



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 segunda y de la tercera serie de transición con el ligando macrociclo 1,4,8,11-tetraazaciclodecane.

TRABAJO FIN DE GRADO

GRADO EN INGENIERÍA QUÍMICA INDUSTRIAL



Universidad
Politécnica
de Cartagena

Autor: Álvaro Pérez Guerao
Director: Luis García González
Codirector: José Luis Serrano Martínez

Cartagena, septiembre de 2017

Estudio conformacional de complejos de metales de la segunda y de la tercera 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.

Álvaro Pérez Guerao



DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA MINERA,
GEOLÓGICA Y CARTOGRÁFICA

ÁREA DE QUÍMICA INORGÁNICA

D. Luis García González y D. José Luis Serrano Martínez, 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 segunda y de la tercera serie de transición con el ligando macrociclo 1,4,8,11-tetraazaciclotetradecano.”

HACEN CONSTAR:

Que el mencionado Proyecto, ha sido realizado por el alumno **Álvaro Pérez Guerao**, en el Departamento de Ingeniería Minera, Geológica y Cartográfica, Área de Química Inorgánica.

Cartagena, septiembre de 2017

Fdo.: Luis García González

Fdo.: José Luis Serrano Martínez

AGRADECIMIENTOS

Hoy es el día: escribo este apartado de agradecimientos.

A Almudena, que lleva acompañándome desde que empecé la carrera, a mis padres que me vieron crecer en ella y gracias a ellos he podido estudiarla, y a las amistades que he ido forjando en ella durante este transcurso de tiempo.

Y a Luis García, por su pasión por la química y por su dedicación en este TFE.

ÍNDICE

CAPÍTULO I

	Página
I.1.- INTRODUCCIÓN	14
I.2.- ARTÍCULO	14
I.3.- EL LIBRO <i>THE CHEMISTRY OF MACROCYCLIC LIGAND COMPLEXES</i>	17
I.3.1.- Referencias.....	18
I.4.- TRABAJO FIN DE ESTUDIOS 2016	21
I.5.- OBJETIVOS	23

CAPÍTULO II

II.1.- MEDIOS A UTILIZAR	26
II.1.1.- Base de datos CSD	26
II.1.1.1.- Programa ConQuest.....	27
II.1.1.2.- Programa Mercury	31
II.1.2.- Programas específicos	35
II.2.- SELECCIÓN DE LAS ESTRUCTURAS	40
II.2.1.- Estudio de la búsqueda	41
II.3.- REFERENCIAS	43

CAPÍTULO III

III.- ESTUDIO DEL MACROCICLO 1,4,8,11-TETRAAZACICLOTETRADECANO SIN COMPLEJAR	46
III.1.1.- Estructuras teóricas	46
III.1.2.- Estructuras experimentales.....	50

CAPÍTULO IV

IV.1.- ESTUDIO DE COMPLEJOS DEL MACROCICLO CON ANILLOS BENCÉNICOS ADOSADOS	56
IV.2.- ESTUDIO DEL MACROCICLO CON CICLOHEPTATRIENO ADOSADO COMPLEJADO CON UN METAL	74

IV.3.- ESTUDIO CONFORMACIONAL DEL MACROCICLO CON CICLOHEXANO ADO- SADO COMPLEJADO CON UN METAL.....	80
IV.4.- ESTUDIO CONFORMACIONAL DEL MACROCICLO SIN SUSTITUYENTES	83
IV.5.- ESTUDIO CONFORMACIONAL DEL MACROCICLO CON SUSTITUYENTES EN POSICIONES C2 Y C7, COMPLEJADOS CON UN METAL	106
IV.6.- ESTUDIO CONFORMACIONAL DEL MACROCICLO CON METILO EN POSICIONES C1, C3, C6 Y C8, COMPLEJADOS CON UN METAL.....	108
IV.7.- ESTUDIO CONFORMACIONAL DEL MACROCICLO CON METILO EN POSICIONES C1, C3, C3, C6, C6 Y C8, COMPLEJADOS CON UN METAL	112
IV.8.- ESTUDIO CONFORMACIONAL DEL MACROCICLO CON FENILMETILO COMO SUSTITUYENTE EN LOS ÁTOMOS DE NITRÓGENO N2 Y N4 COMPLEJADOS EN UN METAL	123
IV.9.- ESTUDIO CONFORMACIONAL DEL MACROCICLO CON PUENTE N-C-C-N COMPLEJADOS CON UN METAL	130
IV.10.- ESTUDIO CONFORMACIONAL DEL MACROCICLO CON METILO COMO SUSTI- TUYENTE EN LOS ÁTOMOS DE NITRÓGENO COMPLEJADOS CON UN METAL.....	136
IV.11.- RESUMEN DE LA PLANARIDAD DE LOS COMPLEJOS ESTUDIADOS.....	146

CAPITULO V

V.1.- CONCLUSIONES	150
--------------------------	-----

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-tetraaza-ciclotetradecano.

De este último macrociclo se realizó en 2016 un TFE similar al que vamos a llevar a cabo pero con los metales de la primera serie de transición. Al final de este Capítulo resumimos los aspectos más interesantes del mismo.

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^a 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.

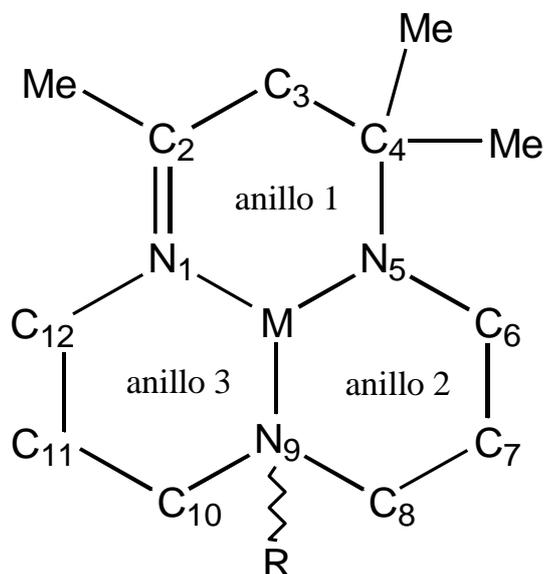
Los antecedentes en la investigación quedan reflejados en la introducción del citado artículo, que resumimos a continuación, y en el libro titulado *The Chemistry of Macrocyclic Ligand Complexes* [Lindoy, 1989].

