>i</sub>
JEBVES	3.038	2.776	3.032	2.779	4.092	4.136	C <sub>16</sub> H <sub>40</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub> Cr <sup>3+</sup> 3 ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	-
MEMGUG	3.056	2.829	3.056	2.829	4.149	4.180	C <sub>16</sub> H <sub>36</sub> N <sub>6</sub> O <sub>4</sub> Cr <sup>+</sup> NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	C <sub>i</sub>
COKJAN	3.028	2.865	3.059	2.828	4.153	4.181	C <sub>16</sub> H <sub>38</sub> N <sub>4</sub> OCICr <sup>2+</sup> 2 NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	-
Valor medio	<b>3.038</b>	<b>2.809</b>	<b>3.050</b>	<b>2.801</b>	<b>4.118</b>	<b>4.161</b>		

Para el segundo grupo los mismos datos son:

Refcode	Distancias (Å)						Fórmula	Sim.
	<i>d</i> <sub>1</sub>	<i>d</i> <sub>2</sub>	<i>d</i> <sub>3</sub>	<i>d</i> <sub>4</sub>	<i>d</i> <sub>5</sub>	<i>d</i> <sub>6</sub>		
KULGUT	2.954	2.855	2.954	2.855	<b>3.191</b>	4.247	C <sub>18</sub> H <sub>36</sub> N <sub>6</sub> Cr <sup>+</sup> Cl <sup>-</sup>	C <sub>i</sub>
ECOSAR	2.926	2.856	2.951	2.828	<b>3.154</b>	4.254	C <sub>18</sub> H <sub>36</sub> N <sub>6</sub> S <sub>2</sub> Cr <sup>+</sup> ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	-
NICZOP	2.949	2.827	2.940	2.799	<b>3.145</b>	4.231	C <sub>22</sub> H <sub>38</sub> N <sub>10</sub> OFeCr	-
CICLOT	2.941	2.847	2.941	2.847	<b>3.155</b>	4.246	C <sub>16</sub> H <sub>38</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub> Cr <sup>+</sup> ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	C <sub>i</sub>
CASMEP	2.906	2.853	2.926	2.842	<b>3.207</b>	4.197	C <sub>17</sub> H <sub>36</sub> N <sub>4</sub> O <sub>3</sub> Cr <sup>+</sup> Br <sup>-</sup>	-
CIGLUZ	2.933	2.832	2.939	2.845	<b>3.198</b>	4.202	2 C <sub>17</sub> H <sub>36</sub> N <sub>4</sub> O <sub>3</sub> Cr <sup>+</sup> O <sub>6</sub> S <sub>2</sub> <sup>2-</sup>	-
PIMBOC	3.001	2.858	3.001	2.858	<b>3.227</b>	4.272	C <sub>19</sub> H <sub>40</sub> N <sub>4</sub> O <sub>3</sub> Cr <sup>+</sup> ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	C <sub>i</sub>
QEMQUV	2.920	<b>3.084</b>	<b>2.869</b>	<b>2.704</b>	<b>3.468</b>	<b>4.091</b>	C <sub>21</sub> H <sub>43</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub> Cr <sup>2+</sup> 2 ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	-
HEZQAF	2.983	2.842	2.979	2.853	<b>3.149</b>	4.272	C <sub>22</sub> H <sub>41</sub> N <sub>5</sub> O <sub>4</sub> Cr <sup>+</sup> ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	-

HEZQEJ	2.595	2.840	2.958	2.827	3.149	4.247	$C_{30}H_{46}N_4O_6Cr^+ ClO_4^-$	-
NAKJOZ	2.944	2.807	2.938	2.829	3.203	4.237	$C_{30}H_{44}N_4O_4Cl_2Cr^+ ClO_4^-$	-
<i>Valor medio</i>	<b>2.947</b>	<b>2.864</b>	<b>2.945</b>	<b>2.826</b>	<b>3.204</b>	<b>4.227</b>		

Las distancias de ambos grupos son muy diferentes sobre todo las que se refieren a  $d_5$ . Esta situación ya se ha presentado con anterioridad para otros complejos hexacoordinados; en ellos, el ángulo de mordedura juega un papel muy importante.

Las distancias Cr-N y Cr-átomos de ligando para el primer grupo son:

Refcode	Distancias 9(Å)										
	$d_7$	$d_8$	$d_9$	$d_{10}$	Cr-C	Cr-C	Cr-N	Cr-N	Cr-O	Cr-O	Cr-Cl
KULHAA	2.070	2.089	2.074	2.102	2.095	2.108	-	-	-	-	-
HMTZCR	2.022	2.043	2.022	2.043	-	-	2.203	1.679	-	-	-
KOKHOI	2.064	2.095	2.064	2.095	-	-	1.907	1.907	-	-	-
KULGON	2.071	2.091	2.071	2.091	-	-	-	-	1.974	1.974	-
JEBVES	2.041	2.061	2.051	2.075	-	-	-	-	2.009	2.008	-
MEMGUG	2.074	2.090	2.074	2.090	-	-	-	-	1.973	1.973	-
COKJAN	2.074	2.102	2.079	2.079	-	-	-	-	2.090		2.307
<i>Valor medio</i>	<b>2.059</b>	<b>2.082</b>	<b>2.062</b>	<b>2.082</b>	<b>2.102</b>		<b>1.924</b>		<b>2.000</b>		<b>2.307</b>

Las distancias son parecidas.

Las distancias Cr-N y Cr-átomos de ligando para el segundo grupo son:

Refcode	Distancias (Å)									
	$d_7$	$d_8$	$d_9$	$d_{10}$	Cr-C	Cr-C	Cr-N	Cr-N	Cr-O	Cr-O
KULGUT	2.119	2.135	2.119	2.135	2.082	2.082	-	-	-	-
ECOSAR	2.103	2.132	2.104	2.147	-	-	1.999	1.963	-	-
NICZOP	2.075	2.113	2.093	2.138	-	-	1.998		1.989	
CIGLOT	2.142	2.140	2.142	2.140	-	-	-	-	1.918	1.918
CASMEP	2.096	2.115	2.093	2.100	-	-	-	-	1.954	1.963
CIGLUZ	2.106	2.108	2.091	2.111	-	-	-	-	1.945	1.959
PIMBOC	2.147	2.148	2.147	2.148	-	-	-	-	1.893	1.893
QEMQUV	2.054	2.064	2.396	2.074	-	-	-	-	1.903	2.069

HEZQAF	2.146	2.145	2.119	2.153	-	-	-	-	1.911	1.931
HEZQEJ	2.105	2.141	2.110	2.128	-	-	-	-	1.974	1.994
NAKJOZ	-	-	-	-	-	-	-	-	1.964	1.973
Valor medio	<b>2.110</b>	<b>2.125</b>	<b>2.113</b>	<b>2.129</b>	<b>2.082</b>	<b>1.987</b>	<b>1.950</b>			

En la tabla siguiente se resumen las distancias medias de los dos grupos de compuestos hexacoordinados:

Cromo	Distancias (Å)									
	$d_1$	$d_2$	$d_3$	$d_4$	$d_5$	$d_6$	$d_7$	$d_8$	$d_9$	$d_{10}$
$\sim 180^\circ$	3.038	2.809	3.050	2.801	4.118	4.161	2.059	2.082	2.062	2.082
$< 90^\circ$	2.947	2.864	2.945	2.826	3.204	4.227	2.110	2.125	2.113	2.129

Algunas distancias N-N son mayores en un bloque y menores en el otro, pero la  $d_5$  sigue siendo mucho más baja, como en situaciones anteriores, para los compuestos con ángulo de mordedura menor de  $90^\circ$ . Las distancias metal-nitrógeno son todas mayores para estos últimos compuestos.

Con respecto a la planaridad, teniendo en cuenta que hay dos grupos atendiendo al ángulo de mordedura, podemos decir que:

- Los compuestos que tienen un ángulo de mordedura próximo a  $180^\circ$  poseen un tipo de **conformación 1**.
- Los que su ángulo de mordedura se aproxima a  $90^\circ$  tienen un tipo de **conformación 6**.

#### IV.4.2- Estudio conformacional del macrociclo con metilo en posiciones C<sub>1</sub>, C<sub>3</sub>, C<sub>6</sub> y C<sub>8</sub>, completado con manganeso

Hay 4 compuestos, todos hexacoordinados, formando dos grupos:

- 1 compuesto de *refcode* es HMZTMN11 en el que el ángulo formado por los dos ligandos y el metal es aproximadamente 180°. Tiene un centro de inversión.
- 3 compuestos en los que los dos ligandos forman un ángulo próximo a 90° con el átomo de manganeso. No tienen elementos de simetría.

Las distancias N-N y formula en ambos casos son:

<i>Refcode</i>	Distancias (Å)						Fórmula
	<i>d</i> <sub>1</sub>	<i>d</i> <sub>2</sub>	<i>d</i> <sub>3</sub>	<i>d</i> <sub>4</sub>	<i>d</i> <sub>5</sub>	<i>d</i> <sub>6</sub>	
HMZTMN11	<b>3.019</b>	<b>2.797</b>	<b>3.019</b>	<b>2.797</b>	<b>4.084</b>	<b>4.147</b>	<b>C<sub>16</sub>H<sub>36</sub>N<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>Mn<sup>+</sup> Cl<sup>-</sup></b>

<i>Refcode</i>	Distancias (Å)						Fórmula
	<i>d</i> <sub>1</sub>	<i>d</i> <sub>2</sub>	<i>d</i> <sub>3</sub>	<i>d</i> <sub>4</sub>	<i>d</i> <sub>5</sub>	<i>d</i> <sub>6</sub>	
HANGOS	3.093	2.923	3.097	2.927	<b>3.335</b>	4.476	<b>C<sub>24</sub>H<sub>52</sub>N<sub>8</sub>O<sub>2</sub>MnCu<sup>+</sup> 2 CF<sub>3</sub>O<sub>3</sub>S<sup>-</sup></b>
RACXAU01	3.105	2.931	3.112	2.941	<b>3.347</b>	4.489	<b>C<sub>24</sub>H<sub>48</sub>N<sub>8</sub>O<sub>2</sub>MnCu<sup>2+</sup> 2 CF<sub>3</sub>O<sub>3</sub>S<sup>-</sup></b>
SIZHIS	3.100	2.899	3.085	2.875	<b>3.153</b>	4.581	<b>C<sub>30</sub>H<sub>56</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>Mn<sup>+</sup> C<sub>24</sub>H<sub>20</sub>B<sup>-</sup></b>
<i>Valor medio</i>	<b>3.099</b>	<b>2.918</b>	<b>3.098</b>	<b>2.914</b>	<b>3.278</b>	<b>4.515</b>	

Los valores de todas las distancias son mayores en los compuestos hexacoordinados con ángulos próximos a 90° con la excepción de *d*<sub>5</sub> que es muchísimo menor.

Las distancias Mn-N y Mn-átomos de ligando son:

<i>Refcode</i>	Distancias (Å)					
	<i>d</i> <sub>7</sub>	<i>d</i> <sub>8</sub>	<i>d</i> <sub>9</sub>	<i>d</i> <sub>10</sub>	<i>Mn-Cl</i>	<i>Mn-Cl</i>
HMZTMN11	<b>2.042</b>	<b>2.073</b>	<b>2.042</b>	<b>2.073</b>	<b>2.549</b>	

<i>Refcode</i>	Distancias (Å)						
	<i>d</i> <sub>7</sub>	<i>d</i> <sub>8</sub>	<i>d</i> <sub>9</sub>	<i>d</i> <sub>10</sub>	<i>Mn-O</i>	<i>Mn-O</i>	Ángulo O-Mn-O
HANGOS	2.259	2.272	2.267	2.281	2.167	2.156	77.32°
RACXAU01	2.261	2.274	2.256	2.271	2.175	2.167	76.86°
SIZHIS	2.117	2.311	2.129	2.314	1.875	1.875	85.25°
<i>Valor medio</i>	<b>2.212</b>	<b>2.286</b>	<b>2.217</b>	<b>2.289</b>	<b>2.069</b>		<b>79.81°</b>

Todas las distancias Mn-N son mayores en los compuestos hexacoordinados con ángulos próximos a  $90^\circ$ .

En referencia a la planaridad, el compuesto con ángulo de mordedura próximo a  $180^\circ$  tiene un tipo de **conformación 1**, mientras que los de ángulo próximo a  $90^\circ$  tienen un tipo de **conformación 6**.



#### IV.4.3- Estudio conformacional del macrociclo con metilo en posiciones C<sub>1</sub>, C<sub>3</sub>, C<sub>6</sub> y C<sub>8</sub>, complejo con hierro

Hay 3 compuestos, 1 pentacoordinado y 2 hexacoordinados. Estos últimos son de dos tipos, como en casos anteriores. Las 3 tienen centro de inversión.

Las distancias N-N para los compuestos de hierro son:

- *Pentacoordinado*

Refcode	Distancias (Å)						Fórmula	$\sigma$
	$d_1$	$d_2$	$d_3$	$d_4$	$d_5$	$d_6$		
CMZCFE	<b>2.995</b>	<b>2.803</b>	<b>2.995</b>	<b>2.803</b>	<b>3.653</b>	<b>4.266</b>	<b>C<sub>16</sub>H<sub>32</sub>N<sub>4</sub>ClFe<sup>+</sup> Γ</b>	0.646

Parece existir una clara correspondencia entre el elevado valor de  $\sigma$  y el bajo valor de la distancia  $d_5$ .

- *Hexacoordinado con ángulo próximo a 180°*

Refcode	Distancias (Å)						Fórmula
	$d_1$	$d_2$	$d_3$	$d_4$	$d_5$	$d_6$	
KEPDIT	<b>2.987</b>	<b>2.772</b>	<b>2.987</b>	<b>2.772</b>	<b>4.043</b>	<b>4.107</b>	<b>C<sub>20</sub>H<sub>42</sub>N<sub>6</sub>Fe<sup>2+</sup> 2 ClO<sub>4</sub><sup>-</sup></b>

- *Hexacoordinado con ángulo próximo a 90°*

Refcode	Distancias (Å)						Fórmula
	$d_1$	$d_2$	$d_3$	$d_4$	$d_5$	$d_6$	
JAFKUW	<b>2.960</b>	<b>2.839</b>	<b>2.960</b>	<b>2.839</b>	<b>3.514</b>	<b>4.304</b>	<b>C<sub>16</sub>H<sub>32</sub>N<sub>4</sub>O<sub>5</sub>S<sub>2</sub>Fe</b>

La distancia  $d_5$  es más baja en el compuesto hexacoordinado con ángulo próximo a 90°.

Las distancias Fe-N y Fe-átomos de ligando son:

Refcode	Distancias (Å)								
	$d_7$	$d_8$	$d_9$	$d_{10}$	Fe-Cl	Fe-O	Fe-O	Fe-N	Fe-N
CMZCFE (penta-)	2.134	2.166	2.134	2.166	2.307				
KEPDIT (hexa- 180°)	2.022	2.054	2.022	2.054		1.931	1.931		
JAFKUW (hexa- 90°)	2.166	2.195	2.166	2.195				2.160	2.160

Aunque hay escasos datos, observamos que las mayores distancias Fe-N se dan en el complejo hexacoordinado con ángulo próximo a 90°.

Atendiendo a la planaridad, el compuesto pentacoordinado tiene un tipo de conformación que no se encuentra dentro de las 20 estudiadas para el macrociclo libre y en el caso de los compuestos hexacoordinados, tenemos KEPDIT con un tipo de **conformación 1** y JAFKUW con un tipo próximo a la **conformación 9**.

#### IV.4.4- Estudio conformacional del macrociclo con metilo en posiciones C<sub>1</sub>, C<sub>3</sub>, C<sub>6</sub> y C<sub>8</sub>, complejo con cobalto

Hay 24 compuestos:

- 3 compuestos pentacoordinados.
- 21 compuestos hexacoordinados.

Los 3 compuestos pentacoordinados tienen un valor de  $\sigma$  próximo a cero, los valores de sus distancias N-N, formula y simetría son:

Refcode	Distancias (Å)						Fórmula	Simetría	$\sigma$
	$d_1$	$d_2$	$d_3$	$d_4$	$d_5$	$d_6$			
JASKUJ	2.851	2.707	2.851	2.707	3.887	3.974	$C_{16}H_{34}N_4O_2Co^{2+}$ 2 $ClO_4^-$	$C_2$	0.060
TEXQIW	2.942	2.731	2.942	2.733	3.987	4.041	$C_{16}H_{36}N_4Co^{2+}$ 2 $CF_3O_3S^-$	$C_i$	0
JASLEU	2.842	2.669	2.839	2.659	3.852	3.930	$C_{16}H_{32}N_4O_4ClCo^+$ $ClO_4^-$	-	0.078
Valor medio	<b>2.878</b>	<b>2.702</b>	<b>2.877</b>	<b>2.699</b>	<b>3.909</b>	<b>3.982</b>			

Cuando el valor de  $\sigma$  es próximo a cero el valor de  $d_5$  es normal (próximo a  $d_6$ ).

Las distancias Co-N y Co-átomo de ligando son:

Refcode	Distancias (Å)				
	$d_7$	$d_8$	$d_9$	$d_{10}$	Co-O
JASKUJ	1.987	1.946	1.987	1.946	2.214
TEXQIW	1.994	2.020	1.994	2.020	2.414
JASLEU	1.942	1.969	1.910	1.965	2.305
Valor medio	<b>1.974</b>	<b>1.978</b>	<b>1.964</b>	<b>1.977</b>	<b>2.311</b>

En lo referente a la planaridad todas tienen **conformación 1**. En el caso de las de *refcode* JASKUJ y JASLEU con variaciones en alguno de sus ángulos:

- JASKUJ en  $\tau_4$  y  $\tau_{11}$  su valor es  $145^\circ$  y en  $\tau_2$  y  $\tau_9$  su valor es  $4^\circ$ .
- JASLEU en los ángulos  $\tau_1$ ,  $\tau_8$  y  $\tau_{13}$  sus valores son  $19^\circ$ ,  $22^\circ$  y  $144^\circ$ , respectivamente.

Dentro de los 21 compuestos hexacoordinados hay dos grupos:

- 3 compuestos con el ángulo de mordedura próximo a 90°, con O-Co-O en los tres casos.
- 18 compuestos con el ángulo de mordedura próximo a 180°.

Las distancias N-N, formula, simetría y ángulo de mordedura para el primer grupo son:

Refcode	Distancias(Å)						Fórmula	Sim.	Angulo
	$d_1$	$d_2$	$d_3$	$d_4$	$d_5$	$d_6$			
HALCAY	2.907	2.755	2.907	2.755	3.036	4.040	$C_{17}H_{36}N_4O_3Co^+$ $ClO_4^-$	$C_i$	68.39°
MEQXAH	2.885	2.762	2.893	2.793	3.065	4.036	$C_{30}H_{44}N_4O_2Co^+$ $PF_6^-$	-	87.72°
BABDOX	3.018	2.886	3.032	2.853	3.292	4.297	$C_{30}H_{44}N_4O_4S_2Co$	-	59.56°
Valor medio	<b>2.937</b>	<b>2.801</b>	<b>2.944</b>	<b>2.800</b>	<b>3.131</b>	<b>4.124</b>			

Como en casos anteriores  $d_5$  es mucho menor de lo normal.

Las distancias Co-N y Co-átomos de ligando son:

Refcode	Distancias (Å)					
	$d_7$	$d_8$	$d_9$	$d_{10}$	Co-O	Co-O
HALCAY	1.982	2.020	1.982	2.020	1.908	1.908
MEQXAH	2.030	2.015	2.011	2.022	1.910	1.887
BABDOX	2.121	2.150	2.104	2.159	2.232	2.208
Valor medio	<b>2.044</b>	<b>2.062</b>	<b>2.032</b>	<b>2.067</b>	<b>2.009</b>	

Las distancias N-N, formula y simetría para el segundo grupo son:

Refcode	Distancias (Å)						Fórmula	Sim.
	$d_1$	$d_2$	$d_3$	$d_4$	$d_5$	$d_6$		
CYAZCO	2.943	2.652	2.899	2.561	3.910	3.915	$C_{18}H_{32}N_6Co^+$ $ClO_4^-$	-
FEDHOM	2.891	2.688	2.821	2.645	3.854	3.960	$C_{17}H_{37}N_4O_2Co^+$ 2 $ClO_4^-$	-
JETSIK	2.863	2.653	2.877	2.656	3.850	3.966	$C_{17}H_{36}N_4OClCo^{2+}$ 2 $ClO_4^-$	-
BADFIV	2.879	2.632	2.878	2.646	3.842	3.966	$C_{17}H_{37}N_4O_2Co^{2+}$ 2 $ClO_4^-$	-
JIMJEU	2.904	2.566	2.893	2.577	3.815	3.927	$C_{17}H_{37}N_4OCe^{2+}$ 2 $CF_3O_3S^-$	-
MELZIN	2.866	2.675	2.870	2.671	3.888	3.953	$C_{18}H_{30}N_{10}Co^+$ $ClO_4^-$	-

TEKZEO	2.903	2.605	2.903	2.601	3.897	3.939	$C_{18}H_{32}N_6S_2Co^+ NCS^-$	-
QORKEN	2.912	2.739	2.924	2.726	3.975	4.020	$C_{18}H_{40}N_5O_2Co^{2+} 2 ClO_4^-$	-
QANYEJ	2.869	2.654	2.874	2.690	3.875	3.969	$C_{16}H_{35}N_5ClCo^{2+} ZnCl_4^{2-}$	-
DNCOBF10	2.868	2.647	2.868	2.647	3.872	3.934	$C_{16}H_{36}N_4O_2Co^{2+} 2 BF_4^-$	$C_i$
BEVHUG	2.876	2.664	2.876	2.664	3.899	3.941	$C_{20}H_{38}N_4O_4Co^+ I_3^-$	$C_i$
QANXEI	2.883	2.603	2.902	2.594	3.847	3.928	$C_{32}H_{46}N_4O_6Co^+ ClO_4^-$	-
SIBVEE	2.938	2.729	2.938	2.729	3.993	4.027	$C_{16}H_{36}N_4O_8Cl_2Co$	$C_i$
HEGSAQ	2.863	2.660	2.864	2.662	3.856	3.961	$C_{16}H_{34}N_4O_4SCo^+ ClO_4^-$	-
QANXIM	2.891	2.584	2.922	2.583	3.824	3.953	$C_{32}H_{46}N_4O_6Co^+ ClO_4^-$	-
QANXOS	2.893	2.629	2.889	2.631	3.852	3.960	$C_{16}H_{32}N_4Cl_2Co^+ ClO_4^-$	-
QANXUY	2.877	2.661	2.877	2.661	3.869	3.969	$C_{16}H_{32}N_4Cl_2Co^+ ClO_4^-$	$C_i$
QANYAF	2.918	2.624	2.923	2.625	3.871	3.975	$2C_{16}H_{32}N_4Cl_2Co^+ SbCl_6^{2-}$	-
<i>Valor medio</i>	<b>2.891</b>	<b>2.648</b>	<b>2.889</b>	<b>2.643</b>	<b>3.875</b>	<b>3.959</b>		

Las distancias Co-N y Co-átomos de ligando son:

Refcode	Distancias (Å)								
	$d_7$	$d_8$	$d_9$	$d_{10}$	Co-C	Co-N	Co-O	Co-S	Co-Cl
CYAZCO	1.988	1.957	1.923	1.963	1.916 1.920	-	-	-	-
FEDHOM*	1.946	1.972	1.910	1.988	2.167 2.190	-	-	-	-
JETSIK	1.923	1.981	1.928	1.985	1.966	-	2.062	-	-
BADFIV	1.919	1.987	1.924	1.979	1.970	-	2.115	-	-
JIMJEU	1.908	1.965	1.908	1.973	1.980	-	2.090	-	-
MELZIN	1.945	1.971	1.943	1.982	-	1.963 1.954	-	-	-
TEKZEO	1.931	1.964	1.926	1.976	-	1.913 1.896	-	-	-
QORKEN	1.997	2.025	1.978	1.995	-	1.940	1.878	-	-
QANYEJ	1.943	1.975	1.933	1.994	-	1.990	-	-	2.260
DNCOBF10	1.936	1.967	1.936	1.967	-	-	2.482 2.482	-	-
BEVHUG	1.950	1.970	1.950	1.970	-	-	1.909 1.909	-	-
QANXEI	1.912	1.968	1.936	1.963	-	-	1.916 1.910	-	-
SIBVEE	1.996	2.013	1.996	2.013	-	-	2.408 2.408	-	-
HEGSAQ	1.921	1.985	1.936	1.976	-	-	2.044	2.230	-

QANXIM	1.913	1.961	1.911	1.991	-	-	1.920 1.911	-	-
QANXOS	1.927	1.978	1.926	1.984	-	-	-	-	2.250 2.250
QANXUY	1.935	1.984	1.935	1.984	-	-	-	-	2.258 2.258
QANYAF	1.944	1.990	1.927	1.988	-	-	-	-	2.265 2.278
<i>Valor medio</i>	<b>1.966</b>	<b>1.974</b>	<b>1.957</b>	<b>1.976</b>	<b>1.950</b> <b>2.016*</b>	<b>1.943</b>	<b>2.096</b>	<b>2.230</b>	<b>2.260</b>

\*En Mercury es Co-C.

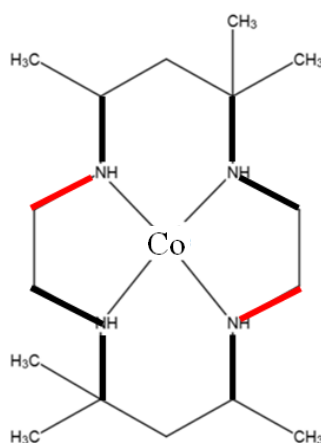
En el estudio de la planaridad de los compuestos hexacoordinados, al igual que en anteriores casos, se observa que los 3 compuestos con ángulos de mordedura próximos a 90° tienen un tipo de **conformación 6**.

Aquellos con ángulos próximos a 180° son del tipo **conformación 1** a excepción de:

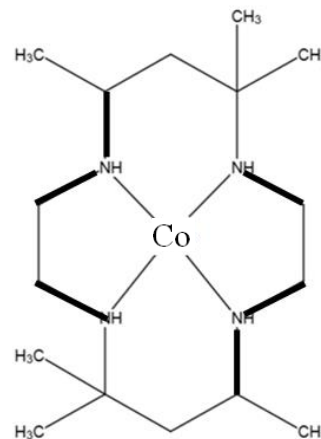
- QANXIM, **conformación 6**
- VAKTIK, VAKTUW y VAKVAE, **conformación 2**.

Refcode	Distancias(Å)	
	$\tau_6$	$\tau_{13}$
FEDHOM	146°	148°
MELZIN	144°	145°
QANYEJ	153°	142°
DNCOBF10	149°	149°
BEVHUG	144°	144°
QANXUY	146°	146°

**Conformación 1**



**Conformación 6**



#### IV.4.5- Estudio conformacional del macrociclo con metilo en posiciones C<sub>1</sub>, C<sub>3</sub>, C<sub>6</sub> y C<sub>8</sub>, complejo con níquel

Hay un total de 91 estructuras:

- 30 tetracoordinadas
- 3 pentacoordinadas
- 57 hexacoordinadas.

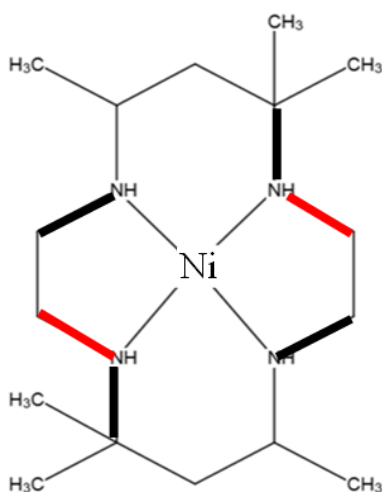
Los 30 compuestos tetracoordinados los agrupamos en:

- 1 compuesto de *refcode* SUVSIL con fórmula  $C_{16}H_{28}N_4Ni^{2+} ClO_4^-$ . Tiene centro de inversión.
- 12 compuestos que, en su mayoría, responden a la fórmula  $C_{16}H_{32}N_4Ni^{2+}$ , con diferentes aniones.
- 17 compuestos que responden a la fórmula  $C_{16}H_{36}N_4Ni^{2+}$ , incluyendo entre ellas la de *refcode* IVOMOV (ver programa *Mercury*) también con diferentes aniones.

Las distancias N-N y Ni-N del compuesto tetracoordinado de fórmula  $C_{16}H_{28}N_4Ni^{2+}$  son:

Refcode	Distancias (Å)									
	$d_1$	$d_2$	$d_3$	$d_4$	$d_5$	$d_6$	$d_7$	$d_8$	$d_9$	$d_{10}$
SUVSIL	2.807	2.561	2.807	2.561	3.791	3.808	1.896	1.904	1.896	1.904

En lo referente a la planaridad tiene **conformación 6** con ángulos de torsión  $\tau_4$  y  $\tau_{11}$  con valores de  $162^\circ$  y  $\tau_7$  y  $\tau_{14}$  con valores de  $134^\circ$ :



Las distancias N-N del siguiente grupo de compuestos tetracoordinados, casi todos de fórmula  $C_{16}H_{32}N_4Ni^{2+}$  (hay uno neutro y otro monopositivo), son:

Refcode	Distancias (Å)						Fórmula
	$d_1$	$d_2$	$d_3$	$d_4$	$d_5$	$d_6$	
AVOJIE	2.811	2.616	2.811	2.616	3.815	3.865	$C_{16}H_{32}N_4Ni$
KINNOK	2.970	2.750	2.970	2.750	3.957	4.135	$C_{16}H_{32}N_4Ni^+ ClO_4^-$
CIXQUW	2.811	2.622	2.811	2.622	3.830	3.858	$C_{16}H_{32}N_4Ni^{2+} 2 \Gamma^-$
CIXRAD	2.824	2.563	2.832	2.572	3.793	3.846	$C_{16}H_{32}N_4Ni^{2+} 2 \Gamma^-$
KUGNEF	2.818	2.616	2.818	2.616	3.815	3.874	$C_{16}H_{32}N_4Ni^{2+} 2 ClO_4^-$
FOTSUD	2.731	2.636	2.745	2.643	3.764	3.831	$C_{16}H_{32}N_4Ni^{2+} ClO_4^-$ CNS <sup>-</sup>
HMACNI	2.746	2.631	2.756	2.623	3.755	3.846	$C_{16}H_{32}N_4Ni^{2+} 2 CNS^-$
ITEKIB	2.829	2.620	2.829	2.620	3.812	3.900	$C_{16}H_{32}N_4Ni^{2+}$ $2 C_6H_{14}N_4O_2PS_2^-$
HIMWAB	2.770	2.629	2.775	2.624	3.779	3.844	$C_{16}H_{32}N_4Ni^{2+}$ $C_8N_4NiS_4^{2-}$
MELFUE	2.822	2.630	2.822	2.630	3.838	3.877	$C_{16}H_{32}N_4Ni^{2+}$ $2 C_{12}H_4N_4^-$
MUCBIW	2.819	2.622	2.819	2.622	3.827	3.873	$C_{16}H_{32}N_4Ni^{2+}$ $2 C_{14}H_{14}O_2PS_2^-$
SIBCIQ	2.805	2.601	2.805	2.601	3.819	3.832	$C_{16}H_{32}N_4Ni^{2+}$ $2 C_{16}H_8N_2O_8Cr^-$
Valor medio	<b>2.799</b>	<b>2.617</b>	<b>2.802</b>	<b>2.617</b>	<b>3.804</b>	<b>2.859</b>	

El compuesto monopositivo, de *refcode* KINNOK, tiene mayores valores en todas las distancias N-N. Esto no ocurre con el compuesto neutro, AVOJIE, cuyos valores son coincidentes con los valores medios de los complejos dipositivos.

Las distancias Ni-N y Ni-plano N del metal son:

Refcode	Distancias (Å)					Ni-plano N	Sim.
	$d_7$	$d_8$	$d_9$	$d_{10}$			
AVOJIE	1.907	1.933	1.907	1.933	0.000	$C_i$	
KINNOK	1.979	2.068	1.979	2.068	0.000	$C_i$	
CIXQUW	1.915	1.929	1.915	1.929	0.000	$C_i$	
CIXRAD	1.895	1.923	1.899	1.923	0.028	-	
KUGNEF	1.908	1.937	1.908	1.937	0.000	$C_i$	
FOTSUD	1.888	1.917	1.881	1.916	0.018	-	
HMACNI	1.879	1.924	1.880	1.923	0.027	-	



ITEKIB	1.906	1.950	1.906	1.950	0.000	$C_i$
HIMWAB	1.897	1.918	1.888	1.928	0.029	-
MELFUE	1.919	1.939	1.919	1.939	0.000	$C_i$
MUCBIW	1.914	1.936	1.914	1.936	0.000	$C_i$
SIBCIQ	1.910	1.916	1.910	1.916	0.000	$C_i$
<i>Valor medio</i>	<b>1.903</b>	<b>1.929</b>	<b>1.902</b>	<b>1.930</b>		

Al igual que para las distancias N-N el complejo de *refcode* KINNOK tiene mayores valores en las distancias medidas en este apartado. El compuesto neutro, AVOJIE, tiene, como antes, valores similares a la media de los complejos dipositivos.

Podemos también observar que cuando el átomo de níquel se encuentra en el plano formado por los 4 átomos de nitrógeno unidos a él (distancia 0.000 Å), el compuesto tiene centro de inversión.

En lo referente a la planaridad, todas son del tipo **conformación 1**, con tendencia a 150° o menos en  $\tau_6$  y  $\tau_{13}$  y valores de 30° en  $\tau_1$  y  $\tau_8$ .

Las distancias N-N del último grupo de compuestos tetracoordinados, los de fórmula  $C_{16}H_{36}N_4Ni^{2+}$ , son:

<i>Refcode</i>	Distancias (Å)						Anión
	$d_1$	$d_2$	$d_3$	$d_4$	$d_5$	$d_6$	
MAZNIA	2.861	2.677	2.861	2.677	3.914	3.922	2 Cl <sup>-</sup>
MEAZNI	2.846	2.678	2.846	2.678	3.895	3.921	2 Br <sup>-</sup>
PIMHAU	2.872	2.761	2.872	2.761	3.981	3.986	2 I <sup>-</sup>
<b>RAPXOW</b>	<b>2.759</b>	2.696	<b>2.759</b>	2.696	3.797	3.814	2 ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>
<b>NIATET</b>	<b>2.742</b>	2.654	<b>2.756</b>	<b>2.614</b>	3.796	3.813	2 ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>
FIBHED	2.833	2.656	2.833	2.656	3.882	3.885	2 ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>
IVUYON(1)	2.872	2.696	2.872	2.696	3.931	3.948	2 ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>
MUVYIL	2.866	2.643	2.812	2.671	3.870	3.906	ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup> C <sub>14</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> O <sub>8</sub> Cr <sup>-</sup>
IVOMOV	2.860	2.694	2.860	2.694	3.915	3.943	ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup> 2 (PO <sub>2</sub> S <sub>2</sub> ....) <sup>-</sup>
XEHKEB	2.849	2.680	2.849	2.680	3.905	3.918	CuCl <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
<b>NIBTET</b>	2.857	2.692	<b>2.685</b>	2.670	3.830	3.872	ZnCl <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
RALJOE	2.846	2.666	2.846	2.666	3.882	3.917	C <sub>10</sub> H <sub>4</sub> N <sub>2</sub> O <sub>6</sub> Cu <sup>2-</sup>

OCAREP	2.853	2.675	2.853	2.675	3.900	3.922	$C_{10}H_4N_2O_6Ni^{2-}$
YOWNON	2.842	2.680	2.842	2.680	3.903	3.910	$2 C_{12}H_4N_4^-$
BIYZIT	2.852	2.693	2.852	2.693	3.917	3.927	$2 C_{14}H_{14}O_2PS_2^-$
CAPVUL	2.844	2.675	2.844	2.675	3.884	3.925	$2 C_{18}H_{10}N_{10}O_2Cl_2Fe^-$
QUBCAS	2.861	2.671	2.861	2.671	3.908	3.921	$2 C_{20}H_{14}O_2PS_2^-$
<i>Valor medio</i>	<b>2.842</b>	<b>2.682</b>	<b>2.830</b>	<b>2.680</b>	<b>3.889</b>	<b>3.909</b>	

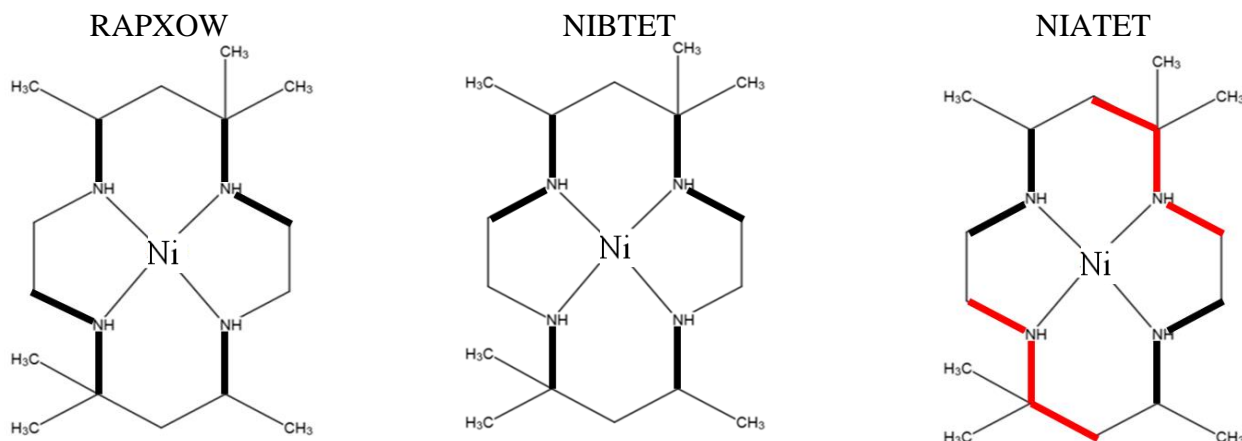
Las anomalías en las distancias de los complejos marcados en rojo se verán reflejadas en el estudio de la planaridad al presentar estructuras diferentes al resto de compuestos del grupo.

Los valores de las distancias Ni-N, Ni-plano átomos de N, y simetría son:

<i>Refcode</i>	Distancias (Å)					<i>Metal-plano N</i>	Sim.
	$d_7$	$d_8$	$d_9$	$d_{10}$			
MAZNIA	1.957	1.961	1.957	1.961	0.000	$C_i$	
MEAZNI	1.947	1.961	1.947	1.961	0.000	$C_i$	
PIMHAU	1.991	1.993	1.991	1.993	0.000	$C_i$	
<b>RAPXOW</b>	<b>1.918</b>	<b>1.915</b>	<b>1.918</b>	<b>1.915</b>	0.047	$C_2$	
<b>NIATET</b>	<b>1.897</b>	<b>1.916</b>	<b>1.899</b>	<b>1.902</b>	0.045	-	
FIBHED	1.941	1.943	1.941	1.943	0.000	$C_i$	
IVUYON(1)	1.965	1.974	1.965	1.974	0.000	$C_i$	
MUVYIL	1.929	1.944	1.941	1.964	0.006	-	
IVOMOV	1.957	1.972	1.957	1.972	0.000	$C_i$	
XEHKEB	1.953	1.959	1.953	1.959	0.000	$C_i$	
<b>NIBTET</b>	<b>1.914</b>	1.936	<b>1.919</b>	1.940	0.010	-	
RALJOE	1.941	1.958	1.941	1.958	0.000	$C_i$	
OCAREP	1.950	1.961	1.950	1.961	0.000	$C_i$	
YOWNON	1.951	1.955	1.951	1.955	0.000	$C_i$	
BIYZIT	1.958	1.964	1.958	1.964	0.000	$C_i$	
CAPVUL	1.942	1.963	1.942	1.963	0.000	$C_i$	
QUBCAS	1.954	1.960	1.954	1.960	0.000	$C_i$	
<i>Valor medio</i>	<b>1.945</b>	<b>1.955</b>	<b>1.946</b>	<b>1.956</b>			

En estas medidas existen las mismas anomalías que las surgidas en el estudio de las distancias N-N. Corresponden a los complejos que presentan mayor distancia metal-plano N y que son aquellos que tienen diferente planaridad, como vemos a continuación.