I.2.- EL ARTÍCULO *Coordination to metal center...*

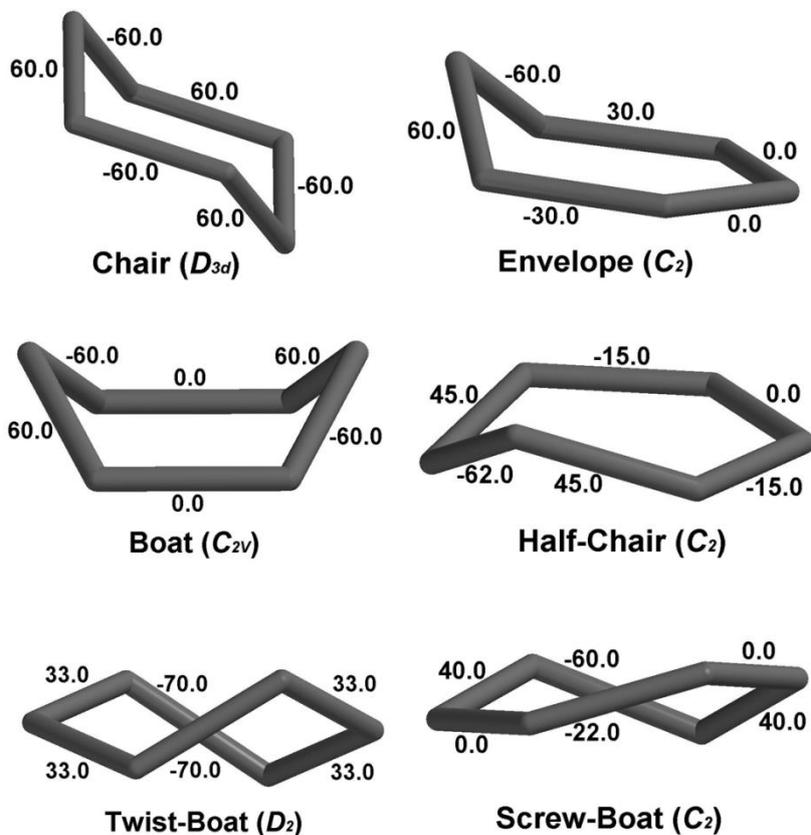
En este artículo se refleja el notable interés que tiene el estudio de propiedades de complejos de coordinación de metales de transición desde diferentes puntos de vista:

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.

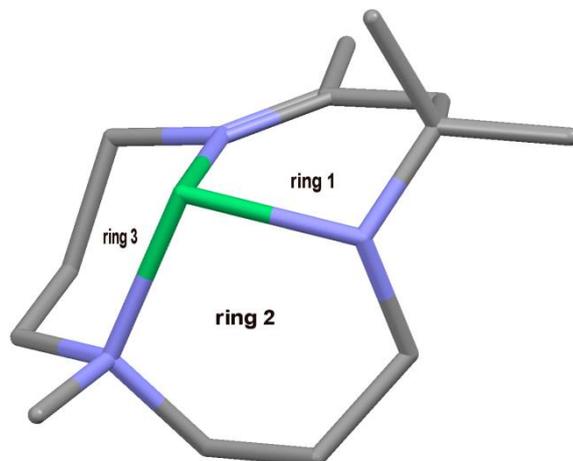
Para ello, se ha estudiado la conformación de los componentes macrocíclicos en los complejos coordinados usando la conformación de tres anillos de seis-miembros, definidos en la figura:



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*

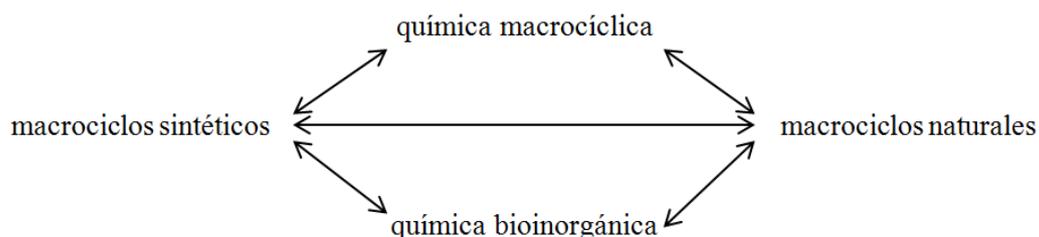
Este libro, citado anteriormente, pone en valor el conocimiento de la química de ligandos macrocíclicos de iones metálicos tiene importantes implementaciones en las áreas de química y bioquímica.

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 macrocíclico 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 biológicos fundamentales. La posibilidad de usar macrociclos sintéticos como modelo para sistemas biológicos 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.- **TRABAJO FIN DE ESTUDIOS DE 2016**

Como ya hemos citado en la Introducción, en septiembre de 2016 se llevó a cabo en el Área de Química Inorgánica la lectura de un TFE titulado *Estudio conformacional de complejos de metales de la primera serie de transición con el ligando macrociclo 1,4,8,11-tetraazacicotetradecano*. En él se estudiaron complejos de todos los metales de la primera serie de transición a excepción del metal escandio del que no se encontraron complejos.

La abundancia fue:

- 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.

Se estudiaron macrociclos

- 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.

Para llevar a cabo el estudio de la planaridad se utilizaron como base las 20 conformaciones encontradas en otro Proyecto anterior para el macrociclo sin complejar.

Se hizo especial hincapié en 3 aspectos:

- distancias N-N y metal-N para los diferentes macrociclos
- distancias metal-plano de los 4 átomos de nitrógeno del macrociclo
- planaridad: conformaciones más abundantes entre las 20 seleccionadas.

Las principales conclusiones fueron:

- no es posible establecer qué metal tiene mayores distancias para los distintos grados de coordinación aunque se atisban ciertas tendencias
- en los compuestos pentacoordinados el valor de σ tiene correlación con el valor de la distancia d_5 : mayor valor de σ , 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° presentan un valor de d_5 menor que los que tienen ángulos próximos a 180°
- los valores de las distancias medidas, con pequeñas excepciones, son:
hexa- > penta- > tetra-
- cuando la distancia metal-plano de N es 0.000 \AA , es decir, el metal está en el mismo plano que los 4 átomos de nitrógeno del macrociclo, éste presenta siempre un centro de inversión
- casi todos los complejos hexacoordinados son del tipo **conformación 1** cuando el ángulo de mordedura es próximo a 180° . Para ángulos próximos a 90° la más abundante es del tipo **conformación 6**
- casi todos los complejos con sustituyentes en los átomos de carbono son del tipo **conformación 6**
- todos los complejos de cicloheptatrieno adosado presentan una de las conformaciones previstas teóricamente
- la distribución de conformaciones es muy diferente para el macrociclo complejado respecto al mismo sin complejar.