La planaridad de todas ellas son del tipo **conformación 1**, a excepción de los compuestos de *refcode* NIATET, NIBTET y RAPXOW que tienen las conformaciones recogidas en los siguientes esquemas:



En el estudio de los compuestos pentacoordinados encontramos solo 3 compuestos, con valores de  $\sigma$  muy diferentes, dos similares y uno muy distinto:

- VUYKUW,  $\sigma = 0.072$ , su fórmula es  $\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{N}_4\text{Ni}^{2+} 2 \text{Br}^-$ , pero en Mercury hay una distancia de enlace Ni-Br de 2.976 Å por lo que considera que se trata de un compuesto pentacoordinado.
  - WAMWIQ,  $\sigma = 0.072$ , su fórmula es  $\text{C}_{17}\text{H}_{32}\text{N}_5\text{S}\text{Ni}^+ \text{ClO}_4^-$ .
  - TILFAW,  $\sigma = 0.718$ , su fórmula es  $\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{N}_4\text{Cl}\text{Ni}^+ \text{ClO}_4^-$ .
- No tienen elementos de simetría.

Las distancias N-N de los compuestos pentacoordinados son:

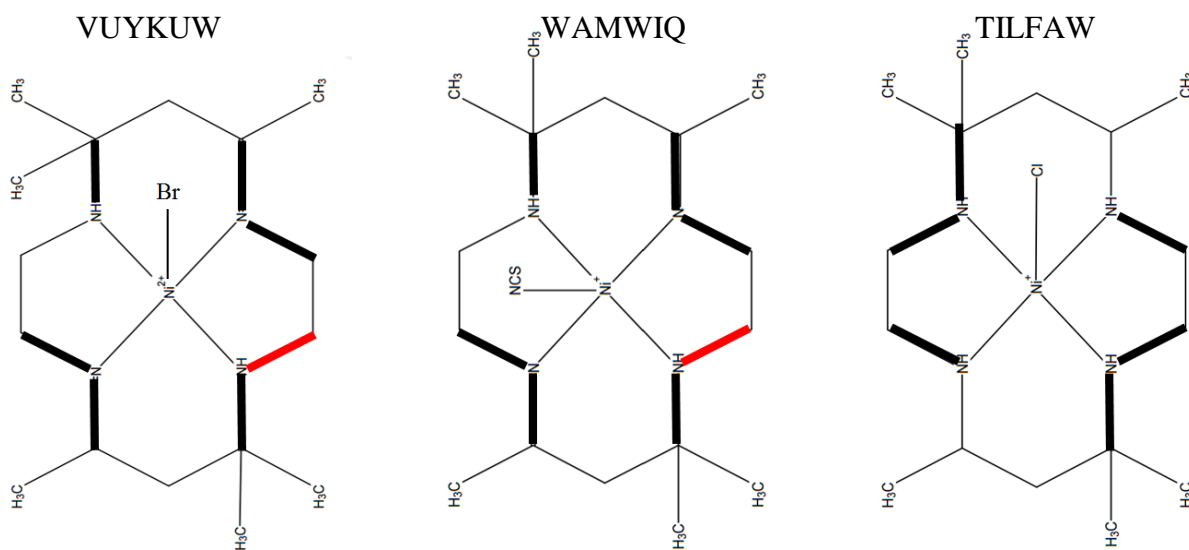
Refcode	Distancias (Å)										Metal-plano N
	$d_1$	$d_2$	$d_3$	$d_4$	$d_5$	$d_6$	$d_7$	$d_8$	$d_9$	$d_{10}$	
VUYKUW	2.921	2.703	2.936	2.725	3.972	4.011	1.993	2.019	1.984	2.007	0.136
WAMWIQ	2.915	2.690	3.021	2.759	3.999	4.058	2.015	2.064	2.016	2.024	0.250
Valor medio	<b>2.918</b>	<b>2.697</b>	<b>2.979</b>	<b>2.742</b>	<b>3.986</b>	<b>4.035</b>	<b>2.004</b>	<b>2.042</b>	<b>2.000</b>	<b>2.016</b>	<b>0.193</b>

Refcode	Distancias (Å)										Metal-plano N
	$d_1$	$d_2$	$d_3$	$d_4$	$d_5$	$d_6$	$d_7$	$d_8$	$d_9$	$d_{10}$	
TILFAW	3.015	2.815	3.031	2.834	3.240	4.212	2.060	2.108	2.076	2.105	0.673

Los valores de todas las distancias son diferentes para ambos grupos. La distancia  $d_5$  es muy baja para el compuesto con  $\sigma$  muy alto (TILFAW).

La distancia metal-plano N es mucho mayor en este último complejo respecto a la de los otros dos.

En lo referente a la planaridad las estructuras de *refcode* VUYKUU y VAMWIIQ son del tipo **conformación 2** con excepción del ángulo de torsión  $\tau_6$ ; ambas son muy similares variando únicamente la posición de los metilos. La de *refcode* TILFAW es **conformación 6**. Los esquemas de las estructuras son:



En el estudio de los compuestos hexacoordinados hay 57 compuestos que vamos a distribuir de la siguiente manera:

- 15 monodentados con ángulos de mordedura próximos a 180°.
- 17 monodentados con ángulos de mordedura menores de 90°.
- 25 bidentados con ángulos de mordedura menores de 90°.

En los monodentados con ángulos de mordedura próximos a 180° hay 3 grupos:

- 7 N,N
- 6 O,O
- 2 Cl,Cl.

Todos tienen centro de inversión.

Las distancias N-N y fórmula para todos ellos son:

Refcode	Distancias (Å)						Fórmula
	$d_1$	$d_2$	$d_3$	$d_4$	$d_5$	$d_6$	
WIBDAM	3.058	2.821	3.058	2.821	4.127	4.193	$C_{16}H_{36}N_7Ni^+ ClO_4^-$
LUWXIK	3.060	2.838	3.060	2.838	4.144	4.202	$C_{16}H_{36}N_7Ni^+ PF_6^-$
ZUDGUA	3.085	2.834	3.085	2.834	4.161	4.217	$C_{18}H_{36}N_6S_2Ni$
ESoyEQ	3.077	2.835	3.077	2.835	4.158	4.209	$C_{20}H_{36}N_{10}Ni$
IVUYON	3.066	2.821	3.066	2.821	4.121	4.211	$C_{20}H_{36}N_{10}Ni$
DENLIR	3.029	2.748	3.029	2.748	4.058	4.121	$C_{20}H_{32}N_8Ni_2$
YERVIB	3.081	2.831	3.081	2.831	4.158	4.211	$C_{20}H_{36}N_8 Ag_2Ni$
MONLAD	3.031	2.833	3.031	2.833	4.143	4.155	$C_{16}H_{36}N_4O_6V_2Ni$
DUDMOF	3.065	2.822	3.065	2.822	4.135	4.197	$C_{16}H_{40}N_4O_2Ni^{2+}$ $C_4N_4Ni^{2-}$
BEHFEZ	2.914	2.758	2.914	2.758	3.987	4.037	$C_{16}H_{40}N_4O_8P_2Ni^+$ $ClO_4^-$
NORFOP	3.016	2.851	3.016	2.851	4.121	4.179	$C_{18}H_{36}N_6O_2Ni$
MASVUY	3.061	2.830	3.061	2.830	4.137	4.200	$C_{20}H_{38}N_4O_4Ni$
MASWEJ	3.059	2.819	3.059	2.819	4.132	4.187	$C_{28}H_{44}N_6O_4Ni$
MAZNIB	3.060	2.820	3.060	2.820	4.119	4.203	$C_{16}H_{36}N_4Cl_2Ni$
JADGOK	2.917	2.727	2.917	2.727	3.964	4.021	$C_{16}H_{36}N_4Cl_2Ni^+$ $ClO_4^-$
<i>Valor medio</i>	<b>3.039</b>	<b>2.813</b>	<b>3.039</b>	<b>2.813</b>	<b>4.111</b>	<b>4.170</b>	

Los valores son similares para los 3 grupos, es decir, no afecta el tipo de metal coordinado.

Las distancias metal-N y metal-átomos de ligando son:

Refcode	Distancias (Å)									
	$d_7$	$d_8$	$d_9$	$d_{10}$	N,N	N,N	O,O	O,O	Cl,Cl	Cl,Cl
WIBDAM	2.064	2.096	2.064	2.096	2.169	2.169	-	-	-	-
LUWXIK	2.072	2.101	2.072	2.101	2.167	2.167	-	-	-	-
ZUDGUA	2.080	2.108	2.080	2.108	2.122	2.122	-	-	-	-
ESOYEQ	2.079	2.105	2.079	2.105	2.116	2.116	-	-	-	-
IVUYON	2.061	2.106	2.061	2.106	2.146	2.146	-	-	-	-
DENLIR	2.029	2.060	2.029	2.060	2.208	2.208	-	-	-	-
YERVIB	2.079	2.105	2.079	2.105	2.131	2.131	-	-	-	-
MONLAD	2.071	2.078	2.071	2.078	-	-	2.117	2.117	-	-
DUDMOF	2.067	2.099	2.067	2.069	-	-	2.179	2.179	-	-
BEHFEZ	1.994	2.019	1.994	2.019	-	-	2.048	2.048	-	-
NORFOP	2.060	2.089	2.060	2.089	-	-	2.174	2.174	-	-
MASVUY	2.069	2.100	2.069	2.100	-	-	2.128	2.128	-	-
MASWEJ	2.066	2.094	2.066	2.094	-	-	2.174	2.174	-	-
MAZNIB	2.060	2.101	2.060	2.101	-	-	-	-	2.562	2.562
JADGOK	1.982	2.011	1.982	2.011	-	-	-	-	2.472	2.472
Valor medio	<b>2.056</b>	<b>2.083</b>	<b>2.056</b>	<b>2.083</b>	<b>2.151</b>		<b>2.137</b>		<b>2.517</b>	

Al igual que para las distancias N-N los valores son muy parecidos para las distancias Ni-N. Las distancias Ni-átomos de ligando son mayores en el orden Cl > N > O.

En lo referente a la planaridad se observa que todas tienen el tipo de **conformación 1** a excepción de la de *refcode* DENLIR que presenta un valor de 31° en los ángulos de torsión  $\tau_2$  y  $\tau_9$ .

Hay 17 compuestos monodentados con ángulos de mordedura menores de 90° que se distribuyen en:

- 1 C,C
- 14 N,N
- 1 N,O
- 1 O,O.

No tienen elementos de simetría.

Las distancias N-N y fórmula de estos compuestos son:

Refcode	Distancias (Å)						Fórmula
	$d_1$	$d_2$	$d_3$	$d_4$	$d_5$	$d_6$	
KAXXIR	2.962	2.891	2.974	2.892	3.218	4.364	$C_{18}H_{36}N_6Ni$
PIBREY	2.947	2.862	2.942	2.876	3.185	4.280	$C_{20}H_{36}N_8Ni_2$
TILFEA	3.076	2.884	3.061	2.868	3.218	4.413	$C_{18}H_{44}N_6Ni^{2+} 2 ClO_4^-$
PIBQUN	3.002	2.862	3.032	2.860	3.211	4.338	$C_{20}H_{36}N_8Ni_2$
PIBQOH	2.977	2.872	2.973	2.865	3.188	4.279	$C_{20}H_{36}N_8Ni_2$
PIBQIB	2.944	2.859	2.929	2.861	3.186	4.261	$C_{20}H_{36}N_8Ni_2$
UDUPUE	2.953	2.881	2.962	2.880	3.182	4.345	$C_{18}H_{36}N_6SiNi$
MOMGEB	2.973	2.873	2.985	2.853	3.175	4.335	$C_{20}H_{36}N_8Ag_2Ni_2$
KOFPAX	2.980	2.852	2.995	2.859	3.231	4.285	$C_{20}H_{42}N_6Ni^{2+} 2 ClO_4^-$
KOFNUP	2.992	2.869	2.993	2.872	3.135	4.312	$C_{20}H_{42}N_6Ni^{2+} 2 ClO_4^-$
KOBKAO	2.991	2.859	2.995	2.869	3.243	4.302	$C_{20}H_{42}N_6Ni^{2+} 2 ClO_4^-$
KAXXOX	2.960	2.867	2.964	2.873	3.216	4.286	$C_{20}H_{36}N_8Ni_2$
IGEGUX	2.971	2.872	2.960	2.886	3.247	4.319	$C_{20}H_{36}N_{10}Ni$
IGEHAЕ	2.985	2.889	2.992	2.887	3.268	4.345	$C_{20}H_{36}N_{10}Ni$
MOMGIF	2.960	2.873	2.959	2.864	3.184	4.292	$C_{20}H_{36}N_8Ag_4Ni$
PIBRAU	2.941	2.853	2.965	2.849	3.237	4.265	$C_{20}H_{38}ONi_2$
BISMUL	2.979	2.872	2.970	2.863	3.192	4.307	$C_{16}H_{40}N_4O_2Ni$
Valor medio	<b>2.976</b>	<b>2.870</b>	<b>2.980</b>	<b>2.869</b>	<b>3.213</b>	<b>4.313</b>	

Las distancias son muy parecidas lo que permite sugerir que [el tipo de átomo de ligando unido al níquel no influye](#).

Las distancias Ni-N, Ni-átomo de ligando, Ni-plano N y ángulo de mordedura son:

Refcode	Distancias (Å)									ángulo
	$d_7$	$d_8$	$d_9$	$d_{10}$	C,C	N,N	N,O	O,O	Ni-plano N	
KAXXIR	2.188	2.210	2.166	2.211	2.084 2.085	-	-	-	0.911	89.04°
PIBREY	2.114	2.155	2.140	2.155	-	2.084 2.091	-	-	0.831	86.28°
TILFEA	2.138	2.220	2.137	2.216	-	2.171 2.175	-	-	0.819	79.31°

PIBQUN	2.115	2.196	2.142	2.167	-	2.080 2.094	-	-	0.815	86.64°
PIBQOH	2.121	2.154	2.123	2.144	-	2.068 2.073	-	-	0.804	88.06°
PIBQIB	2.113	2.166	2.141	2.125	-	2.078 2.108	-	-	0.833	87.87°
UDUPUE	2.123	2.198	2.156	2.189	-	2.073 2.133	-	-	0.866	90.23°
MOMGEB	2.122	2.178	2.115	2.186	-	2.093 2.115	-	-	0.828	87.64°
KOFPAX	2.113	2.163	2.114	2.142	-	2.129 2.146	-	-	0.784	81.20°
KOFNUP	2.104	2.164	2.113	2.167	-	2.113 2.133	-	-	0.775	81.07°
KOBKAO	2.120	2.160	2.106	2.162	-	2.127 2.135	-	-	0.779	81.24°
KAXXOX	2.139	2.159	2.121	2.155	-	2.088 2.094	-	-	0.821	86.33°
IGEGUX	2.148	2.172	2.130	2.182	-	2.056 2.117	-	-	0.836	86.88°
IGEHAЕ	2.147	2.198	2.154	2.184	-	2.067 2.129	-	-	0.840	86.91°
MOMGIF	2.133	2.168	2.113	2.151	-	2.070 2.124	-	-	0.823	88.05°
PIBRAU	2.113	2.160	2.108	2.132	-	-	2.093 2.188	-	0.797	81.97°
BISMUL	2.095	2.164	2.113	2.132	-	-	-	2.142 2.162	0.788	81.97°
<i>Valor medio</i>	<b>2.126</b>	<b>2.176</b>	<b>2.129</b>	<b>2.167</b>	<b>2.084</b>	<b>2.105</b>	<b>2.141</b>	<b>2.164</b>		

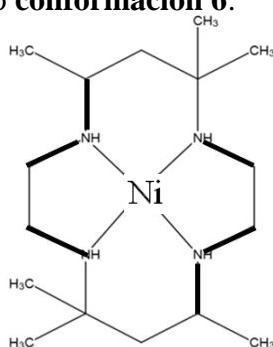
Aunque hay pocos datos podemos sugerir que las distancias níquel-nitrógeno tienen el siguiente orden de valores:

$$C,C > N,N \approx N,O = N,N$$

En lo referente a las distancias níquel-átomo de ligando el orden es:

$$O > N > C.$$

Todas las estructuras son del tipo **conformación 6**:





Hay 25 compuestos bidentados con ángulos de mordedura menores de 90° que se distribuyen en:

- 1 N,N
- 5 N,O
- 17 O,O
- 1 S,S
- 1 Cl,Cl.

Las distancias N-N, fórmula y simetría de estos compuestos son:

Refcode	Distancias (Å)						Fórmula	Sim.
	$d_1$	$d_2$	$d_3$	$d_4$	$d_5$	$d_6$		
FAJZUM	2.969	2.871	2.969	2.871	3.262	4.246	$C_{16}H_{36}N_1_6CuNi$	$C_i$
AJIFOF	2.943	2.870	2.966	2.871	3.227	4.302	$C_{21}H_{38}N_6O_2Ni_2$	-
KOFNID	2.999	2.886	2.996	2.870	3.193	4.346	$C_{25}H_{46}N_5O_2Ni^+ ClO_4^-$	-
KOJOB	3.002	2.868	2.995	2.893	3.789	4.347	$C_{25}H_{46}N_5O_2Ni^+ ClO_4^-$	-
KOBKES	3.044	2.863	3.040	2.896	3.217	4.372	$C_{25}H_{46}N_5O_2Ni^+ ClO_4^-$	-
HEWKAV	3.031	2.844	3.009	2.884	3.275	4.300	$C_{31}H_{54}N_{12}O_6CuNi^{2+}$ $2 ClO_4^-$	-
IHAMAF	3.036	2.868	3.003	2.851	3.246	4.269	$C_{16}H_{36}N_5O_2Ni^+ ClO_4^-$	-
BOVKAZ	3.032	2.849	3.032	2.849	3.238	4.267	$C_{18}H_{36}N_4O_4Ni$	$C_i$
BIVYAI	2.956	2.868	2.974	2.878	3.236	4.291	$C_{18}H_{37}N_5O_4Ni$	-
TETNIA	3.060	2.895	3.039	2.873	3.301	4.292	$C_{18}H_{39}N_4O_2Ni^+ ClO_4^-$	-
MASVIM	3.002	2.825	2.999	2.851	3.282	4.232	$C_{20}H_{39}N_4O_4Ni^+ ClO_4^-$	-
HAZDNI	3.019	2.840	2.975	2.845	3.030	4.212	$C_{21}H_{43}N_4O_2Ni^+ ClO_4^-$	-
DIKWEZ	3.010	2.851	3.010	2.851	3.301	4.229	$C_{21}H_{46}N_5O_2Ni^+ ClO_4^-$	$C_i$
MASWAF	2.993	2.862	3.002	2.869	3.290	4.259	$C_{22}H_{40}N_5O_2Ni^+ ClO_4^-$	-
QILYOF	2.984	2.862	3.002	2.869	3.290	4.259	$C_{22}H_{40}N_5O_2Ni^+ ClO_4^-$	-
RODTEK	3.039	2.863	3.015	2.846	3.282	4.246	$C_{23}H_{41}N_4O_2Ni^+ ClO_4^-$	-
POMHIJ	3.010	2.854	3.005	2.869	3.295	4.262	$C_{23}H_{41}N_4O_2Ni^+ ClO_4^-$	-
BOVKIH	3.012	2.872	3.026	2.842	3.321	4.259	$C_{24}H_{41}N_4O_4Ni^+ ClO_4^-$	-
UBOPOQ	3.008	2.853	3.016	2.859	3.246	4.292	$C_{26}H_{40}N_6O_6CuNi$	-
IFONEM	3.032	2.893	3.028	2.876	3.242	4.327	$C_{26}H_{54}N_8O_2CuNi^{2+}$ $2 ClO_4^-$	-
UJIQ EJ	3.018	2.843	2.994	2.847	3.215	4.266	$C_{30}H_{44}N_4O_2Ni^+ PF_6^-$	-

QIKLAX	3.047	2.858	3.048	2.861	3.286	4.305	$C_{40}H_{58}N_8O_6CuNi^{2+}$ $2 ClO_4^-$	-
QIKKUQ	3.016	2.865	3.031	2.901	3.263	4.283	$C_{41}H_{60}N_8O_{10}ClCuNi^+$ $ClO_4^-$	-
SOMXUN	3.031	2.882	3.030	2.882	3.254	4.348	$C_{21}H_{44}N_5S_2Ni^+$ $ClO_4^-$	-
DUCCUZ	2.953	2.855	2.953	2.855	3.198	4.246	$C_{16}H_{36}N_4Cl_4ZnNi$	$C_i$
<i>Valor medio</i>	<b>3.010</b>	<b>2.862</b>	<b>3.005</b>	<b>2.866</b>	<b>3.248</b>	<b>4.271</b>		

Las distancias son bastante parecidas lo que permite sugerir que el tipo de átomo de ligando unido al níquel no influye.

Las distancias Ni-N, Ni-átomo de ligando, Ni-plano N y ángulo de mordedura son:

Refcode	Distancias (Å)										ángulo
	$d_7$	$d_8$	$d_9$	$d_{10}$	N,N	N,O	O,O	S,S	Cl,Cl	Ni-plano N	
FAJZUM	2.113	2.130	2.113	2.130	2.185 2.185	-	-	-	-	0.761	71.79°
AJFOF	2.098	2.158	2.1222	2.130	-	2.106 2.132	-	-	-	0.800	78.93°
KOFNID	2.120	2.194	2.105	2.974	-	2.113 2.085	-	-	-	0.800	78.26°
KOJOB	2.118	2.192	2.111	2.176	-	2.112 2.086	-	-	-	0.802	78.32°
KOBKES	2.122	2.212	2.119	2.181	-	2.145 2.056	-	-	-	0.798	78.14°
HEWKAV	2.136	2.160	2.076	2.152	-	2.197 2.091	-	-	-	0.742	73.13°
IHAMAF	2.068	2.123	2.099	2.151	-	-	2.158 2.167	-	-	0.702	58.16
BOVKAZ	2.099	2.137	2.099	2.137	-	-	2.111 2.111	-	-	0.727	78.29°
BIVYAI	2.119	2.150	2.124	2.166	-	-	2.061 2.079	-	-	0.801	86.42°
TETNIA	2.094	2.156	2.114	2.140	-	-	2.104 2.115	-	-	0.697	62.34°
MASVIM	2.074	2.107	2.088	2.132	-	-	2.108 2.291	-	-	0.696	59.67°
HAZDNI	2.094	2.102	2.135	2.120	-	-	2.048 2.049	-	-	0.804	87.43°
DIKWEZ	2.099	2.118	2.099	2.118	-	-	2.121 2.121	-	-	0.705	62.77°
MASWAF	2.102	2.128	2.081	2.120	-	-	2.132 2.197	-	-	0.705	61.26°
QILYOF	2.097	2.127	2.100	2.141	-	-	2.153 2.156	-	-	0.724	61.43°

RODTEK	2.086	2.133	2.205	2.117	-	-	2.138 2.170	-	-	0.700	69.52°
POMHIJ	2.091	2.133	2.083	2.134	-	-	2.115 2.212	-	-	0.697	60.83°
BOVKIH	2.087	2.131	2.088	2.133	-	-	2.135 2.176	-	-	0.685	61.07°
UBOPOQ	2.105	2.163	2.086	2.140	-	-	2.073 2.149	-	-	0.739	78.88°
IFONEM	2.105	2.175	2.112	2.163	-	-	2.067 2.077	-	-	0.748	80.84°
UJIQ EJ	2.105	2.127	2.093	2.149	-	-	2.081 2.087	-	-	0.751	79.39°
QIKLAX	2.088	2.159	2.106	2.153	-	-	2.074 2.130	-	-	0.712	77.69°
QIKKUQ	2.098	2.142	2.122	2.149	-	-	2.089 2.116	-	-	0.730	77.24°
SOMXUN	2.132	2.142	2.195	2.132	-	-	-	2.470 2.485	-	0.800	71.78
DUCCUZ	2.088	2.130	2.088	2.130	-	-	-	-	2.665 2.665	0.757	79.59°
<i>Valor medio</i>	<b>2.102</b>	<b>2.145</b>	<b>2.107</b>	<b>2.144</b>	<b>2.185</b>	<b>2.135</b> <b>2.090</b>	<b>2.123</b>	<b>2.478</b>	<b>2.665</b>		

Aunque hay pocos datos podemos sugerir que las distancias níquel-nitrógeno tienen el siguiente orden de valores:

distancia nitrógeno N,N > distancia nitrógeno N,O

distancia oxígeno O,O > distancia oxígeno N,O

En lo referente a las distancias níquel-átomo de ligando el orden es:

*cloro > azufre > nitrógeno > oxígeno*

Respecto a la planaridad todas son, como las anteriores, del tipo **conformación 6**.

Dada la complejidad del estudio que acabamos de realizar acerca de los **complejos de níquel** resumimos en las tablas siguientes los resultados obtenidos:

- **distancias N-N para los compuestos tetra-, penta- y hexacoordinados:**

Coordinación	n° de compuestos		Distancias (Å)					
			$d_1$	$d_2$	$d_3$	$d_4$	$d_5$	$d_6$
Tetra-	1		2.807	2.561	2.807	2.561	3.791	3.808
	12		2.799	2.617	2.802	2.617	3.804	3.859
	17		2.842	2.682	2.830	2.680	3.889	3.909
	30		<b>2.824</b>	<b>2.652</b>	<b>2.818</b>	<b>2.651</b>	<b>3.852</b>	<b>3.886</b>
Penta-	3		<b>2.918</b>	<b>2.697</b>	<b>2.979</b>	<b>2.742</b>	<b>3.986</b>	<b>4.035</b>
Hexa-	15	ángulo ~ 180°	3.039	2.813	3.039	2.813	4.111	4.170
	25	ángulo < 90°	3.010	2.862	3.005	2.866	3.248	4.271
	17	ángulo < 90°	2.976	2.870	2.980	2.869	3.213	4.313
	57		<b>3.007</b>	<b>2.851</b>	<b>3.006</b>	<b>2.853</b>	<b>4.111</b> <b>3.234</b>	<b>4.170</b> <b>4.288</b>

Las distancias N-N según el tipo de coordinación varían claramente en el orden:

*hexacoordinadas > pentacoordinadas > tetracoordinadas*

- **distancias Ni-N para los compuestos tetra-, penta- y hexacoordinados:**

Coordinación	n° de compuestos		Distancias (Å)			
			$d_7$	$d_8$	$d_9$	$d_{10}$
Tetra-	1		1.896	1.904	1.896	1.904
	12		1.903	1.929	1.902	1.930
	17		1.945	1.955	1.946	1.956
	30		<b>1.927</b>	<b>1.943</b>	<b>1.927</b>	<b>1.944</b>
Penta-	3		<b>2.023</b>	<b>2.064</b>	<b>2.025</b>	<b>2.046</b>
Hexa-	15	ángulo ~ 180°	2.056	2.083	2.056	2.083
	25	ángulo < 90°	2.102	2.145	2.107	2.144
	17	ángulo < 90°	2.126	2.176	2.129	2.167
	57		<b>2.114</b>	<b>2.160</b>	<b>2.118</b>	<b>2.156</b>

Las distancias Ni-N según el tipo de coordinación varían claramente en el orden:

*hexacoordinadas > pentacoordinadas > tetracoordinadas*

Las estructuras hexacoordinadas con ángulos inferiores a 90° tienen distancias superiores a aquellas con ángulos próximos a 180°.

Respecto a la planaridad, con pequeñas excepciones, el resumen es:

- tetracoordinadas: **conformación 1**
- pentacoordinadas: **conformación 2** (2) y **conformación 6** (1)
- hexacoordinadas: **conformación 1** (próximas a 180°) y **conformación 6** (menores de 90°).

#### IV.4.6- Estudio conformacional del macrociclo con metilo en posiciones C<sub>1</sub>, C<sub>3</sub>, C<sub>6</sub> y C<sub>8</sub>, complejo con cobre

Hay un total del 39 compuestos, pero al haber en algunos casos más de una estructura en la unidad asimétrica, el número total de conformaciones según el número de coordinación es:

- 12 tetracoordinadas
- 19 pentacoordinadas
- 11 hexacoordinadas.

En algunos casos hay discrepancia entre la fórmula del compuesto y su coordinación. El criterio utilizado para clasificarlos es el que aporta el programa *Mercury*, cuyos parámetros de tolerancia están ajustados de manera que evita el punto de vista individual de cada investigador a la hora de señalar o no la existencia de un enlace.

Los 12 compuestos tetracoordinados tienen centro de inversión. Las distancias N-N y fórmula son:

Refcode	Distancias (Å)						Fórmula
	<i>d</i> <sub>1</sub>	<i>d</i> <sub>2</sub>	<i>d</i> <sub>3</sub>	<i>d</i> <sub>4</sub>	<i>d</i> <sub>5</sub>	<i>d</i> <sub>6</sub>	
MONKOQ	2.780	2.993	2.780	2.993	3.974	4.193	C <sub>16</sub> H <sub>38</sub> N <sub>4</sub> O <sub>28</sub> V <sub>10</sub> Cu <sup>3-</sup> 1.5 C <sub>16</sub> H <sub>38</sub> N <sub>4</sub> <sup>2+</sup>
CEJNMG	2.944	2.709	2.944	2.709	3.954	4.053	C <sub>16</sub> H <sub>32</sub> N <sub>4</sub> Cu <sup>2+</sup> 2 ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>
VEGVEJ	2.898	2.735	2.898	2.676	3.962	3.962	C <sub>16</sub> H <sub>32</sub> N <sub>4</sub> Cu <sup>2+</sup> 2 ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>
GIBFOM	2.864	2.978	2.864	2.978	4.029	4.233	C <sub>16</sub> H <sub>36</sub> N <sub>4</sub> Cu <sup>2+</sup> 2 ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>
MELGAL	2.936	2.712	2.936	2.712	3.926	4.067	C <sub>16</sub> H <sub>32</sub> N <sub>4</sub> Cu <sup>2+</sup> 2 C <sub>12</sub> H <sub>4</sub> N <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
MUBWIQ	2.950	2.741	2.950	2.741	4.026	4.028	C <sub>16</sub> H <sub>36</sub> N <sub>4</sub> Cu <sup>2+</sup> 2 C <sub>14</sub> H <sub>14</sub> PO <sub>2</sub> S <sub>2</sub> <sup>-</sup>
KURXIF	2.928	2.695	2.928	2.695	3.942	4.016	C <sub>16</sub> H <sub>32</sub> N <sub>4</sub> Cu <sup>2+</sup> 2 C <sub>14</sub> H <sub>14</sub> PO <sub>2</sub> S <sub>2</sub> <sup>-</sup>
GUQTIV	2.998	2.760	2.998	2.760	4.055	4.095	C <sub>16</sub> H <sub>36</sub> N <sub>4</sub> Cu <sup>2+</sup> 2 ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>
TABQUJ	2.945	2.697	2.945	2.697	3.968	4.019	C <sub>24</sub> H <sub>32</sub> N <sub>16</sub> MnCu <sup>2+</sup> (cadena)
MIZGOS	2.965	2.761	2.965	2.761	4.003	4.098	C <sub>40</sub> H <sub>80</sub> N <sub>4</sub> O <sub>4</sub> P <sub>2</sub> S <sub>4</sub> Cu
IVOMUB	2.972	2.756	2.972	2.756	4.020	4.087	C <sub>48</sub> H <sub>72</sub> N <sub>4</sub> O <sub>4</sub> P <sub>2</sub> S <sub>4</sub> Cu
SIBFIS	2.919	2.714	2.919	2.714	3.969	4.003	C <sub>40</sub> H <sub>80</sub> N <sub>4</sub> O <sub>4</sub> P <sub>2</sub> S <sub>4</sub> Cu
Valor medio	2.925	2.771	2.925	2.766	3.986	4.071	

El compuesto de refcode MONKOQ, aniónico, tiene algunas distancias diferentes al resto de compuestos, todos neutros o catiónicos.

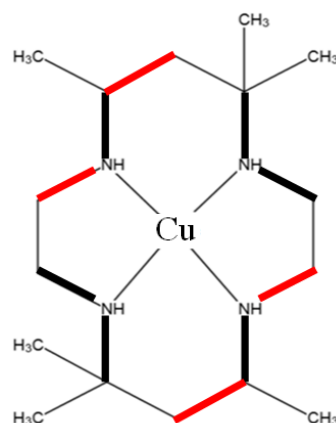
Las distancias Cu-N son:

Refcode	Distancias (Å)			
	$d_7$	$d_8$	$d_9$	$d_{10}$
MONKOQ	1.987	2.097	1.987	2.097
CEJNMG	1.986	2.003	1.986	2.003
VEGVEJ	1.969	1.969	1.994	1.994
GIBFOM	2.015	2.116	2.015	2.116
MELGAL	1.963	2.033	1.963	2.033
MUBWIQ	2.013	2.014	2.013	2.014
KURXIF	1.971	2.008	1.971	2.008
GUQTIV	2.028	2.048	2.028	2.048
TABQUJ	1.984	2.009	1.984	2.009
MIZGOS	2.002	2.049	2.002	2.049
IVOMUB	2.010	2.044	2.010	2.044
SIBFIS	1.985	2.001	1.985	2.001
Valor medio	1.993	2.030	1.993	2.030

El compuesto de *refcode* MONKOQ vuelve a tener diferente (mayor) alguna de estas distancias.

Respecto a la planaridad, todas las estructuras tienen **conformación 1**, con pequeñas excepciones que son:

- CEJNMG  $\tau_1 = \tau_8 = 33^\circ$  y  $\tau_6 = \tau_{13} = 147^\circ$
- VEGVEJ  $\tau_1 = \tau_9 = 15^\circ$  y  $\tau_{11} = \tau_{13} = 155^\circ$
- MELGAL  $\tau_1 = \tau_8 = 32^\circ$  y  $\tau_6 = \tau_{13} = 150^\circ$
- KURXIF  $\tau_1 = \tau_8 = 36^\circ$  y  $\tau_6 = \tau_{13} = 144^\circ$
- TABQUJ  $\tau_1 = \tau_8 = 41^\circ$  y  $\tau_6 = \tau_{13} = 145^\circ$
- SIBFIS  $\tau_1 = \tau_8 = 38^\circ$  y  $\tau_6 = \tau_{13} = 147^\circ$



En los compuestos pentacoordinados hay dos grupos que se diferencian por el valor del parámetro  $\sigma$ : 7 de ellos tienen un valor cercano a uno, y 12 un valor próximo a cero. En las tablas siguientes se separarán según este criterio.

Las distancias N-N, fórmula, simetría y valor del parámetro  $\sigma$  son:

Refcode	Distancias (Å)						Fórmula	Sim.	$\sigma$
	$d_1$	$d_2$	$d_3$	$d_4$	$d_5$	$d_6$			
EWAJAN	3.005	2.796	3.005	2.796	3.385	4.095	$C_{20}H_{36}N_8NiCu$	$C_2$	0.777
CUCJOZ	2.999	2.753	3.010	2.759	3.574	4.011	$C_{16}H_{38}N_4O_2Cu^{2+}$ $2 ClO_4^-$	-	0.919
CERFUA	2.969	2.772	2.957	2.791	3.527	3.960	$C_{16}H_{36}N_5O_3Cu^{2+}$ $ClO_4^-$	-	0.670
DUGJOE	2.934	2.779	2.957	2.773	3.393	3.995	$C_{18}H_{38}N_4O_2S_2Cu$	-	0.733
DUSDOK	2.960	2.800	2.966	2.806	3.405	4.020	$C_{19}H_{40}N_4O_2SCu$	-	0.692
HMTCUM	2.966	2.790	2.939	2.775	3.499	4.046	$C_{23}H_{40}N_4O_2SCu$	-	0.529
QAPRUU	3.003	2.794	3.000	2.775	3.499	4.046	$2 C_{16}H_{36}N_4ClCu^+ 2 Cl^-$	-	0.878
<i>Valor medio</i>	<b>2.977</b>	<b>2.783</b>	<b>2.976</b>	<b>2.789</b>	<b>3.454</b>	<b>4.019</b>			
QOPVAS	2.986	2.752	3.034	2.785	4.081	4.097	$C_{17}H_{36}N_5Cu^+ ClO_4^-$	-	0.027
NAFTOE	2.95	2.768	3.003	2.784	4.059	4.113	$C_{18}H_{36}N_7Cu^+ ClO_4^-$	-	0.047
HILHUF	2.950	2.706	2.900	2.666	3.945	3.996	$C_{19}H_{32}N_7Cu_2$	-	0.007
DOFVOK	2.922	2.713	2.945	2.724	3.970	4.017	$C_{21}H_{34}N_{10}OFeCu$	-	0.145
VUNGUH	3.008	2.780	2.875	2.768	4.030	4.054	$C_{24}H_{36}N_{16}MnCu$	-	0.058
VUNHAO	2.956	2.790	2.942	2.791	3.982	4.015	$2C_{18}H_{36}N_7Cu^+$ $C_{16}H_4N_{24}O_2Fe_3^{2-}$	-	0.349
VUNGUB	2.896	2.781	3.017	2.780	4.028	4.059	$2C_{18}H_{36}N_7Cu^+$ $C_{16}H_8N_{24}O_4Mn_3^{2-}$	-	0.220
CUCJOY	2.906	2.785	2.906	2.785	3.919	3.981	$C_{16}H_{38}N_4OCu^{2+}$ $2 ClO_4^-$	$C_i$	0.165
QIYXIF	2.936	2.722	2.910	2.699	3.949	4.014	$C_{22}H_{32}N_4O_{12}CrKCu$	-	0.127
BAPPUD	2.886	2.710	2.926	2.675	3.933	3.987	$C_{16}H_{32}N_4Cu^{2+} 2 ClO_4^-$	-	0.080
DUGXIM	2.947	2.814	2.980	2.814	3.957	4.044	$C_{17}H_{36}N_5SCu^+ ClO_4^-$	-	0.238
FANMUC	2.922	2.664	2.948	2.677	3.879	4.049	$C_{16}H_{32}N_4ICu^+ I^-$	-	0.102
<i>Valor medio</i>	<b>2.943</b>	<b>2.749</b>	<b>2.949</b>	<b>2.746</b>	<b>3.978</b>	<b>4.036</b>			

Las distancias en ambos grupos son similares a excepción de  $d_5$ , mucho menor como en casos anteriores.



Las distancias Cu-N y Cu-átomo de ligando son:

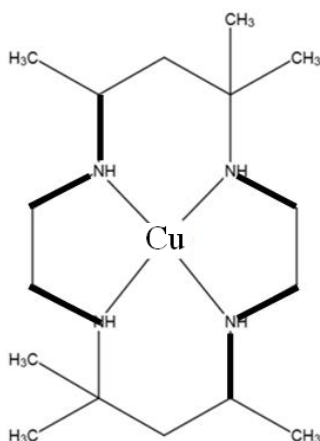
Refcode	Distancias (Å)									
	$d_7$	$d_8$	$d_9$	$d_{10}$	Cu-C	Cu-N	Cu-O	Cu-S	Cu-Cl	Cu-I
EWAJAN	2.123	2.051	2.123	2.051	-	2.040	-	-	-	-
CUCJOZ	2.062	1.993	2.055	2.018	-	-	2.216	-	-	-
CERFUA	2.079	1.970	2.129	1.991	-	-	2.106	-	-	-
DUGJOE	2.125	1.999	2.124	2.003	-	-	-	2.327	-	-
DUSDOK	2.169	2.030	2.153	2.001	-	-	-	2.314	-	-
HMTCUM	2.194	2.027	2.132	1.995	-	-	-	2.360	-	-
QAPRUU	2.111	2.024	2.098	2.024	-	-	-	-	2.387	-
<i>Valor medio</i>	<b>2.123</b>	<b>2.013</b>	<b>2.116</b>	<b>2.012</b>	-	<b>2.040</b>	<b>2.161</b>	<b>2.334</b>	<b>2.387</b>	-
QOPVAS	2.083	2.101	2.041	2.048	2.176	-	-	-	-	-
NAFTOE	2.027	2.057	2.039	2.071	-	2.226	-	-	-	-
HILHUF	1.979	2.029	1.970	1.970	-	2.493	-	-	-	-
DOFVOK	1.988	2.013	1.988	2.036	-	2.305	-	-	-	-
VUNGUH	2.003	2.030	2.031	2.036	-	2.205	-	-	-	-
VUNHAO	2.009	1.998	2.069	2.019	-	2.205	-	-	-	-
VUNGUB	2.042	2.042	2.031	2.019	-	2.217	-	-	-	-
CUCJOY	1.992	2.000	1.992	2.000	-	-	2.434	-	-	-
QIYXIF	1.976	2.016	1.973	2.010	-	-	2.602	-	-	-
BAPPUD	1.970	1.996	1.63	1.995	-	-	2.488	-	-	-
DUGXIM	2.024	2.043	2.020	2.016	-	-	-	2.879	-	-
FANMUC	1.969	2.023	1.910	2.035	-	-	-	-	-	3.031
<i>Valor medio</i>	<b>2.005</b>	<b>2.029</b>	<b>2.002</b>	<b>2.021</b>	<b>2.176</b>	<b>2.287</b>	<b>2.508</b>	<b>2.879</b>	-	<b>3.031</b>

Las distancias  $d_7$  y  $d_9$  son mayores en los compuestos con  $\sigma$  alto.

Las distancias Cu-átomo de ligando que se pueden comparar por haber datos en ambos grupos son también mayores para los compuestos con  $\sigma$  alto: nitrógeno, oxígeno y azufre.