La conclusión global es que los aspectos químicos tienen poca influencia en los valores de los parámetros que se han medido ya que no se observan grandes cambios cuando cambian los ligandos unidos al átomo metálico, ni cuando cambian los aniones del complejo, ni si se trata o no de estructuras en cadena, ni si hay o no solvato...

I.5.- **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.
8. Comparar los resultados obtenidos con los de los complejos de la primera serie de transición ya estudiados.

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 272.066 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 585.235 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:

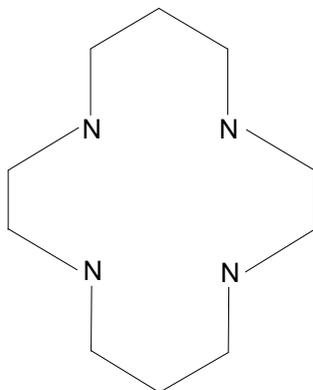
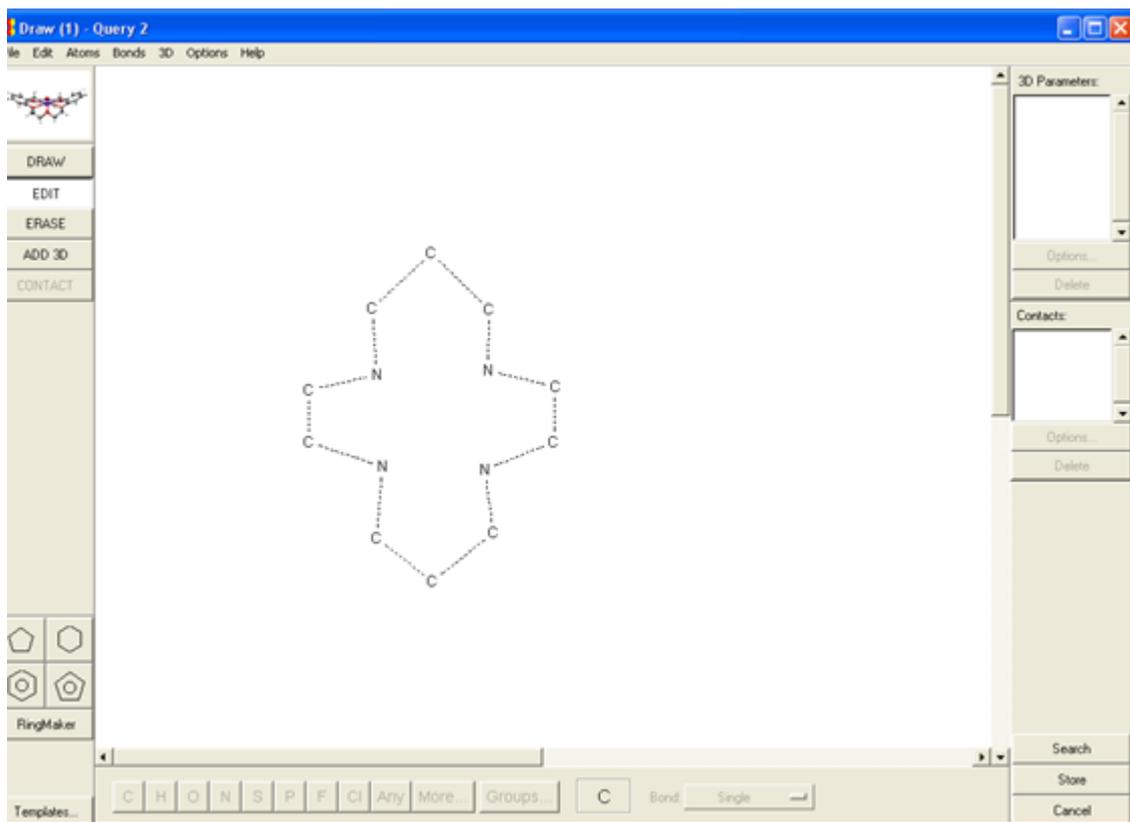


Figura 1

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:

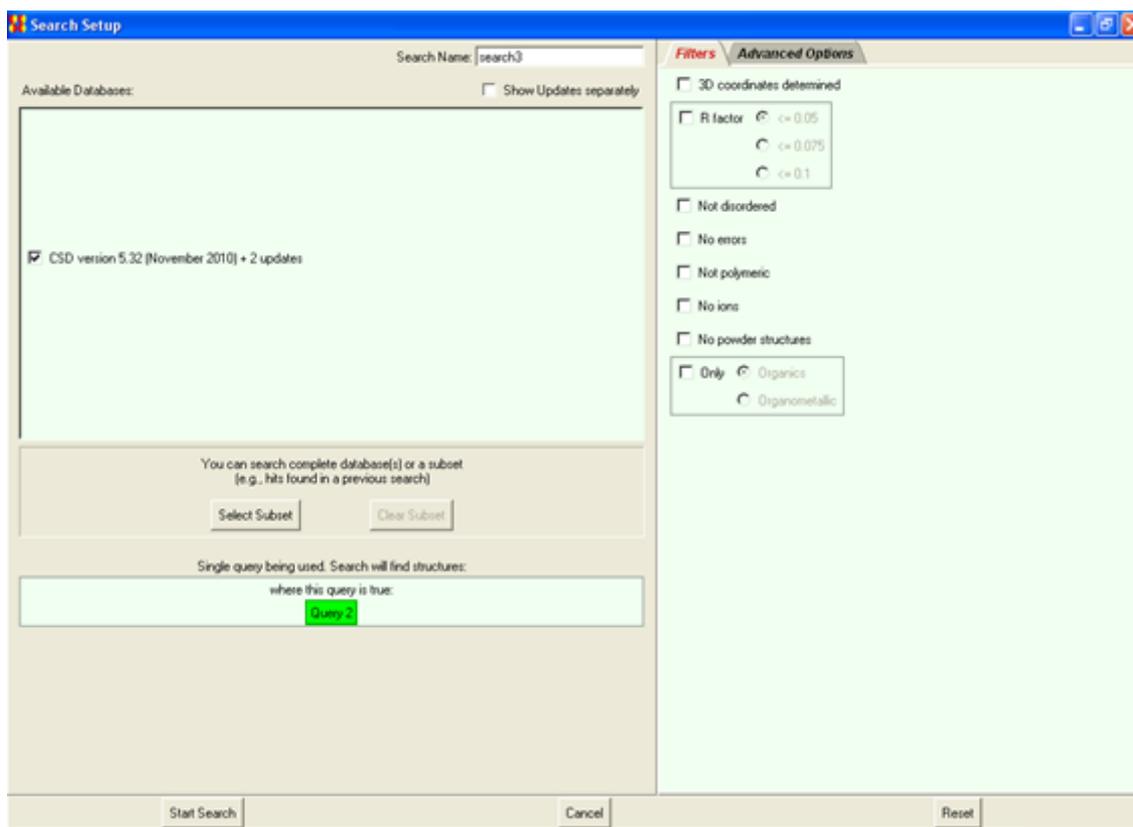


Figura 3

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:

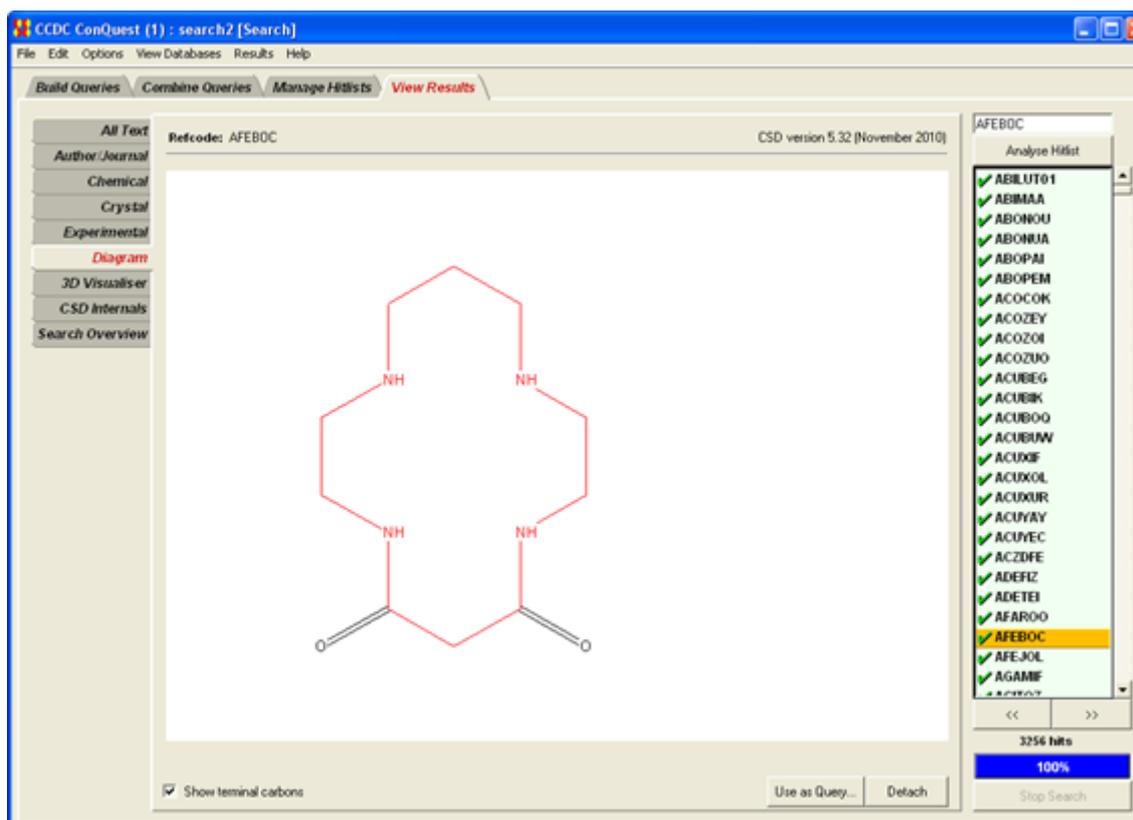


Figura 4

En el lado derecho de la pantalla aparecen los datos (*refcode*) como una vista secuencial ordenada alfabéticamente, recogándose 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:

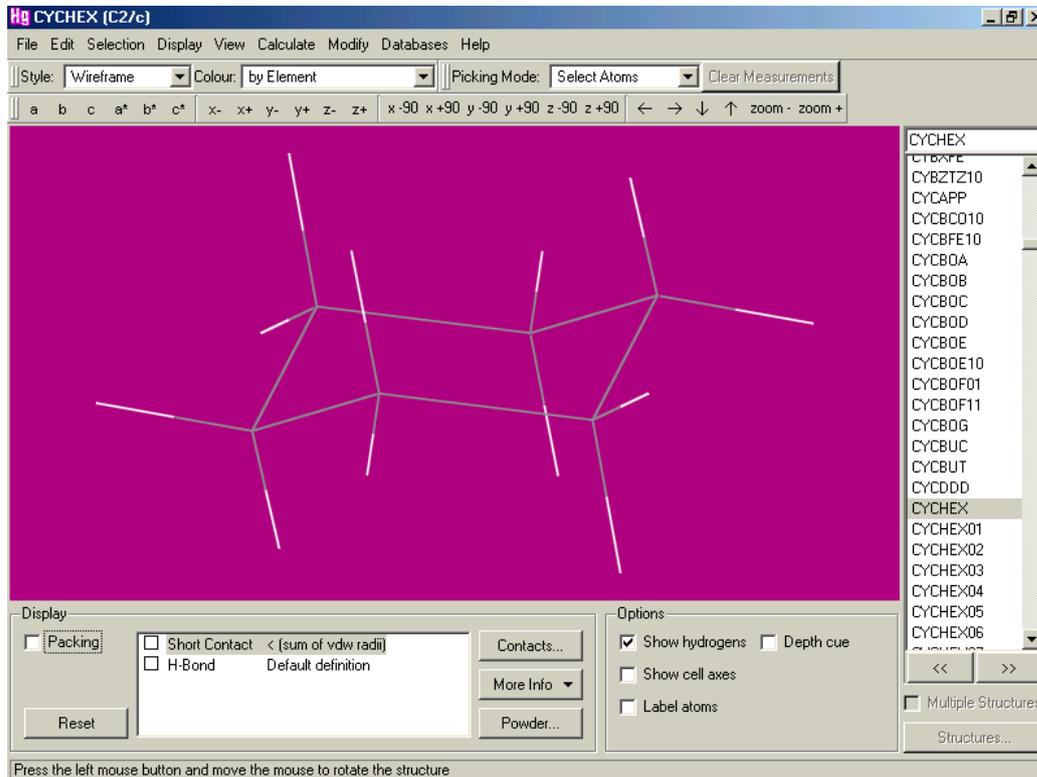
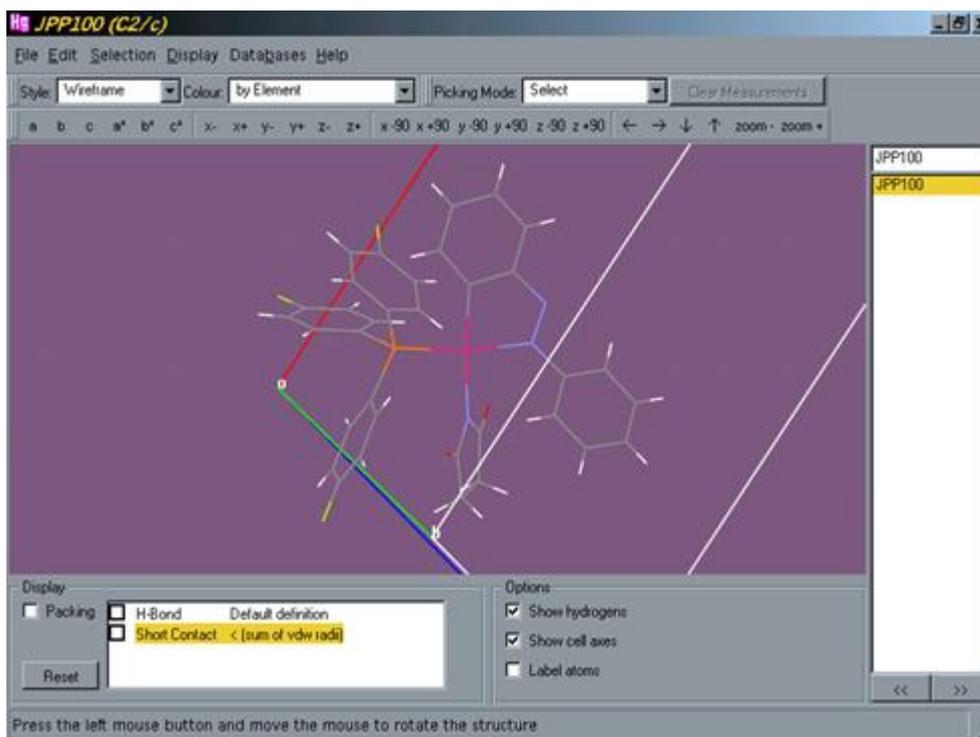