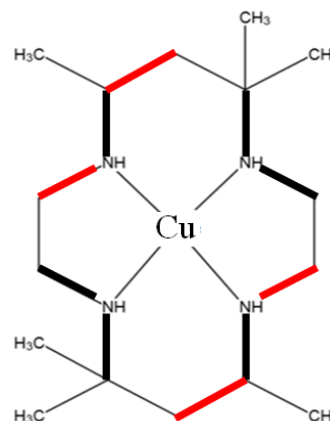
Respecto a la planaridad, los 7 compuesto con valor de  $\sigma$  alto tienen **conformación 6**:

### Conformación 6



Las 12 estructuras con valor de  $\sigma$  bajo tienen **conformación 1**, con variaciones en algunos de sus ángulos de torsión

- HILHUF  $\tau_1 = 36^\circ$   $\tau_8 = 44^\circ$  y  $\tau_6 = 143^\circ$   $\tau_{13} = 154^\circ$
- POFVOK  $\tau_1 = 28^\circ$   $\tau_8 = 32^\circ$  y  $\tau_6 = 147^\circ$   $\tau_{13} = 149^\circ$
- QIYXIF  $\tau_1 = 24^\circ$   $\tau_8 = 25^\circ$  y  $\tau_6 = 158^\circ$   $\tau_{13} = 160^\circ$
- BAPPUD  $\tau_1 = 20^\circ$   $\tau_8 = 22^\circ$  y  $\tau_6 = 154^\circ$   $\tau_{13} = 148^\circ$
- FANMUC  $\tau_1 = 24^\circ$   $\tau_8 = 29^\circ$  y  $\tau_6 = 149^\circ$   $\tau_{13} = 138^\circ$



Excepciones a la **conformación 1** con valores de  $\sigma$  bajos son las estructuras de *refcode* VUNHAO, CUCJOY y DUGXIM que son del tipo **conformación 2** y las de *refcode* VUNGUH y VUNGUB, **conformación 18**.

En los compuestos hexacoordinados, todos con ángulos de mordedura próximos a  $180^\circ$ , las distancias N-N, fórmula y simetría son:

Refcode	Distancias (Å)						Fórmula	Sim.
	$d_1$	$d_2$	$d_3$	$d_4$	$d_5$	$d_6$		
AKOBEH	3.001	2.785	3.001	2.785	4.077	4.112	$C_{18}H_{36}N_6S_2Cu$	$C_i$
CAPVOF	2.984	2.774	2.984	2.774	4.043	4.106	$C_{52}H_{56}N_{24}O_4Fe_2Cu$	$C_i$
REYHEI	2.978	2.736	2.978	2.736	4.036	4.051	$C_{54}H_{66}N_6B_2Cu$	$C_i$

REYHAE	2.955	2.698	2.955	2.698	3.989	4.014	$C_{54}H_{62}N_6B_2Cu$	$C_i$
HISHEW(1)	2.875	2.733	3.068	2.751	4.040	4.044	$C_{16}H_{40}N_4O_2Cu^{2+} 2 ClO_4^-$	-
HISHEW(2)	2.980	2.719	2.975	2.820	4.059	4.073	$C_{22}H_{36}N_{10}FeCu^+ \dots\dots$	-
GUQTIV	2.977	2.792	2.977	2.792	4.077	4.087	$C_{22}H_{36}N_{10}CrCu$	$C_i$
MONLEH	2.986	2.765	2.986	2.765	4.064	4.075	$C_{16}H_{36}N_4O_6V_2Cu$	$C_i$
MHMZCU04	2.996	2.777	2.996	2.777	4.045	4.126	$C_{16}H_{36}N_4Cu^{2+} 2 ClO_4^-$	-
HMTZCP	2.968	2.756	2.986	2.763	4.045	4.074	$C_{16}H_{36}N_4Cu^{2+} 2 ClO_4^-$	-
MONKOQ	2.867	2.884	2.867	2.884	4.054	4.079	$C_{16}H_{38}N_4O_{28}V_{10}Cu^{3-}$ $1.5 C_{16}H_{38}N_4^{2+}$	-
<i>Valor medio</i>	<b>2.961</b>	<b>2.765</b>	<b>2.979</b>	<b>2.777</b>	<b>4.048</b>	<b>4.076</b>		

Los valores de las distancias son parecidos.

Las distancias Cu-N y Cu-átomo de ligando son:

<i>Refcode</i>	Distancias (Å)							
	$d_7$	$d_8$	$d_9$	$d_{10}$	<i>Cu-N</i>	<i>Cu-N</i>	<i>Cu-O</i>	<i>Cu-O</i>
AKOBEH	2.039	2.056	2.039	2.056	2.590	2.590	-	-
CAPVOF	2.021	2.053	2.021	2.053	2.592	2.592	-	-
REYHEI	2.018	2.026	2.018	2.026	2.652	2.652	-	-
REYHAE	1.994	2.007	1.994	2.007	2.619	2.619	-	-
HISHEW(1)	1.888	1.928	2.153	2.120	2.522	2.608	-	-
HISHEW(2)	2.051	2.107	2.009	1.968	-	-	2.705	2.551
GUQTIV	2.038	2.043	2.038	2.043	2.582	2.582	-	-
MONLEH	2.032	2.037	2.032	2.037	-	-	2.533	2.533
MHMZCU04	2.025	2.040	2.025	2.040	-	-	2.589	2.589
HMTZCP	2.017	2.045	2.028	2.028	-	-	2.696	2.696
MONKOQ	2.040	2.027	2.040	2.027	-	-	2.525	2.525
<i>Valor medio</i>	<b>2.015</b>	<b>2.034</b>	<b>2.036</b>	<b>2.037</b>	<b>2.600</b>		<b>2.594</b>	

Las distancias Cu-N y Cu-O de los ligandos son elevadas y muy parecidas.

En lo referente a la planaridad todas las estructuras hexacoordinadas presentan **conformación 1**.

Al igual que en el caso del níquel vamos a presentar unas tablas resumen para los compuestos de cobre tetra-, penta- y hexacoordinados.

Las distancias N-N son:

Coordinación	nº de compuestos	Distancias (Å)					
		$d_1$	$d_2$	$d_3$	$d_4$	$d_5$	$d_6$
Tetra-	12	2.925	2.771	2.925	2.766	3.986	4.071
Penta-	7	2.977	2.783	2.976	2.789	3.454	4.019
	12	2.943	2.749	2.949	2.746	3.978	4.036
Hexa-	11	2.961	2.765	2.979	2.777	4.048	4.076

A excepción del bajo valor de  $d_5$  en los 7 complejos pentacoordinados con alto valor de  $\sigma$ , del resto de distancias apenas se pueden extraer conclusiones pues hay muchos altibajos en los valores de las distintas coordinaciones.

Los valores de las distancias Cu-N y Cu-átomos de ligando son:

Coordinación	número	Distancias (Å)								
		$d_7$	$d_8$	$d_9$	$d_{10}$	Cu-C	Cu-N	Cu-O	Cu-S	Cu-X
Tetra-	12	1.993	2.030	1.993	2.030	-	-	-	-	-
Penta-	7	2.123	2.013	2.116	2.012	-	2.040	2.161	2.334	2.387 (Cl)
	12	2.005	2.029	2.002	2.021	2.176	2.287	2.508	2.879	3.031 (I)
Hexa-	11	2.025	2.034	2.036	2.037	-	2.600	2.594	-	-

La situación es similar a la anterior: hay muchos altibajos en los valores de las distancias Cu-N para las diferentes coordinaciones. Sin embargo, las distancias Cu-átomo de ligando, en los casos en que es posible establecer comparaciones se observa claramente que:

hexa- > penta- > tetra-

para los átomos de nitrógeno, oxígeno y azufre

Respecto a la planaridad, con pequeñas excepciones, el resumen es:

- tetraordinadas: **conformación 1**
- pentacoordinadas: **conformación 1** (5), **conformación 2** (2) y **conformación 18** (2)
- hexacoordinadas: **conformación 1** (próximas a 180°).

#### IV.4.7- Estudio conformacional del macrociclo con metilo en posiciones C<sub>1</sub>, C<sub>3</sub>, C<sub>6</sub> y C<sub>8</sub>, complejo con zinc

Solo hay 5 compuestos de zinc:

- 1 tetracoordinado
- 3 pentacoordinados
- 1 hexacoordinado.

El compuesto tetracoordinado de fórmula  $C_{16}H_{32}N_4Zn^{2+} 2ClO_4^-$ , con centro de inversión, tiene las siguientes distancias N-N:

Refcode	Distancias (Å)					
	$d_1$	$d_2$	$d_3$	$d_4$	$d_5$	$d_6$
TAQRIN	<b>2.933</b>	<b>2.692</b>	<b>2.933</b>	<b>2.692</b>	<b>3.952</b>	<b>4.011</b>

Los compuestos pentacoordinados son de dos tipos, según el valor de  $\sigma$ :

Refcode	Distancias (Å)						Fórmula	Sim.	$\sigma$
	$d_1$	$d_2$	$d_3$	$d_4$	$d_5$	$d_6$			
SEGHER	3.145	2.894	3.108	2.873	3.402	4.387	$C_{17}H_{36}N_5SZn^+ CNS^-$	-	0.725
SEGHAN	3.019	2.805	3.123	2.811	4.049	4.270	$C_{17}H_{36}N_5SZn^+ CNS^-$	$C_i$	0.010
TEGRUS	3.010	2.833	3.127	2.830	4.174	4.175	$C_{18}H_{39}N_5O_2Zn^+ ClO_4^-$	$C_i$	0.024
Valor medio	<b>3.015</b>	<b>2.819</b>	<b>3.125</b>	<b>2.821</b>	<b>4.112</b>	<b>4.223</b>			

El compuesto de *refcode* SEGHER, con un valor de  $\sigma$  alto presenta un bajo valor en la distancia  $d_5$ .

Las distancias del compuesto hexacoordinado de fórmula  $C_{48}H_{60}N_6O_2Zn$ , con ángulo de mordedura próximo a  $180^\circ$  y con centro de inversión son:

Refcode	Distancias (Å)					
	$d_1$	$d_2$	$d_3$	$d_4$	$d_5$	$d_6$
JEYFUP	<b>3.071</b>	<b>2.867</b>	<b>3.071</b>	<b>2.867</b>	<b>4.177</b>	<b>4.226</b>

Aunque el número de datos es bajo se observa que [las distancias N-N crecen con el número de coordinación:](#)

hexa- > penta- > -tetra-

Las distancias Zn-N y Zn-átomo de ligando para todos los compuestos de zinc son:

Coordinación	Refcode	Distancias (Å)						
		$d_7$	$d_8$	$d_9$	$d_{10}$	Zn-N	Zn-O	Zn-O
Tetra-	TAQRIN	<b>1.976</b>	<b>2.005</b>	<b>1.976</b>	<b>2.005</b>	-	-	-
Penta-	SEGHAN	2.063	2.189	2.057	2.160	2.009	-	-
	TEGRUS	2.125	2.129	2.132	2.120	1.999	-	-
		<b>2.094</b>	<b>2.159</b>	<b>2.095</b>	<b>2.140</b>	<b>2.004</b>	-	-
	SEGHER	<b>2.127</b>	<b>2.200</b>	<b>2.121</b>	<b>2.194</b>	<b>1.954</b>	-	-
Hexa-	JEYFUP	<b>2.088</b>	<b>2.113</b>	<b>2.088</b>	<b>2.113</b>	-	2.279	2.279

En estas distancias **no sucede lo mismo que en las N-N y el valor medio de las estructuras pentacoordinadas es el mayor.**

En lo referente a la planaridad, todas las estructuras de zinc presentan **conformación 1**, a excepción del compuesto pentacoordinado de *refcode* SEGHER, con valor de  $\sigma$  alto, que es **conformación 6**.

IV.4.8- Resumen del estudio conformacional del macrociclo con metilo en posiciones C<sub>1</sub>, C<sub>3</sub>, C<sub>6</sub> y C<sub>8</sub>, complejoado con los distintos metales de la primera serie de transición

- Tetraordinados

Distancias N-N:

<i>n° de compuestos</i>	<i>Metal</i>	Distancias (Å)					
		<i>d</i> <sub>1</sub>	<i>d</i> <sub>2</sub>	<i>d</i> <sub>3</sub>	<i>d</i> <sub>4</sub>	<i>d</i> <sub>5</sub>	<i>d</i> <sub>6</sub>
12	<i>níquel</i>	2.799	2.617	2.802	2.617	3.804	3.859
17		2.842	2.682	2.830	2.680	3.889	3.909
12	<i>cobre</i>	2.925	2.771	2.925	2.766	3.986	4.071
1	<i>zinc</i>	2.933	2.692	2.933	2.692	3.952	4.011

*cobre > zinc > níquel*

Distancias metal-N:

<i>n° de compuestos</i>	<i>Metal</i>	Distancias (Å)			
		<i>d</i> <sub>7</sub>	<i>d</i> <sub>8</sub>	<i>d</i> <sub>9</sub>	<i>d</i> <sub>10</sub>
12	<i>níquel</i>	1.903	1.929	1.902	1.930
17		1.945	1.955	1.946	1.956
12	<i>cobre</i>	1.993	2.030	1.993	2.030
1	<i>zinc</i>	1.976	2.005	1.976	2.005

*cobre > zinc > níquel*

El orden obtenido en las distancias N-N y en las distancias metal-N es el mismo.

Respecto a la planaridad, con pequeñas excepciones, el resumen es que los tetraordinados poseen un tipo de conformación 1 en algunos casos con variaciones en sus ángulos de torsión  $\tau_1$ ,  $\tau_8$ ,  $\tau_6$  y  $\tau_{13}$ . Las excepciones son; SUVSIL con un tipo de **conformación 6**, NIATET con un tipo de conformación 2 y NIBTET con un tipo de **conformación 18**.

- Pentacoordinados

Distancias N-N:

<i>n° de compuestos</i>	<i>Metal</i>		<i>Distancias (Å)</i>					
			<i>d</i> <sub>1</sub>	<i>d</i> <sub>2</sub>	<i>d</i> <sub>3</sub>	<i>d</i> <sub>4</sub>	<i>d</i> <sub>5</sub>	<i>d</i> <sub>6</sub>
1	<i>hierro</i>	$\sigma \cong 1$	2.995	2.803	2.995	2.803	3.653	4.266
3	<i>cobalto</i>	$\sigma \cong 0$	2.878	2.702	2.877	2.699	3.909	3.982
2	<i>níquel</i>	$\sigma \cong 0$	2.918	2.697	2.979	2.742	3.986	4.035
1		$\sigma \cong 1$	3.015	2.815	3.031	2.834	3.240	4.212
7	<i>cobre</i>	$\sigma \cong 0$	2.943	2.749	2.949	2.745	3.978	4.036
12		$\sigma \cong 1$	2.977	2.783	2.976	2.789	3.454	4.019
1	<i>zinc</i>	$\sigma \cong 0$	3.015	2.819	3.125	2.821	4.112	4.223
2		$\sigma \cong 1$	3.145	2.894	3.108	2.873	3.402	4.387

En la comparación resultante no se tiene en cuenta los valores de *d*<sub>5</sub>.

Para valores de  $\sigma$  altos el orden obtenido es:

$$zinc > níquel > hierro > cobre$$

Para valores de  $\sigma$  próximos a 0 el orden obtenido es:

$$zinc > cobre > níquel > cobalto$$

Distancias metal-N:

<i>n° de compuestos</i>	<i>Metal</i>		<i>Distancias (Å)</i>			
			<i>d</i> <sub>7</sub>	<i>d</i> <sub>8</sub>	<i>d</i> <sub>9</sub>	<i>d</i> <sub>10</sub>
1	<i>Hierro</i>	$\sigma \cong 1$	2.134	2.166	2.134	2.166
3	<i>Cobalto</i>	$\sigma \cong 0$	1.974	1.978	1.964	1.977
2	<i>Níquel</i>	$\sigma \cong 0$	2.004	2.042	2.000	2.016
1		$\sigma \cong 1$	2.060	2.108	2.076	2.166
7	<i>Cobre</i>	$\sigma \cong 0$	2.005	2.029	2.002	2.021
12		$\sigma \cong 1$	2.123	2.013	2.116	2.012
1	<i>Zinc</i>	$\sigma \cong 0$	2.094	2.029	2.002	2.021
2		$\sigma \cong 1$	2.127	2.200	2.121	2.194

Para valores de  $\sigma$  altos el orden obtenido es:

$$zinc \cong hierro > cobre \cong níquel$$



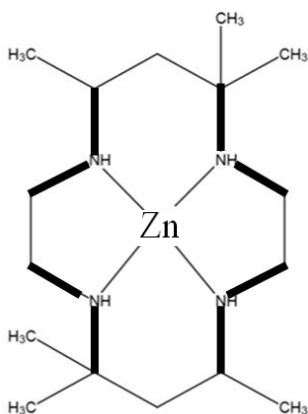
Para valores de  $\sigma$  próximos a 0 el orden obtenido es:



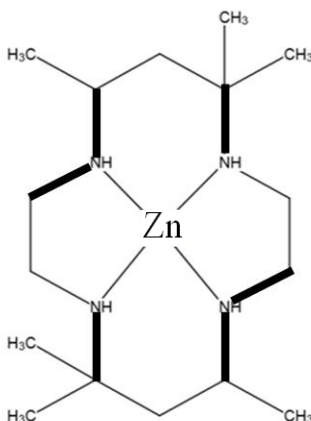
La planaridad obtenida para las estructuras pentacoordinadas es muy variada:

- La estructura del compuesto hierro con *refcode* CMZCFE, no se encuentra dentro de las 20 halladas para el macrociclo libre.
- Las estructuras de los compuestos de cobalto adquieren un tipo de **conformación 1**.
- En el caso de las de níquel tenemos 2 estructuras con *refcode* VUYKUW y WAMWIQ que tienen un tipo de **conformación 2** y una de *refcode* TILFAW con tipo de **conformación 6**.
- De las 19 estructura de cobre, 7 de ella tienen **conformación 6**, 7 de **conformación 1**, 2 de **conformación 18** y 3 de **conformación 2**.
- Las estructuras de zinc presentan un tipo de **conformación 1** a excepción de aquella con  $\sigma$  próximo a 1 que tienen un tipo de **conformación 6**.

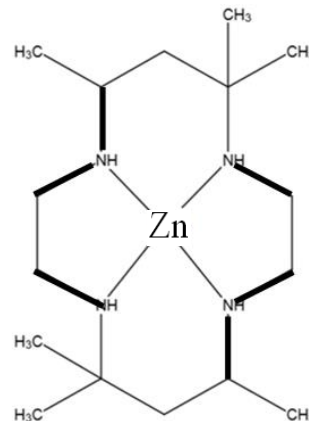
### Conformación 1



### Conformación 2



### Conformación 6



- Hexacoordinados

Los valores de las **distancias medias N-N** para los compuestos hexacoordinados son:

ángulo de mordedura próximo a 180°							
n° de compuestos	Metal	Distancias (Å)					
		$d_1$	$d_2$	$d_3$	$d_4$	$d_5$	$d_6$
7	<i>chromo</i>	3.038	2.809	3.050	2.801	4.118	4.161
1	<i>manganeso</i>	3.019	2.797	3.019	2.797	4.084	4.147
1	<i>hierro</i>	2.987	2.772	3.029	2.797	4.084	4.147
18	<i>cobalto</i>	2.891	2.648	2.889	2.643	3.875	3.959
15	<i>níquel</i>	3.039	2.813	3.039	2.813	4.111	4.170
11	<i>cobre</i>	2.961	2.765	2.979	2.777	4.048	4.076
1	<i>zinc</i>	3.071	2.867	3.071	2.867	4.177	4.226

*zinc > níquel  $\cong$  cromo > manganeso > hierro > cobre > cobalto*

ángulo de mordedura menor de 90°							
<i>n° de compuestos</i>	<i>Metal</i>	Distancias (Å)					
		<i>d<sub>1</sub></i>	<i>d<sub>2</sub></i>	<i>d<sub>3</sub></i>	<i>d<sub>4</sub></i>	<i>d<sub>5</sub></i>	<i>d<sub>6</sub></i>
11	<i>cromo</i>	2.947	2.864	2.945	2.826	3.204	4.227
3	<i>manganeso</i>	3.099	2.918	3.098	2.914	3.278	4.515
1	<i>hierro</i>	2.960	2.839	2.960	2.839	3.514	4.304
3	<i>cobalto</i>	2.937	2.801	2.944	2.800	3.131	4.124
42	<i>níquel</i>	3.055	2.840	3.055	2.840	4.144	4.198

*manganeso > níquel > hierro > cromo > cobalto*

Los valores de las distancias metal-N son:

ángulo de mordedura próximo a 180°						
<i>n° de compuestos</i>	<i>Metal</i>	Distancias(Å)				
		<i>d<sub>7</sub></i>	<i>d<sub>8</sub></i>	<i>d<sub>9</sub></i>	<i>d<sub>10</sub></i>	
7	<i>cromo</i>	2.059	2.082	2.062	2.082	
1	<i>manganeso</i>	2.042	2.073	2.042	2.073	
1	<i>hierro</i>	2.022	2.054	2.022	2.054	
18	<i>cobalto</i>	1.966	1.974	1.957	1.976	
15	<i>níquel</i>	2.056	2.083	2.056	2.083	
11	<i>cobre</i>	2.015	2.034	2.056	2.037	
1	<i>zinc</i>	2.088	2.113	2.088	2.113	

*zinc > níquel  $\cong$  cromo > manganeso > hierro > cobre > cobalto*

El orden es el mismo que en las distancias N-N.