Figura 5

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.

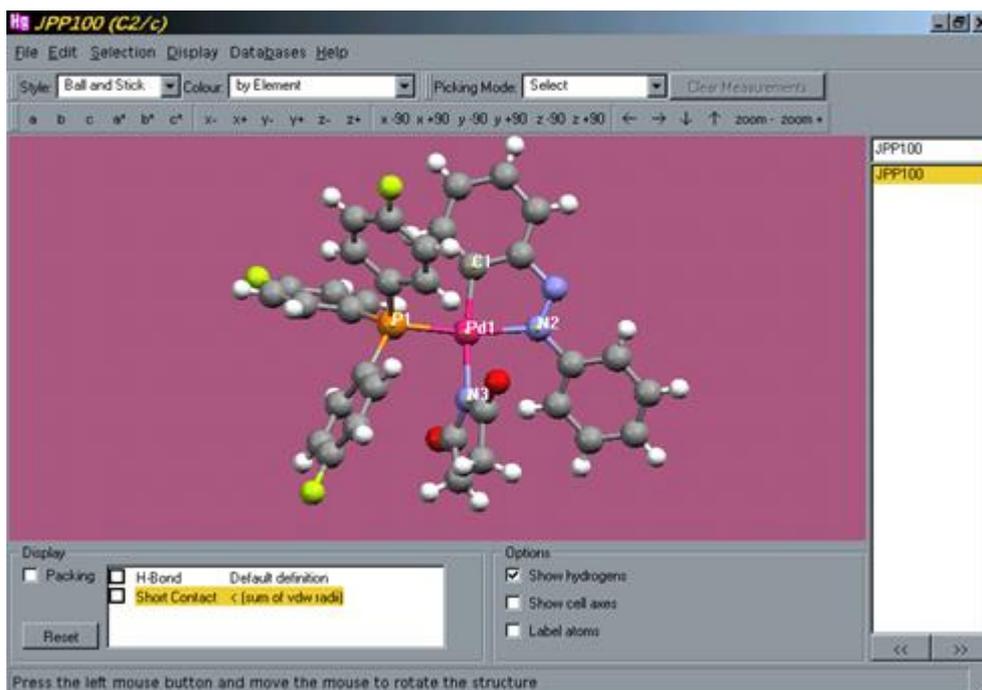


Figura 7

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

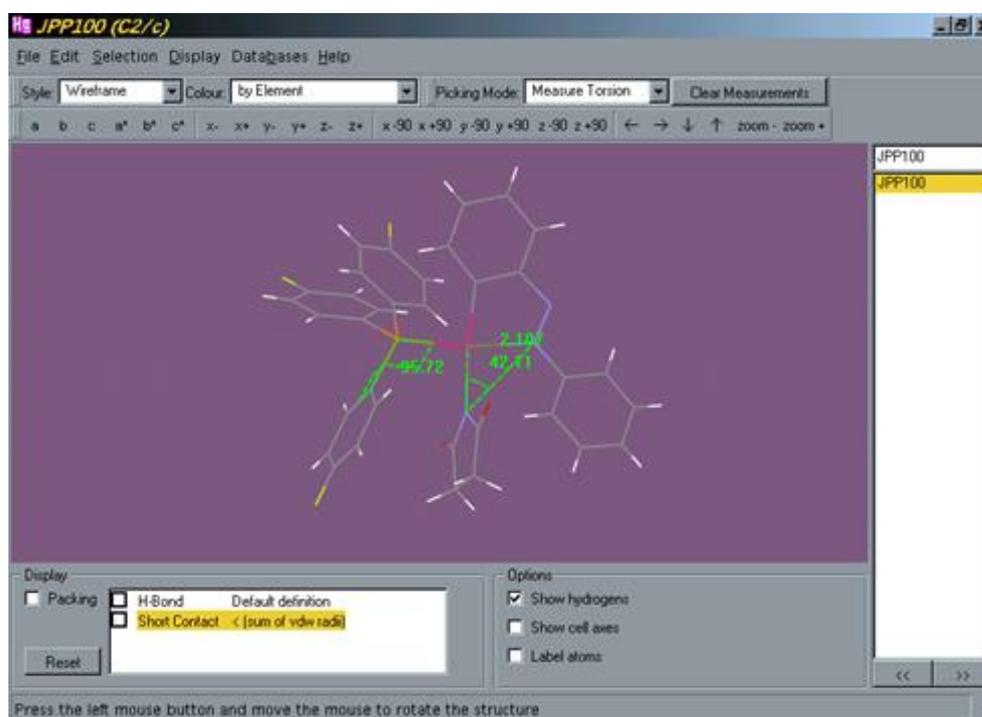


Figura 8

- 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.