ángulo de mordedura menor de 90°					
n° de compuestos	Metal	Distancias(Å)			
		$d_7$	$d_8$	$d_9$	$d_{10}$
11	<i>Cromo</i>	2.110	2.125	2.113	2.129
3	<i>Manganeso</i>	2.212	2.286	2.217	2.069
1	<i>Hierro</i>	2.166	2.195	2.166	2.195
3	<i>Cobalto</i>	2.044	2.062	2.032	2.067
42	<i>Níquel</i>	2.114	2.161	2.118	2.156

Con  $\alpha$  próximo a 90° el orden obtenido es:

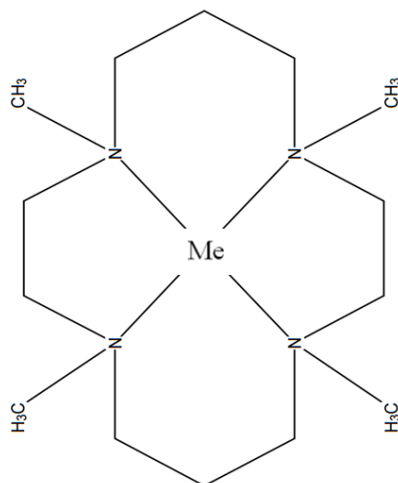
$$\text{manganeso} > \text{hierro} > \text{cromo} \cong \text{níquel} > \text{cobalto}$$

El orden es algo diferente al de las distancias N-N.

Con respecto a la planaridad de las hexacoordinadas, como regla general podemos decir que aquellas con ángulos de mordedura próximos a 180° poseen un tipo de **conformación 1** y aquellos con ángulos de mordedura próximos a 90° tienen un tipo de **conformación 6**. Como excepción a esta regla nos encontramos JAFKUW con un ángulo de mordedura próximos a 90° con una **conformación 9**, QANXIM con ángulo de mordedura próximo a 180° con una **conformación 6**.

#### IV.5.- ESTUDIO DEL MACROCICLO CON METILO COMO SUSTITUYENTE EN LOS ÁTOMOS DE NITRÓGENO COMPLEJADO CON UN METAL

El esquema del complejo formado es:



El número de compuestos y su distribución según el grado de coordinación es:

	Mn	Cr	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
Tetra-	-	-	-	-	4	-	-
Penta-	1	-	3	2	9	3	3
Hexa-	1	1	2	2	3	2	-

Debido al bajo número de compuestos de cada metal y coordinación el estudio lo vamos a realizar con los siguientes apartados:

- complejos tetracoordinados de níquel (los únicos que hay para esta coordinación)
- complejos pentacoordinados de níquel (los más abundantes para esta coordinación)
- restantes complejos pentacoordinados
- todos los complejos hexacoordinados.

IV.5.1.- Estudio conformacional del macrociclo con metilo como sustituyente en los átomos de nitrógeno de los compuestos tetracoordinados complejados con níquel

Hay un total de 4 estructuras. Sus distancias N-N, fórmula y simetría son:

Refcode	Distancias (Å)						Fórmula	Simetría
	$d_1$	$d_2$	$d_3$	$d_4$	$d_5$	$d_6$		
FIWREI	2.865	2.807	2.921	2.641	3.903	3.952	$C_{14}H_{32}N_4Ni^{2+} ClO_4^-$	-
DONCAK	2.876	2.751	2.876	2.751	3.977	3.982	$C_{14}H_{32}N_4Ni^{2+} 2 CF_3O_3S^-$	$C_i$
DITMUO	2.927	2.717	2.903	2.716	3.933	3.955	$C_{14}H_{32}N_4Ni^{2+} 2 CF_3O_3S^-$	-
ZIMWUN	3.078	2.881	3.078	2.881	4.191	4.240	$C_{14}H_{32}N_4Ni^+ Na^+ 2CF...$	$C_i$
Valor medio	2.889	2.758	2.900	2.703	3.938	3.963		

El compuesto de *refcode* ZIMWUN es monopositivo.

Las distancias Ni-N son:

Refcode	Distancias (Å)				
	$d_7$	$d_8$	$d_9$	$d_{10}$	níquel-plano N
FIWREI	1.973	1.983	1.950	1.996	0.011
DONCAK	1.989	1.991	1.989	1.991	0.000
DITMUO	1.980	1.993	1.978	1.980	0.006
ZIMWUN	2.095	2.120	2.095	2.120	0.000
Valor Medio	1.981	1.989	1.972	1.989	

El complejo de *refcode* ZIMWUN tiene mayores valores tanto para las distancias N-N como para las distancias Ni-N.

En lo referente a la planaridad, las estructuras de *refcode* DONCAK y ZIMWUN presentan **conformación 1** mientras que las de *refcode* FIWREI y DITMUO presentan **conformación 2** con los ángulos de torsión en  $\tau_4 = 103^\circ$  y  $\tau_{11} = 96^\circ$ , esta se encuentra dentro de las 20 estudiadas para el macrociclo libre.

#### IV.5.2.- Estudio conformacional del macrociclo con metilo como sustituyente en los átomos de nitrógeno de los compuestos pentacoordinados complejados con níquel

Hay 9 estructuras pentacoordinadas casi todas ellas monopositivas. En la siguiente tabla aparecen las distancias N-N, fórmula y simetría de todas ellas ordenadas de menor a mayor valor del parámetro  $\sigma$ :

Refcode	Distancias (Å)						Fórmula	Sim.	$\sigma$
	$d_1$	$d_2$	$d_3$	$d_4$	$d_5$	$d_6$			
TMCAZN	3.075	2.825	3.016	2.825	4.154	4.154	$C_{14}H_{32}N_7Ni^+ ClO_4^-$	Plano $C_2.C_7$	0.000
NOJSIO	3.131	2.869	3.073	2.869	4.225	4.225	$C_{14}H_{32}N_7Ni^+ PF_6^-$	Plano $C_2.C_7$	0.000
FERWOP	3.111	2.986	3.054	2.962	4.233	4.251	$C_{14}H_{33}N_4ONi^+$ $CF_3O_3S^-$	-	0.000
ZIMXAU	2.995	2.859	3.134	2.866	4.169	4.218	$C_{14}H_{33}N_4ONi^+$ $CF_3O_3S^-$	-	0.022
<i>Valor medio 1</i>	<b>3.078</b>	<b>2.870</b>	<b>3.069</b>	<b>2.866</b>	<b>4.195</b>	<b>4.212</b>			
RIBSEC	3.130	2.917	3.027	2.879	4.098	4.332	$C_{15}H_{35}N_4Ni^+$ $C_{32}H_{12}BF_{24}^-$	-	0.207
ZIMXEY	3.091	2.859	3.081	2.866	4.102	4.279	$C_{20}H_{37}N_4SNi^+ PF_6^-$	-	0.251
DEBFUL	3.007	2.882	3.043	2.882	4.096	4.221	$C_{17}H_{35}N_5O_2Ni^{2+}$ 2 $CF_3O_3S^-$	-	0.262
NORFEF	3.105	2.847	3.083	2.859	4.077	4.280	$C_{15}H_{32}N_5ONi^+ ClO_4^-$	-	0.324
DOHXED	3.109	2.882	3.061	2.884	4.071	4.266	$C_{16}H_{35}N_4O_2Ni^+ ClO_4^-$	-	0.431
<i>Valor medio 2</i>	<b>3.088</b>	<b>2.877</b>	<b>3.059</b>	<b>2.874</b>	<b>4.089</b>	<b>4.276</b>			

Las distancias  $d_1$ ,  $d_2$ ,  $d_3$  y  $d_4$  son similares independientemente del valor de  $\sigma$ ; para valores de  $\sigma$  bajos la medida de  $d_5$  es superior y la de  $d_6$  inferior respecto a  $\sigma$  altos.

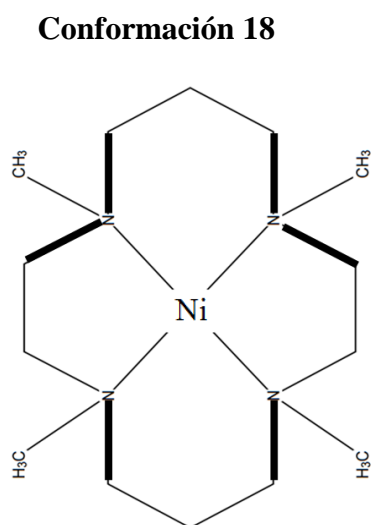
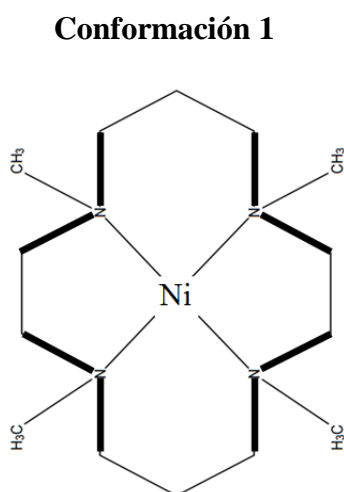
En lo referente al valor de  $d_5$  se confirma lo que hemos visto anteriormente: cuanto más alto es el valor de  $\sigma$  más bajo es el de la citada distancia.

En la siguiente tabla se recogen los valores de las distancias Ni-N, Ni-átomo de ligando y Ni-metal plano N de los complejos pentacoordinados:

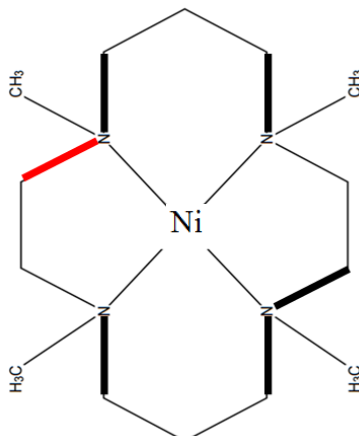
Refcode	Distancias (Å)								
	$d_7$	$d_8$	$d_9$	$d_{10}$	Ni-N	Ni-O	Ni-S	Ni-C	Ni-plano N
TMCAZN	2.102	2.102	2.105	2.105	1.954	-	-	-	0.332
NOJSIO	2.143	2.143	2.130	2.130	1.984	-	-	-	0.317
FERWOP	2.116	2.137	2.138	2.135	-	1.955	-	-	0.212
ZIMXAU	2.157	2.161	2.079	2.116	-	-	2.369	-	0.366
<i>Valor medio</i>	<b>2.105</b>	<b>2.136</b>	<b>2.113</b>	<b>2.122</b>	<b>1.969</b>	<b>1.955</b>	<b>2.369</b>		
RIBSEC	2.139	2.225	2.097	2.155	-	-	-	2.041	0.430
ZIMXEY	2.128	2.159	2.141	2.168	-	-	2.347	-	0.457
DEBFUL	2.090	2.113	2.099	2.120	-	1.974	-	-	0.297
NORFEF	2.107	2.151	2.098	2.142	1.937	-	-	-	0.340
DOHXED	2.132	2.141	2.126	2.136	-	1.991	-	-	0.389
<i>Valor medio</i>	<b>2.119</b>	<b>2.158</b>	<b>2.112</b>	<b>2.144</b>	<b>1.937</b>	<b>1.983</b>	<b>2.347</b>	<b>2.041</b>	

Todas las distancias son bastante parecidas por lo que podemos sugerir que, en este caso, no influye el valor del parámetro  $\sigma$ .

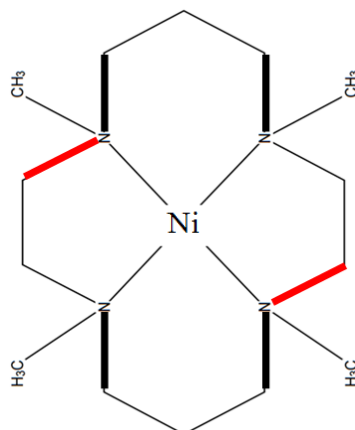
En lo referente a la planaridad, la estructura de *refcode* FERWOP presenta **conformación 1** mientras que las de *refcode* TMCAZN, NOJSIO y ZIMXAU presentan **conformación 18** con ángulos de torsión en  $\tau_4$  y  $\tau_{13}$  de valor  $104^\circ$ :



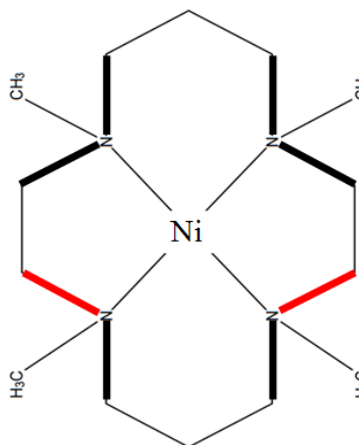
La estructura de *refcode* DEBFUL presenta **conformación 2** con el ángulo  $\tau_{13}$  de valor 164°:



Las estructuras de *refcode* NORFEEF y DOHXED también presentan **conformación 2** pero con los ángulos de torsión  $\tau_6$  y  $\tau_{13}$  de valor de 160° aproximadamente:

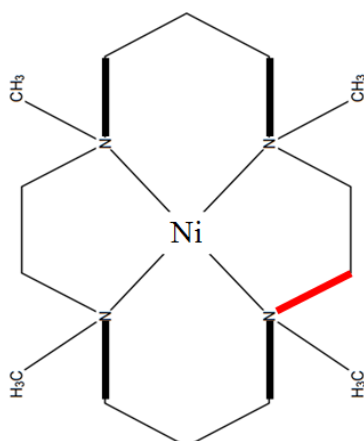


La de *refcode* XISVEA es **conformación 1** con los ángulos de torsión  $\tau_6$  y  $\tau_{11}$  de valor 153° y 156°, dando lugar a la estructura:

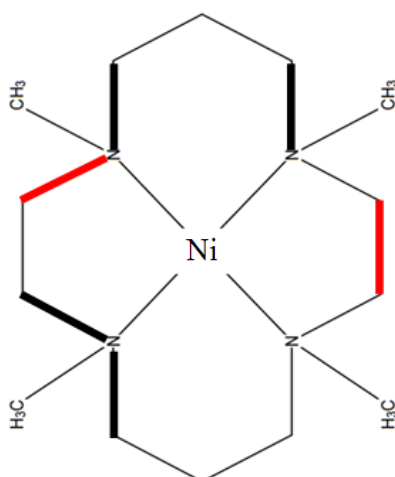




La de *refcode* ZIMXEY es del tipo **conformación 10** con desviación en  $\tau_6$  que tiene un valor de  $156^\circ$ :



El complejo de *refcode* RICSEB tiene una conformación que no está dentro de las 20 encontradas para el macrociclo libre:



IV.5.3.- Estudio conformacional del macrociclo con metilo como sustituyente en los átomos de nitrógeno de los compuestos pentacoordinados complejados con el resto de metales de la primera serie de transición

Se excluyen los complejos de níquel, ya estudiados.

No tienen simetría.

Las distancias N-N, fórmula y valor del parámetro  $\sigma$  para los distintos metales son:

<i>Manganeso</i>								
Refcode	Distancias (Å)						Fórmula	$\sigma$
	$d_1$	$d_2$	$d_3$	$d_4$	$d_5$	$d_6$		
UCUJIL	<b>3.188</b>	<b>2.946</b>	<b>3.207</b>	<b>2.934</b>	<b>4.143</b>	<b>4.454</b>	$C_{14}H_{32}N_4ClMn^+ C_2H_{20}B^-$	0.358

<i>Hierro</i>								
Refcode	Distancias (Å)						Fórmula	$\sigma$
	$d_1$	$d_2$	$d_3$	$d_4$	$d_5$	$d_6$		
TMTZNF	3.142	2.883	3.118	2.875	<b>4.122</b>	4.318	$C_{14}H_{32}N_5OFe^{2+} 2 BF_4^-$	0.334
FIJIS	3.171	2.969	3.181	2.913	<b>4.061</b>	4.472	$C_{21}H_{39}N_4OSFe^+$ $CF_3O_3S^-$	0.458
RAVYIX	3.183	2.922	3.157	2.905	<b>4.033</b>	4.452	$C_{15}H_{32}N_5SFe^+$ $CF_3O_3S^-$	0.464
<i>Valor medio</i>	<b>3.165</b>	<b>2.925</b>	<b>3.152</b>	<b>2.898</b>	<b>4.072</b>	<b>4.414</b>		

<i>Cobalto</i>								
Refcode	Distancias (Å)						Fórmula	$\sigma$
	$d_1$	$d_2$	$d_3$	$d_4$	$d_5$	$d_6$		
KAVSIJ	3.137	2.888	3.152	2.894	<b>3.990</b>	4.436	$C_{14}H_{32}N_7Co^+$ $ClO_4^-$	0.450
HORLIJ	3.110	2.882	3.142	2.908	<b>4.002</b>	4.382	$2 C_{15}H_{32}N_5SCo^+$ $C_4N_4S_4Co^{2-}$	0.488
<i>Valor medio</i>	<b>3.024</b>	<b>2.885</b>	<b>3.147</b>	<b>2.901</b>	<b>3.996</b>	<b>4.409</b>		

Cobre								
Refcode	Distancias (Å)						Fórmula	$\sigma$
	$d_1$	$d_2$	$d_3$	$d_4$	$d_5$	$d_6$		
XISVEA	2.949	2.851	3.067	2.862	4.143	4.153	$\text{C}_{14}\text{H}_{32}\text{N}_4\text{BrCu}^+$ $\text{Br}^-$	0.003
DUKPOO	3.053	2.781	3.019	2.857	4.033	4.165	$\text{C}_{14}\text{H}_{34}\text{N}_4\text{O}_2\text{Cu}^{2+}$ $2 \text{ClO}_4^-$	0.393
NUTJER	3.069	2.831	3.015	2.892	4.032	4.186	$\text{C}_{15}\text{H}_{32}\text{N}_5\text{SCu}^+$ $\text{ClO}_4^-$	0.482
<i>Valor medio</i>	<b>3.024</b>	<b>2.821</b>	<b>3.034</b>	<b>2.870</b>	<b>4.069*</b>	<b>4.168</b>		

\* Media de los 3 valores

Zinc								
Refcode	Distancias (Å)						Fórmula	$\sigma$
	$d_1$	$d_2$	$d_3$	$d_4$	$d_5$	$d_6$		
CTAZZN	3.121	2.930	3.110	2.887	4.243	4.278	$\text{C}_{14}\text{H}_{32}\text{N}_4\text{ClZn}^+$ $\text{ClO}_4^-$	0.074
CUZJEM	3.154	2.906	3.099	2.917	3.990	4.426	$\text{C}_{16}\text{H}_{35}\text{N}_4\text{O}_3\text{Zn}^+$ $\text{ClO}_4^-$	0.470
XACMOD	3.112	2.885	3.127	2.908	3.982	4.391	$\text{C}_{14}\text{H}_{34}\text{N}_4\text{OZn}^{2+}$ $2 \text{ClO}_4^-$	0.493
<i>Valor medio</i>	<b>3.129</b>	<b>2.907</b>	<b>3.112</b>	<b>2.904</b>	<b>4.072*</b>	<b>4.365</b>		

\* Media de los 3 valores

En todos los casos se observa que el valor de  $d_5$  disminuye al aumentar  $\sigma$ .

El valor medio de las distancias N-N para el níquel pentacoordinado, estudiado anteriormente, aparece en la siguiente tabla:

	Distancias (Å)					
	$d_1$	$d_2$	$d_3$	$d_4$	$d_5$	$d_6$
<i>Valor medio 1</i>	3.002	2.769	3.143	2.787	4.108	4.174
<i>Valor medio 2</i>	3.143	2.813	3.124	2.817	4.182	4.242
<i>Valor medio ponderado</i>	<b>3.084</b>	<b>2.874</b>	<b>3.063</b>	<b>2.870</b>	<b>4.136</b>	<b>4.248</b>

Ahora recogemos en la siguiente tabla **resumen** los valores medios de las **distancias N-N** para todos los metales:

<i>n° de compuestos</i>	<i>Metal</i>	<i>Distancias (Å)</i>					
		<i>d<sub>1</sub></i>	<i>d<sub>2</sub></i>	<i>d<sub>3</sub></i>	<i>d<sub>4</sub></i>	<i>d<sub>5</sub></i>	<i>d<sub>6</sub></i>
1	<i>manganeso</i>	3.188	2.946	3.207	2.934	4.143	4.454
3	<i>hierro</i>	3.165	2.925	3.152	2.898	4.072	4.414
2	<i>cobalto</i>	3.024	2.885	3.147	2.901	3.996	4.409
9	<i>níquel</i>	3.084	2.874	3.063	2.870	4.136	4.248
3	<i>cobre</i>	3.024	2.821	3.034	2.870	4.069	4.168
3	<i>zinc</i>	3.129	2.907	3.112	2.904	4.072	4.365

El orden obtenido de mayor a menor para las **distancias N-N** de los compuestos pentacoordinados es:



En la siguiente tabla aparecen los valores de las distancias metal-N, metal-átomo de ligando y metal-plano N de los complejos pentacoordinados:

<i>Manganeso</i>						
<i>Refcode</i>	<i>Distancias (Å)</i>					
	<i>d<sub>7</sub></i>	<i>d<sub>8</sub></i>	<i>d<sub>9</sub></i>	<i>d<sub>10</sub></i>	<i>Mn-Cl</i>	<i>Mn-plano N</i>
UCUJIL	<b>2.258</b>	<b>2.281</b>	<b>2.227</b>	<b>2.256</b>	<b>2.331</b>	0.645

<i>Hierro</i>							
<i>Refcode</i>	<i>Distancias (Å)</i>						
	<i>d<sub>7</sub></i>	<i>d<sub>8</sub></i>	<i>d<sub>9</sub></i>	<i>d<sub>10</sub></i>	<i>Fe-N</i>	<i>Fe-S</i>	<i>Fe-plano N</i>
TMTZNF	2.147	2.167	2.162	2.183	1.737	-	0.445
RAVYIX	2.162	2.244	2.166	2.245	2.019	-	0.537
FIJIS	2.183	2.279	2.186	2.237	-	2.322	0.559
<i>Valor medio</i>	<b>2.164</b>	<b>2.230</b>	<b>2.171</b>	<b>2.222</b>			

<i>Cobalto</i>						
<i>Refcode</i>	<i>Distancias (Å)</i>					
	$d_7$	$d_8$	$d_9$	$d_{10}$	<i>Co-N</i>	<i>Co-plano N</i>
HORLIJ	2.123	2.204	2.115	2.192	1.970	0.436
KAVSIJ	2.120	2.214	2.106	2.247	1.973	0.473
<i>Valor medio</i>	<b>2.127</b>	<b>2.209</b>	<b>2.111</b>	<b>2.220</b>		

<i>Cobre</i>								
<i>Refcode</i>	<i>Distancias (Å)</i>							
	$d_7$	$d_8$	$d_9$	$d_{10}$	<i>Cu-N</i>	<i>Cu-O</i>	<i>Cu-Br</i>	<i>Cu-plano N</i>
XISVEA	2.071	2.078	2.098	2.101	-	-	2.809	0.230
DUKPOO	2.094	2.079	2.040	2.086	-	2.398	-	0.242
NUTJER	2.079	2.097	2.143	2.094	2.117	-	-	0.365
<i>Valor medio</i>	<b>2.081</b>	<b>2.085</b>	<b>2.094</b>	<b>2.094</b>				

<i>Zinc</i>							
<i>Refcode</i>	<i>Distancias (Å)</i>						
	$d_7$	$d_8$	$d_9$	$d_{10}$	<i>Zn-Cl</i>	<i>Zn-O</i>	<i>Zn-plano N</i>
XAMCOD	2.091	2.206	2.126	2.199	-	2.036	0.433
CUZJEM	2.143	2.222	2.130	2.236	-	1.965	0.516
CTAZZN	2.186	2.199	2.211	2.192	2.265	-	0.536
<i>Valor medio</i>	<b>2.140</b>	<b>2.209</b>	<b>2.156</b>	<b>2.209</b>			

El valor medio de las distancias Ni-N para el níquel pentacoordinado, ya estudiado, aparece en la siguiente tabla:

	<i>Distancias (Å)</i>			
	$d_7$	$d_8$	$d_9$	$d_{10}$
<i>Valor medio 1</i>	2.105	2.136	2.113	2.122
<i>Valor medo 2</i>	2.119	2.158	2.112	2.144
<i>Valor medio ponderado</i>	<b>2.113</b>	<b>2.148</b>	<b>2.112</b>	<b>2.134</b>

La tabla resumen de los valores medios de las distancias **metal-N** para los todos los metales es:

<i>n° de compuestos</i>	<i>Metal</i>	Distancias (Å)			
		$d_7$	$d_8$	$d_9$	$d_{10}$
1	<i>manganeso</i>	2.258	2.281	2.227	2.256
3	<i>hierro</i>	2.164	2.230	2.171	2.222
2	<i>cobalto</i>	2.127	2.209	2.111	2.220
9	<i>níquel</i>	2.113	2.148	2.112	2.134
3	<i>cobre</i>	2.081	2.085	2.094	2.094
3	<i>zinc</i>	2.140	2.209	2.156	2.209

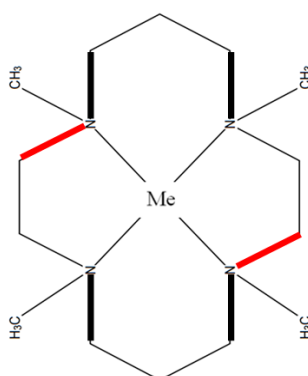
El orden obtenido, de mayor a menor valor, para las distancias metal-N de los compuestos pentacoordinados es:



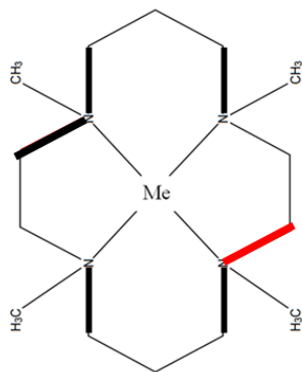
El resultado es el mismo que el obtenido para las distancias N-N.

La planaridad de todas las estructuras (excepto las de níquel) es del tipo **conformación 2**, excepto las de *refcode* CTAZZN y XISVEA. Algunas de ellas presentan variaciones en uno o más de sus ángulos de torsión:

- Las de *refcode* UCUJIL, HORLIJ, NUTJER, XACMOD y CUZJEM que se desvían en los ángulos de torsión  $\tau_6$  y  $\tau_{13}$ :

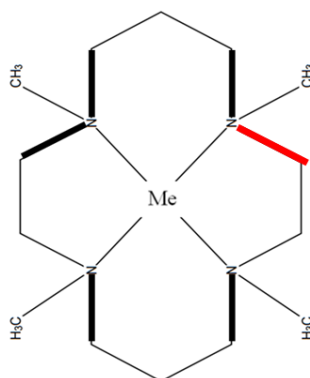


- Las de *refcode* RAVYIX, FIJIS y TMTZNF que se desvían en el ángulo de torsión  $\tau_6$ :

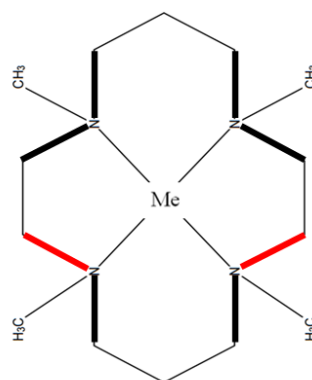


Las dos excepciones anteriores son:

- la estructura de *refcode* CTAZZN, que presenta una **conformación 18** con desviación en el ángulo de torsión  $\tau_4$  de valor de  $162^\circ$ :



- la estructura de *refcode* XISVEA, que presenta una **conformación 1** con desviación en los ángulos de torsión  $\tau_6$  y  $\tau_{11}$  con valores de  $153^\circ$  y  $156^\circ$ :



IV.5.4.- Estudio conformacional del macrociclo con metilo como sustituyente en los átomos de nitrógeno de los compuestos hexacoordinados complejados con cualquier metal de la primera serie de transición

Ninguno de estos complejos presenta simetría. No hay de zinc.

En las siguientes tablas se muestran las distancias N-N, fórmula y ángulo de mordedura:

<i>Manganeso</i>								
Refcode	Distancias (Å)						Fórmula	Ángulo
	$d_1$	$d_2$	$d_3$	$d_4$	$d_5$	$d_6$		
QEVPIR	<b>3.194</b>	<b>2.934</b>	<b>3.194</b>	<b>2.934</b>	<b>3.971</b>	<b>4.546</b>	$C_{14}H_{32}N_4O_2Mn^+ F_3O_3S^-$	43.68°

<i>Cromo</i>								
Refcode	Distancias (Å)						Fórmula	Ángulo
	$d_1$	$d_2$	$d_3$	$d_4$	$d_5$	$d_6$		
EMIXAZ	<b>3.031</b>	<b>2.815</b>	<b>3.044</b>	<b>2.82</b>	<b>3.054</b>	<b>4.317</b>	$C_{12}H_{28}N_4Cl_2Cr^+ Cl^-$	91.03°

<i>Hierro</i>								
Refcode	Distancias (Å)						Fórmula	Ángulo
	$d_1$	$d_2$	$d_3$	$d_4$	$d_5$	$d_6$		
TMZHFE	3.046	2.821	3.103	2.803	4.163	4.169	$C_{16}H_{35}N_5OFe^{2+} 2 F_3O_3S^-$	178.00°
WUSJOJ	3.119	2.793	3.086	2.808	4.175	4.183	$C_{14}H_{33}N_5O_2Fe^{2+} 2 ClO_4^-$	
<i>Valor medio</i>	<b>3.083</b>	<b>2.807</b>	<b>3.095</b>	<b>2.806</b>	<b>4.169</b>	<b>4.176</b>		

<i>Cobalto</i>								
Refcode	Distancias (Å)						Fórmula	Ángulo
	$d_1$	$d_2$	$d_3$	$d_4$	$d_5$	$d_6$		
SEDKUI	3.317	2.990	3.370	2.987	<b>3.443</b>	4.481	$C_{21}H_{37}N_4O_2Co^+ F_6P^-$	77.96°
IGAJAB	3.174	2.994	3.193	3.003	<b>3.399</b>	4.371	$C_{28}H_{40}N_4O_2Co^+ F_6P^-$	77.40°
<i>Valor medio</i>	<b>3.246</b>	<b>2.992</b>	<b>3.282</b>	<b>2.995</b>	<b>3.421</b>	<b>4.426</b>		



Níquel								
Refcode	Distancias (Å)						Fórmula	Ángulo
	$d_1$	$d_2$	$d_3$	$d_4$	$d_5$	$d_6$		
DONCEO	3.123	2.934	3.123	2.934	4.273	4.298	$C_{14}H_{36}N_4O_2Ni^{2+} Cl^-$	180°
DOHXIH	3.171	2.981	3.088	2.994	4.315	4.337	$C_{18}H_{38}N_4O_6Ni^+ ClO_4^-$	180°
FERWOP2	3.138	2.984	3.138	2.984	4.325	4.336	$C_{14}H_{33}N_4ONi^+ CF_3O_3S^-$	180°
Valor medio	<b>3.144</b>	<b>2.966</b>	<b>3.116</b>	<b>2.971</b>	<b>4.304</b>	<b>4.324</b>		

Cobre								
Refcode	Distancias (Å)						Fórmula	ángulo
	$d_1$	$d_2$	$d_3$	$d_4$	$d_5$	$d_6$		
LIWMAG	2.979	2.905	2.979	2.905	4.161	4.162	$C_{14}H_{32}N_4O_8ClCu$	180°
XETJAH	3.014	2.855	3.014	2.855	4.149	4.154	$C_{14}H_{32}N_4F_8B_2Cu$	180°
Valor medio	<b>2.977</b>	<b>2.855</b>	<b>2.997</b>	<b>2.880</b>	<b>4.155</b>	<b>4.158</b>		

Tabla resumen con los valores medios de las distancias N-N de cada metal:

$n^\circ$ de compuestos	Metal	Distancias (Å)					
		$d_1$	$d_2$	$d_3$	$d_4$	$d_5$	$d_6$
1	Manganeso	3.194	2.934	3.194	2.934	3.971	4.546
1	Cromo	3.031	2.815	3.044	2.812	3.054	4.317
2	Hierro	3.083	2.807	3.095	2.806	4.169	4.176
2	Cobalto	3.246	2.992	3.282	2.995	3.421	4.426
3	Níquel	3.144	2.966	3.116	2.971	4.304	4.324
2	Cobre	2.977	2.880	2.997	2.880	4.155	4.158

El orden obtenido de mayor a menor valor para las distancias N-N de los compuestos hexacoordinados es:



Los datos de las distancias del metal-N, metal-ligando y metal plano N son:

<i>Manganeso</i>							
<i>Refcode</i>	<i>Distancias (Å)</i>						
	<i>d<sub>7</sub></i>	<i>d<sub>8</sub></i>	<i>d<sub>9</sub></i>	<i>d<sub>10</sub></i>	<i>Mn-O</i>	<i>Mn-O</i>	<i>Metal-plano N</i>
QEVPIR	<b>2.215</b>	<b>2.315</b>	<b>2.215</b>	<b>2.315</b>	1.884	1.884	0.710

<i>Cromo</i>							
<i>Refcode</i>	<i>Distancias (Å)</i>						
	<i>d<sub>7</sub></i>	<i>d<sub>8</sub></i>	<i>d<sub>9</sub></i>	<i>d<sub>10</sub></i>	<i>Cr-Cl</i>	<i>Cr-Cl</i>	<i>Metal-plano N</i>
EMIXAZ	<b>2.112</b>	<b>2.165</b>	<b>2.100</b>	<b>2.170</b>	2.315	2.329	0.822

<i>Hierro</i>							
<i>Refcode</i>	<i>Distancias (Å)</i>						
	<i>d<sub>7</sub></i>	<i>d<sub>8</sub></i>	<i>d<sub>9</sub></i>	<i>d<sub>10</sub></i>	<i>Fe-N</i>	<i>Fe-O</i>	<i>Metal-plano N</i>
WUSJOJ	2.067	2.068	2.109	2.116	2.058	1.646	0.033
TMZHFE	2.087	2.105	2.089	2.077	1.622	1.800	0.157
<i>Valor medio</i>	<b>2.077</b>	<b>2.087</b>	<b>2.099</b>	<b>2.097</b>			

<i>Cobalto</i>							
<i>Refcode</i>	<i>Distancias (Å)</i>						
	<i>d<sub>7</sub></i>	<i>d<sub>8</sub></i>	<i>d<sub>9</sub></i>	<i>d<sub>10</sub></i>	<i>Co-O</i>	<i>Co-O</i>	<i>Metal-plano N</i>
SEDKUI	2.238	2.210	2.243	2.289	2.079	2.082	0.727
IGAJAB	2.222	2.181	2.226	2.191	2.099	2.115	0.746
<i>Valor medio</i>	<b>2.077</b>	<b>2.087</b>	<b>2.099</b>	<b>2.097</b>			

<i>Níquel</i>							
<i>Refcode</i>	<i>Distancias (Å)</i>						
	<i>d<sub>7</sub></i>	<i>d<sub>8</sub></i>	<i>d<sub>9</sub></i>	<i>d<sub>10</sub></i>	<i>Ni-O</i>	<i>Ni-O</i>	<i>Metal-plano N</i>
DONCEO	2.136	2.149	2.136	2.149	2.141	2.141	0.000
DOHXIH	2.164	2.165	2.151	2.172	2.101	2.116	0.006
FERWOP2	2.163	2.168	2.163	2.168	2.086	2.086	0.253
<i>Valor medio</i>	<b>2.154</b>	<b>2.161</b>	<b>2.150</b>	<b>2.163</b>			

Cobre									
Refcode	Distancias(Å)								
	$d_7$	$d_8$	$d_9$	$d_{10}$	Cu-O	Cu-O	Cu-F	Cu-F	Metal-plano
LIWMAG	2.080	2.081	2.080	2.081	2.721	2.721	-	-	0.000
XETJAH	2.074	2.079	2.077	2.079	-	-	2.531	2.531	0.000
Valor medio	<b>2.077</b>	<b>2.079</b>	<b>2.077</b>	<b>2.079</b>					

Tabla resumen con los valores medios de las distancias metal-N de cada metal:

$n^{\circ}$ de compuestos	Metal	Distancias (Å)			
		$d_7$	$d_8$	$d_9$	$d_{10}$
1	Manganeso	2.215	2.315	2.215	2.315
1	Cromo	2.112	2.165	2.100	2.170
2	Hierro	2.077	2.087	2.099	2.097
2	Cobalto	2.230	2.196	2.235	2.240
3	Níquel	2.154	2.161	2.150	2.163
2	Cobre	2.07	2.079	2.077	2.079

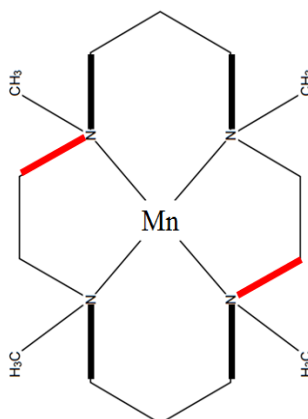
El orden decreciente de los valores de las distancias metal-N de los compuestos hexacoordinados es:



Este orden es bastante distinto al obtenido para las distancias N-N.

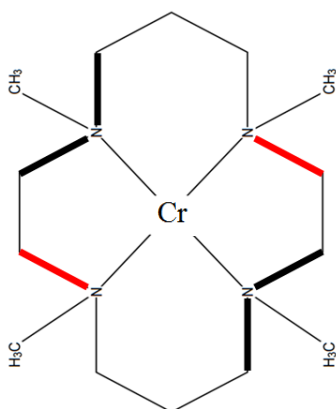
La planaridad de las estructuras hexacoordinadas es la siguiente:

- QEVPIR tiene un tipo de **conformación 2**, con una pequeña variación en los ángulo de torsión  $\tau_6$  y  $\tau_{13}$  con un valor de  $165^{\circ}$ .

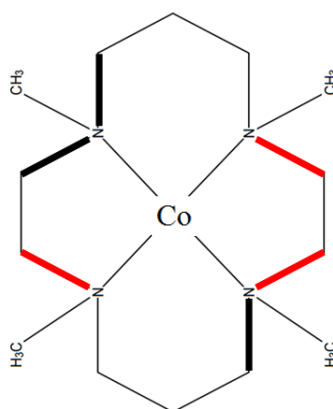


- Las estructuras de *refcode* EMIXAZ, SEDKUI y IGAJAB que presentan un tipo de **conformación 6**, con las siguientes variaciones en los ángulos de torsión; EMIXAZ falla en los ángulos  $\tau_4$  y  $\tau_{11}$  con valores de  $161^\circ$ , SEDKUI falla en los ángulos  $\tau_4, \tau_6$  y  $\tau_{11}$  con valores de  $161^\circ$ ,  $162^\circ$  y  $163^\circ$  y por ultimo IGAJAB que falla en los ángulos  $\tau_4, \tau_6, \tau_{11}$  y  $\tau_{13}$  con valores de  $163^\circ$ ,  $154^\circ$ ,  $164^\circ$  y  $149^\circ$ .