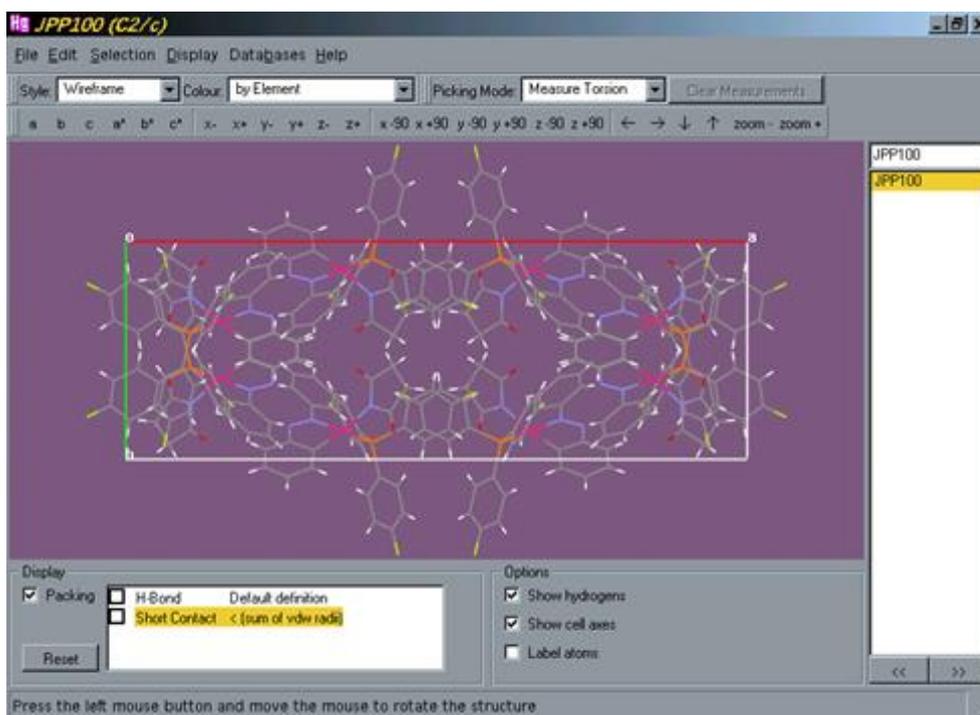


Figura 9

- 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 τ 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 τ 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 δ 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 $\epsilon = (\epsilon_1, \epsilon_2, \epsilon_3, \epsilon_4, \epsilon_5, \epsilon_6)$ como

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

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 σ_c^2 puede depender de la conformación C.

Como conclusión, de la relación entre $\boldsymbol{\tau}$, $\boldsymbol{\mu}(C, \nu, \delta)$ y ε , 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 σ_c , la desviación estándar de las perturbaciones ε . 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 σ_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° y 20° , lo cual parece un rango razonable de valores.

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

A continuación, como ejemplo, aplicamos el Método de Clasificación al compuesto de *refcode* GEWGEU del cual se obtiene para $\sigma = 10^\circ$ los siguientes valores de probabilidad: *screw boat* 0.9758, *half chair* 0.0193 y *envelope* 0.0049. Al aumentar el valor de σ variarán esos valores e incluso aparecerán nuevas conformaciones con probabilidad no nula.

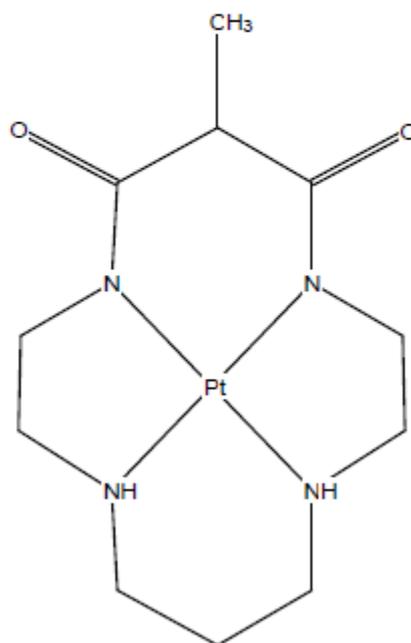
El otro método queda fuera de nuestro alcance ya que su uso requiere un excesivo tiempo de cálculo.

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* **GEWGUE**:

GEWGUE

Reference:	E. Kimura, S. Korenari, M. Shionoya, M. Shiro (1988) <i>Chem. Commun.</i> , 1166				
Formula:	C ₁₁ H ₂₀ N ₄ O ₂ Pt ₁ .5(H ₂ O ₁)				
Compound Name:	(6-Methyl-5,7-dioxo-1,4,8,11-tetra-azacyclotetradecane-N,N',N'',N''')- platinum(ii) pentahydrate				
Synonym:	(6-Methyldioxocyclam)-platinum(ii) pentahydrate				
Space Group:	Cc	Cell:	a 19.873(3)	b 5.906(1)	c 17.717(4)
Space Group No.:	9	(Å,°)	α 90.00	β 117.30(1)	γ 90.00
R-Factor (%):	4.30	Temperature(K):	295	Density(g/cm³):	1.889



H₂O

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

Los datos estructurales consisten en:

- *Refcode*
- Fórmula empírica
- Nombre del compuesto
- Sistema cristalino

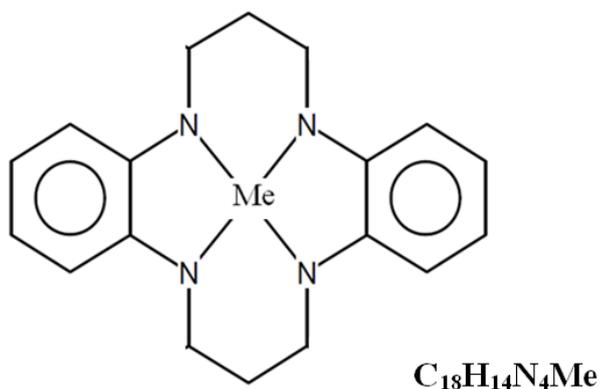
- Parámetros de celda
- *R*-factor (%)
- Temperatura
- Densidad.

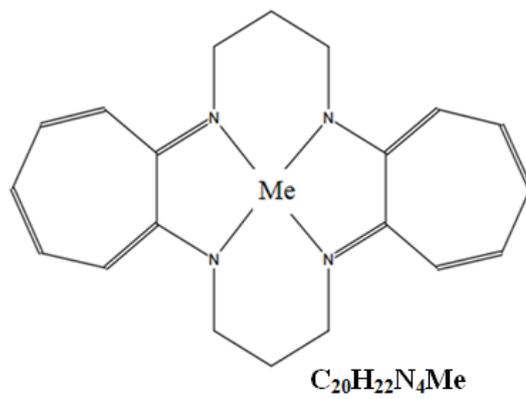
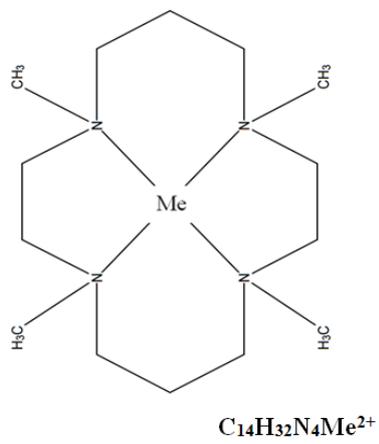
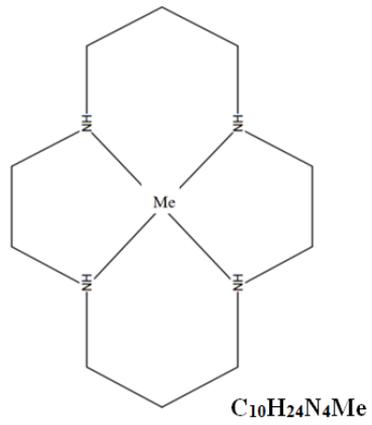
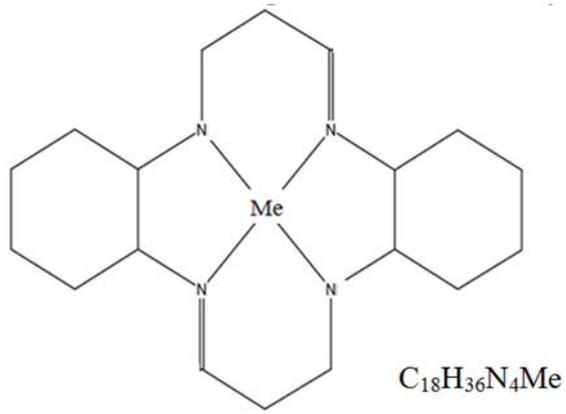
II.2.1.- ESTUDIO DE LA BÚSQUEDA

La búsqueda del macrociclo 1,4,8,11-tetraazacicloctetradecano complejoado con los metales de la segunda y tercera serie de transición ha dado los siguientes resultados:

- 3 compuestos de itrio
- 63 compuestos de zirconio
- 1 compuesto de niobio
- 13 compuestos de molibdeno
- 3 compuestos de tecnecio
- 34 compuestos de rutenio
- 26 compuestos de rodio
- 33 compuestos de paladio
- 16 compuestos de plata
- 24 compuestos de cadmio
- 1 compuesto de lantano
- 11 compuestos de hafnio
- 0 compuestos de tantalio
- 2 compuestos de wolframio
- 10 compuestos de renio
- 2 compuestos de osmio
- 1 compuesto de iridio
- 17 compuestos de platino
- 18 compuestos de oro
- 6 compuestos de mercurio

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.

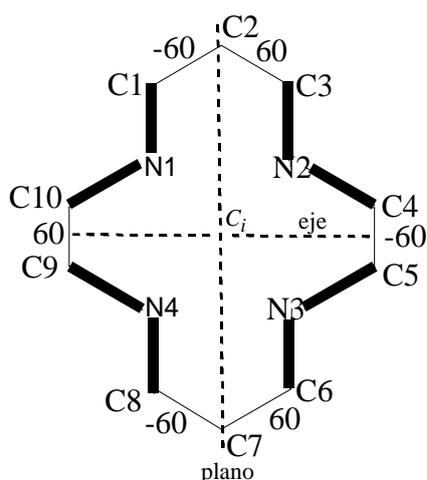
CAPÍTULO III

III.- ESTUDIO DEL MACROCICLO 1,4,8,11-TETRAAZACICLOTETRADECANO SIN COMPLEJAR.

III.1.- Estructuras teóricas.

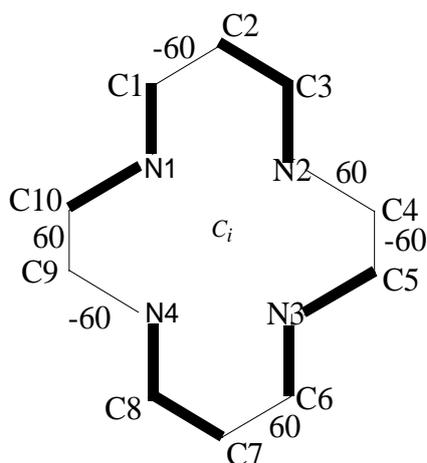
Dada su hipotética flexibilidad, el macrociclo 1,4,8,11-tetraazaciclotetradecano puede adoptar, en principio, diferentes conformaciones :

- 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:



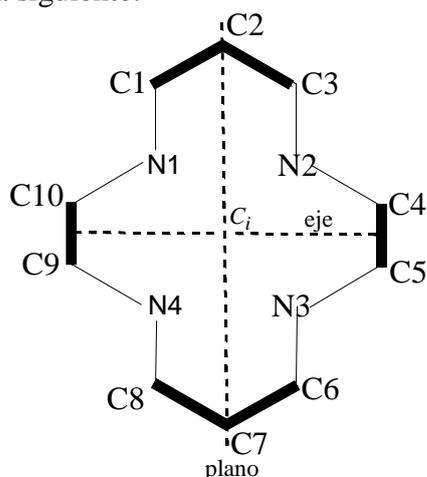
Los elementos de simetría para esta conformación del macrociclo son un centro de inversión, un eje y un plano.

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

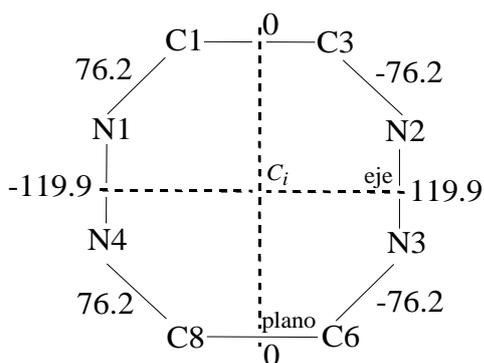


Esta conformación solo presenta un centro de inversión.