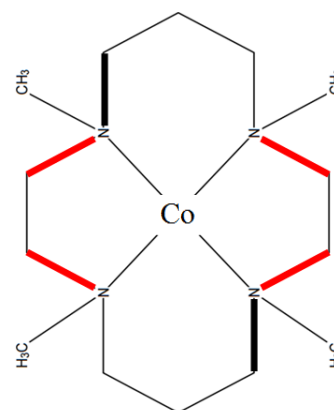
EMIXAZ



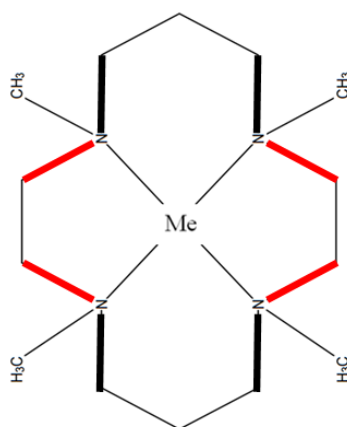
SEDKUI



IGAJAB

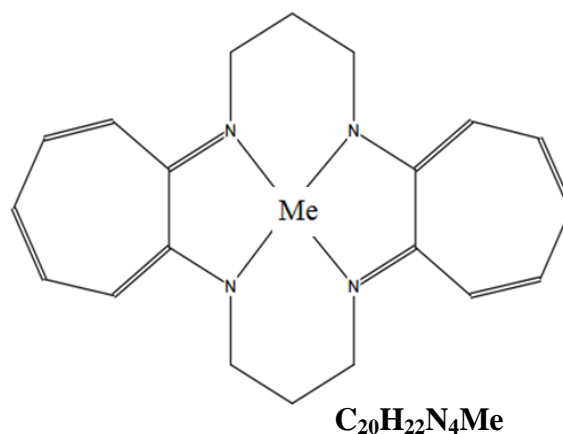


- TMZHFE y WUSJOJ con un tipo de **conformación 18**, este tipo de conformación ya se vio en las pentacoordinadas.
- Las estructuras de *refcode* DONCEO, DOHXIH, FERWOP2, LIWMAG y XETJAH, que tienen un tipo de **conformación 1**, fallando en los ángulos de torsión  $\tau_4, \tau_6, \tau_{11}$  y  $\tau_{13}$  con valores que van de  $158^\circ$  a  $164^\circ$ , dan lugar a la siguiente estructura:



#### IV.6.- ESTUDIO DEL MACROCICLO CON CICLOHEPTATRIENO ADOSADO COM- PLEJADO CON UN METAL

El esquema del complejo formado es:



Solo se han encontrado 11 compuestos, distribuidos de la siguiente forma:

- 8 de cobalto
- 1 de níquel
- 1 de cobre
- 1 de zinc.

Son estructuras tetra- y pentacoordinadas, casi todas neutras y sin solvato. Al ser la muestra tan reducida, las vamos a estudiar juntas.

Las distancias N-N, fórmula y simetría se recogen en las tablas siguientes:

<i>Cobalto</i>								
<i>Refcode</i>	Distancias (Å)						Fórmula	Sim.
	<i>d</i> <sub>1</sub>	<i>d</i> <sub>2</sub>	<i>d</i> <sub>3</sub>	<i>d</i> <sub>4</sub>	<i>d</i> <sub>5</sub>	<i>d</i> <sub>6</sub>		
ZIMPUG	2.849	2.422	2.839	2.409	3.715	3.747	<b>C<sub>20</sub>H<sub>22</sub>N<sub>4</sub>Co</b>	-
NINBOB	2.785	2.456	2.804	2.455	3.711	3.728	<b>C<sub>20</sub>H<sub>22</sub>N<sub>4</sub>Co<sup>+</sup></b> <b>C<sub>32</sub>H<sub>12</sub>F<sub>24</sub>B<sup>-</sup></b>	-
LADCEY	2.783	2.479	2.812	2.479	3.738	3.738	<b>C<sub>20</sub>H<sub>22</sub>N<sub>4</sub>ClCo</b>	C <sub>2</sub> -C <sub>7</sub>
OCAHOP	2.812	2.483	2.825	2.483	3.756	3.756	<b>C<sub>20</sub>H<sub>22</sub>N<sub>5</sub>OCo</b>	C <sub>2</sub> -C <sub>7</sub>
WATSIT	2.806	2.463	2.855	2.472	3.704	3.755	<b>C<sub>22</sub>H<sub>27</sub>N<sub>4</sub>Co</b>	-
WATSOZ	2.856	2.483	2.817	2.483	3.764	3.774	<b>C<sub>23</sub>H<sub>29</sub>N<sub>4</sub>Co</b>	-
NINCAO	2.791	2.462	2.817	2.469	3.728	3.738	<b>C<sub>24</sub>H<sub>30</sub>N<sub>4</sub>OCo<sup>+</sup></b> <b>C<sub>24</sub>H<sub>20</sub>B<sup>-</sup></b>	-
OCAHEF	2.812	2.467	2.824	2.470	3.710	3.770	<b>C<sub>26</sub>H<sub>22</sub>N<sub>4</sub>F<sub>5</sub>SCo</b>	-
<i>Valor medio</i>	<b>2.812</b>	<b>2.464</b>	<b>2.824</b>	<b>2.865</b>	<b>3.735</b>	<b>3.751</b>		

Níquel								
Refcode	Distancias (Å)						Fórmula	Simetría
	$d_1$	$d_2$	$d_3$	$d_4$	$d_5$	$d_6$		
BURBUL	<b>2.790</b>	<b>2.456</b>	<b>2.801</b>	<b>2.452</b>	<b>3.718</b>	<b>3.722</b>	<b>C<sub>20</sub>H<sub>22</sub>N<sub>4</sub>Ni</b>	-

Cobre								
Refcode	Distancias (Å)						Fórmula	Simetría
	$d_1$	$d_2$	$d_3$	$d_4$	$d_5$	$d_6$		
DOFLOZ	<b>2.939</b>	<b>2.533</b>	<b>2.939</b>	<b>2.533</b>	<b>3.869</b>	<b>3.890</b>	<b>C<sub>20</sub>H<sub>22</sub>N<sub>4</sub>Cu</b>	$C_i$

Zinc								
Refcode	Distancias (Å)						Fórmula	Simetría
	$d_1$	$d_2$	$d_3$	$d_4$	$d_5$	$d_6$		
RUSCUD	<b>2.990</b>	<b>2.581</b>	<b>2.990</b>	<b>2.581</b>	<b>3.909</b>	<b>3.985</b>	<b>C<sub>20</sub>H<sub>22</sub>N<sub>4</sub>Zn</b>	-

Aunque los datos obtenidos son escasos, los resultados son bastante claros: el complejo de níquel tiene un tamaño un poco inferior a los complejos de cobalto, y los de cobre y zinc un tamaño un poco superior a los de cobalto.

A continuación comparamos los valores de las distancias N-N para los tres compuestos de fórmula **C<sub>20</sub>H<sub>22</sub>N<sub>4</sub>Me**.

Refcode	Distancias (Å)						Fórmula
	$d_1$	$d_2$	$d_3$	$d_4$	$d_5$	$d_6$	
ZIMPUG (Co)	2.849	2.422	2.839	2.409	3.715	3.747	<b>C<sub>20</sub>H<sub>22</sub>N<sub>4</sub>Co</b>
BURBUL (Ni)	2.790	2.456	2.801	2.452	3.718	3.722	<b>C<sub>20</sub>H<sub>22</sub>N<sub>4</sub>Ni</b>
DOFLOZ (Cu)	2.939	2.533	2.939	2.533	3.869	3.890	<b>C<sub>20</sub>H<sub>22</sub>N<sub>4</sub>Cu</b>

Se observa claramente que **el compuesto de cobre es de mayor tamaño que los de cobalto y níquel, los cuales tienen valores similares.**

Las distancias N-metal y los valores medios para los compuestos son:

<i>Cobalto</i>				
<i>Refcode</i>	Distancias (Å)			
	$d_7$	$d_8$	$d_9$	$d_{10}$
ZIMPUG	1.865	1.876	1.857	1.879
NINBOB	1.855	1.867	1.858	1.867
LADCEY	1.891	1.891	1.887	1.887
OCAHOP	1.916	1.916	1.900	1.900
WATSIT	1.893	1.866	1.885	1.893
WATSOZ	1.890	1.907	1.890	1.889
NINCAO	1.883	1.878	1.883	1.889
OCAHEF	1.899	1.891	1.880	1.902
<i>Valor Medio</i>	<b>1.887</b>	<b>1.887</b>	<b>1.880</b>	<b>1.888</b>

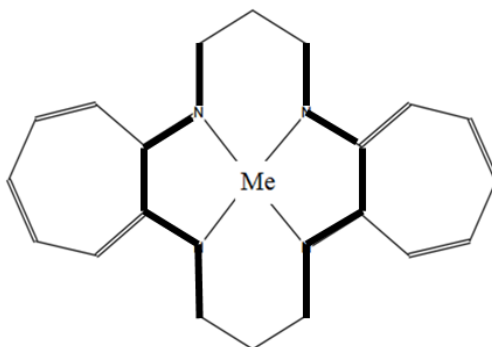
<i>Níquel</i>				
<i>Refcode</i>	Distancias (Å)			
	$d_7$	$d_8$	$d_9$	$d_{10}$
BURBUL	<b>1.868</b>	<b>1.859</b>	<b>1.857</b>	<b>1.867</b>

<i>Cobre</i>				
<i>Refcode</i>	Distancias (Å)			
	$d_7$	$d_8$	$d_9$	$d_{10}$
DOFLOZ	<b>1.934</b>	<b>1.945</b>	<b>1.934</b>	<b>1.945</b>

<i>Zinc</i>				
<i>Refcode</i>	Distancias (Å)			
	$d_7$	$d_8$	$d_9$	$d_{10}$
RUSCUD	<b>2.049</b>	<b>2.060</b>	<b>2.049</b>	<b>2.060</b>

Al igual que en las distancias N-N, las distancias para el níquel son algo menores que la media obtenida de los compuestos de cobalto, y por otro lado las de cobre y zinc son mayores.

En lo referente a la planaridad todas ellas presentan una conformación que no está entre las 20 encontradas para el ligando libre pero que sí se había estudiado teóricamente:



En la siguiente tabla se indica el tipo de conformación que se da entre los átomos de carbono que no presentan planaridad. Además, algunas de ellas, se alejan de la planaridad en los ángulos de torsión  $\tau_3$ ,  $\tau_7$ ,  $\tau_{10}$  y  $\tau_{14}$ :

Refcode	Ángulos de Torsión				Conformación
	$\tau_3$	$\tau_7$	$\tau_{10}$	$\tau_{14}$	
ZIMPUG (Co)	-	-	-	-	<i>Bote</i>
NINBOB (Co)	158	162	163	-	<i>Bote</i>
LADCEY (Co)	-	138	138	-	<i>Silla</i>
OCAHOP (Co)	-	139	139	-	<i>Silla</i>
WATSIT (Co)	-	143	145	163	<i>Silla</i>
WATSOZ (Co)	-	141	152	160	<i>Silla</i>
NINCAO (Co)	-	-	-	-	<i>Bote</i>
OCAHEF (Co)	-	151	-	163	<i>Bote</i>
BURBUL (Ni)	-	164	-	164	<i>Bote</i>
DOFLOZ (Cu)	155	157	155	157	<i>Silla</i>
RUSCUD (Zn)	-	-	-	-	<i>Bote</i>

El estudio de planaridad no permite establecer diferencias entre los distintos metales así como su número de coordinación, por lo que podemos sugerir que en este tipo de compuestos la química apenas tiene influencia.

En lo referente al tipo de conformación que se da entre los átomos de carbono que no presenta planaridad (este aspecto se recogía en el estudio teórico) se observa que la conformación silla aparece en aquellos casos en los que los ángulos de torsión se alejan más de la planaridad.



Las distancias metal-átomo de ligando de los complejos pentacoordinados son:

- LADCEY Co-Cl 2.385 Å
- OCAHOP Co-N 1.785 Å (menor que las Co-N del macrociclo)
- WATSIT Co-C 1.963 Å
- WATSOZ Co-C 1.975 Å
- NINCAO Co-O 2.132 Å
- OCAHEF Co-S 2.262 Å
- RUSCUD Zn-N 2.097 Å (mayor que las Zn-N del macrociclo).

#### IV.7.- RESUMEN DE LA PLANARIDAD DE LOS COMPLEJOS ESTUDIADOS

A lo largo de todo el estudio de distintos parámetros de los compuestos del macrociclo 1,4,8,11-tetraazaciclotetradecano complejados con los metales de la primera serie de transición hemos ido indicando qué tipo de planaridad presentaban, sobre la base de las 20 conformaciones del ligando sin complejar.

En el resumen que exponemos a continuación señalamos cuáles son las conformaciones que aparecen con mayor asiduidad.

Para un total de 531 estructuras el resultado, de mayor a menor abundancia es:

- 269 **conformación 1** (51%). Se da en casi todos los macrociclos y grado de coordinación. Se da en casi todos los complejos hexacoordinados con ángulo de mordedura próximo a 180°.
- 118 planas o próximas a la planaridad (benceno adosado)
- 75 **conformación 6**. Hay 68 del macrociclo con metilos sustituidos en átomos de carbono.
- 22 **conformación 2**. Hay 16 del macrociclo con sustituyentes en átomos de nitrógeno.
- 18 conformaciones que no aparecen entre las 20 encontradas para el macrociclo libre. La mayoría se dan en macrociclos con benceno adosado o con ciclohexano adosado.
- 12 **conformación 18**. Hay 6 del macrociclo con sustituyentes en átomos de nitrógeno.
- 12 conformación teórica no encontrada anteriormente. Todas en el macrociclo con cicloheptatrieno adosado a excepción de una con benceno adosado.
- 2 **conformación 9**
- 1 **conformación 8**
- 1 **conformación 10**
- 1 **conformación 16**.

La **conformación 6** merece un estudio más detallado ya que se da en casi todos los macrociclos hexacoordinados con ángulo de mordedura menor de 90°, la mayoría con metilos sustituidos en átomos de carbono. También se da en los compuestos pentacoordinados con valor de  $\sigma$  alto a excepción de los macrociclos con sustituyentes en los átomos de nitrógeno.

La conformación más abundante, **conformación 1**, también lo era en el Proyecto Fin de Carrera en el que se estudiaban los complejos del macrociclo con metales del grupo 10:

- **Conformación 1:** 43 estructuras
- **Conformación 2:** 2 estructuras
- **Conformación 6:** 3 estructuras
- **Conformación 8:** 2 estructuras
- **Conformación 9:** 1 estructura
- **Conformación 18:** 5 estructuras.

Sin embargo, para el ligando sin complejar los resultados eran diferentes, siendo las más abundantes:

- **23 conformación 1**
- **5 conformación 2**
- **33 conformación 3**
- **10 conformación 4**
- **19 conformación 5**
- **9 conformación 6.**

# CAPÍTULO V



## V.1.- CONCLUSIONES

1.- La búsqueda del macrociclo 1,4,8,11-tetraazaciclotetradecano complejado con los metales de la primera serie de transición ha dado los siguientes resultados:

- 0 compuestos de escandio
- 25 compuestos de titanio
- 21 compuestos de vanadio
- 121 compuestos de cromo
- 81 compuestos de manganeso
- 126 compuestos de hierro
- 306 compuestos de cobalto
- 754 compuestos de níquel
- 564 compuestos de cobre
- 107 compuestos de zinc.

2.- Entre las diferentes estructuras se han estudiado las del macrociclo:

- con benceno adosado
- con ciclohexano adosado
- sin sustituyentes
- con sustituyentes metilo sobre átomos de carbono
- con sustituyentes metilo sobre átomos de nitrógeno
- con cicloheptatrieno adosado.

3.- Para realizar el estudio de la planaridad se ha utilizado como base las 20 conformaciones encontradas anteriormente para el macrociclo sin complejar.

En lo referente a las distancias N-N y metal-N:

4.- Para complejos con benceno adosado

- tetraordinados, mismo orden en ambas:

zinc > cobre > hierro > cobalto > níquel

- pentacoordinados, orden muy diferente

cobre > zinc > cromo > manganeso > hierro > vanadio > titanio > cobalto

cobre > titanio > zinc > vanadio > manganeso > cromo > hierro > cobalto

- hexacoordinados. Es muy importante el ángulo de mordedura.

Con ángulo de 90°, en ambas

manganeso > hierro

Con ángulo de 180°:

níquel > cromo > hierro > manganeso > cobalto > titanio

níquel > titanio > cromo > hierro > manganeso > cobalto

## 5.- Para complejos con ciclohexano adosado

En los complejos de níquel son mayores las distancias en los complejos hexa- que en los tetracoordinados.

En los complejos de cobre las distancias son bastante parecidas para los tres tipos de coordinación.

Cuando por el número de datos se han podido realizar comparaciones, como es el caso de los complejos hexacoordinados, el orden de distancias es:

zinc > níquel > manganeso > cobre > cobalto

## 6.- Para complejos sin sustituyentes, el mismo orden en ambas

- tetracoordinados:

cobre > cobalto > níquel

- pentacoordinados:

zinc > níquel > cobre

- hexacoordinados:

zinc > níquel > cromo > manganeso > cobre > hierro > cobalto

## 7.- Para complejos con sustituyentes en átomos de carbono

Para los metales más abundantes:

- níquel

hexa- > penta- > tetra-

Las hexa- de compuestos con ángulo de mordedura próximos a 90° son mayores que las hexa- con ángulos de mordedura próximos a 180°.

- cobre: muchos altibajos en las distancias para las tres coordinaciones. No hay regularidad.
- zinc. Hay pocos datos pero para las N-N

hexa- > penta- > tetra

Para las Zn-N los mayores valores son para las estructuras pentacoordinadas.

Desde el punto de vista de la coordinación:

- tetracoordinados, las mismas distancias en ambos:

cobre > zinc > níquel

- pentacoordinados

Para valores de  $\sigma$  próximos a cero el orden es:

zinc > cobre > níquel > cobalto

Para valores de  $\sigma$  altos el orden es:

distancias N-N

zinc > níquel > hierro > cobre

distancias metal-N

zinc > hierro > cobre > níquel

- hexacoordinados

Compuestos con ángulo de mordedura próximos a  $90^\circ$ . Las distancias son algo diferentes:

manganeso > níquel > hierro > cromo > cobalto

manganeso > hierro > cromo > níquel > cobalto

Compuestos con ángulo de mordedura próximos a  $180^\circ$ . Las distancias son iguales:

zinc > níquel > cromo > manganeso > hierro > cobre > cobalto

8.- Para complejos con sustituyentes en átomos de nitrógeno

- pentacoordinados:

manganeso > hierro > zinc > cobalto > níquel > cobre

- hexacoordinados:

cobalto > níquel > manganeso > hierro > cobre > cromo

manganeso > cobalto > níquel > cromo > hierro > cobre

9.- Para complejos con cicloheptatrieno adosado

Son estructuras tetra- y pentacoordinadas. Solo hay un complejo de níquel, de cobre y de zinc, pero las distancias son diferentes y permiten establecer el orden siguiente para todas las distancias estudiadas:

zinc > cobre > cobalto > níquel

10.- Estos resultados permiten concluir que:

- no es posible establecer qué metal tiene mayores distancias para las distintas coordinaciones aunque se atisban ciertas tendencias.
- en los compuestos pentacoordinados el valor de  $\sigma$  tiene correlación con el valor de la distancia  $d_5$ : mayor valor de  $\sigma$ , menor valor de  $d_5$ .



- en los compuestos hexacoordinados influye el valor del ángulo de mordedura de manera que los compuestos con ángulos próximos a  $90^\circ$  presentan un valor de  $d_5$  menor que los que tienen ángulos próximos a  $180^\circ$ .
- los valores de las distancias medidas, con pequeñas excepciones, es:

hexa- > penta- > tetra-

En lo referente a la distancias metal-plano N:

11.- Cuando esta distancia es  $0.000 \text{ \AA}$ , es decir el metal está en el mismo plano que los 4 átomos de nitrógeno del macrociclo, éste presente siempre centro de inversión.

En lo referente a la planaridad:

12.- Casi todos los complejos hexacoordinados tienen **conformación 1** cuando el ángulo de mordedura es próximo a  $180^\circ$ . Para ángulos próximos a  $90^\circ$  la más abundante es la **conformación 6**.

13.- Casi todos los complejos con sustituyentes en los átomos de carbono son de **conformación 6**.

14.- Todos los complejos de cicloheptatrieno adosado presentan una conformación que se estudió teóricamente.

15.- La distribución de conformaciones es diferente cuando el macrociclo está complejado que cuando está sin complejar:

conformación	sin complejar	complejadas del grupo 10	complejadas
<b>1</b>	23	43	269
<b>2</b>	5	2	22
<b>3</b>	33		
<b>4</b>	10		
<b>5</b>	19		75
<b>6</b>	9	3	
<b>8</b>		2	1
<b>9</b>		1	2
<b>10</b>			1
<b>16</b>			1
<b>18</b>		5	12
<b>teórica</b>			12

### Conclusión global

La química tiene poca influencia en los valores de todos los parámetros que se han medido: no se observan grandes cambios cuando los ligandos unidos al átomo central son diferentes, ni cuando cambian los aniones, ni si se trata o no de cadenas, ni si hay o no solvato...