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

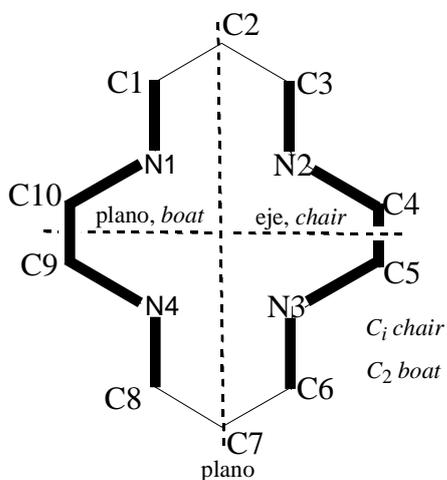


En ella hay un anillo de ocho miembros, formado por enlaces ficticios entre átomos del macrociclo (con ángulos de torsión impropios), correspondiente a una conformación que podría ser la *chair* del ciclooctano (0, -76.2, 119.9, -76.2, 0, 76.2, -119.9, 76.2):

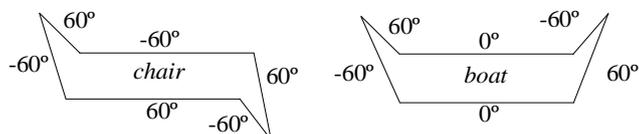


Al igual que la primera presenta un centro de inversión, un eje y un plano.

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

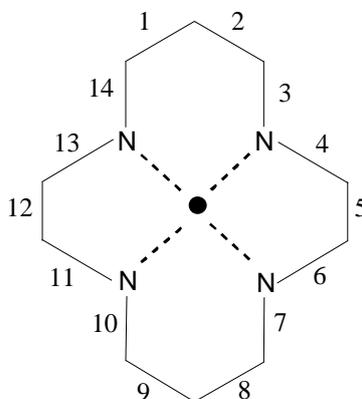


Los átomos de carbono C1, C2, C3 y C6, C7, C8, situados a ambos lados de la planaridad del macrociclo, forman un anillo de 6 miembros con ángulos de torsión impropios, pudiendo dar lugar a la conformación *chair* (60° , -60° , 60° , -60° , 60° , -60°) o a la *boat* (60° , -60° , 0° , 60° , -60° , 0°).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

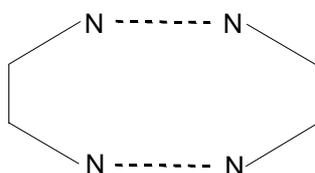


Aquí surge un problema: como el centroide es el lugar geométrico de los cuatro átomos de nitrógeno, su medida puede ser engañosa a la hora de medir la planaridad ya que en el caso de que los átomos no formen un plano su valor puede ser compensado por las posiciones de los átomos que están por encima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

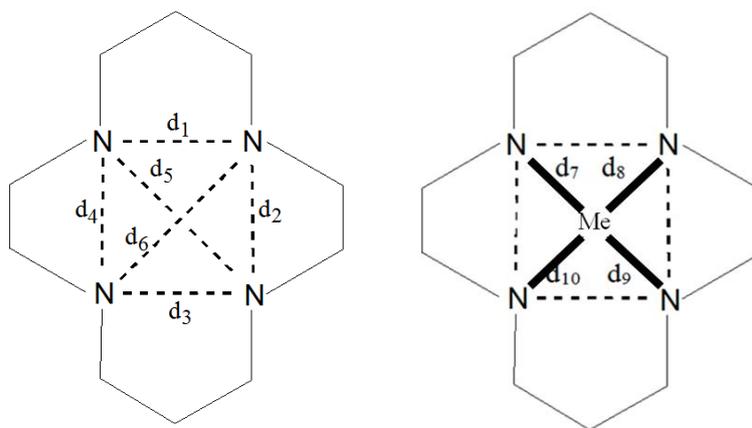
Una forma sencilla de solventar esta situación para calcular la planaridad es medir la distancia de cada átomo respecto al plano formado por los otros tres. Cuando los valores sean bajos estaremos cerca de la planaridad la cual sólo se da cuando todos los valores de esas distancias son cero.

Esta situación no ocurre en el caso del metal cuya posición en el macrociclo complejo 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:

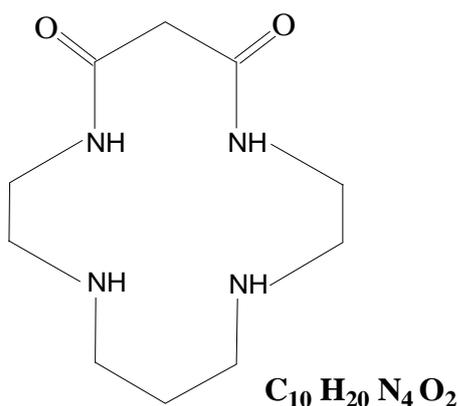


En los macrociclos complejados en los que los cuatro átomos de nitrógeno forman un plano la distancia metal-plano nos dará una información química muy importante. Además, en ese caso, es posible hallar el área del romboide formado que se calcula multiplicando las diagonales.

III.2.- Estructuras experimentales.

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:



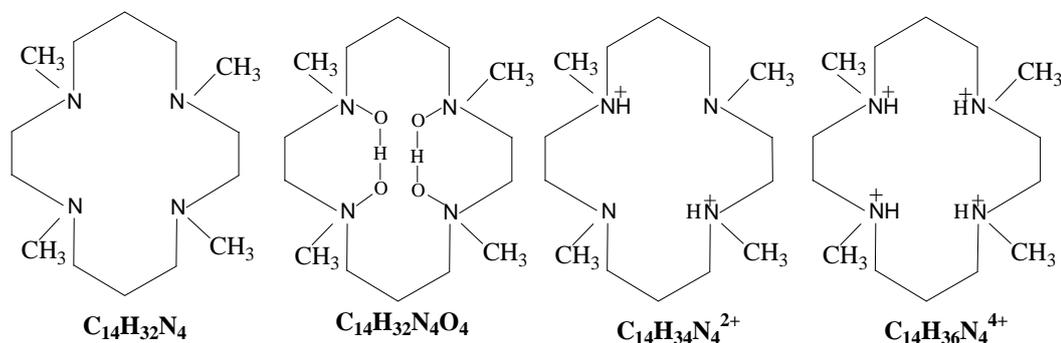
Así en el macrociclo 1,4,8,11-tetraaza-5,7-ciclotetradecano se midieron:

- 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*.

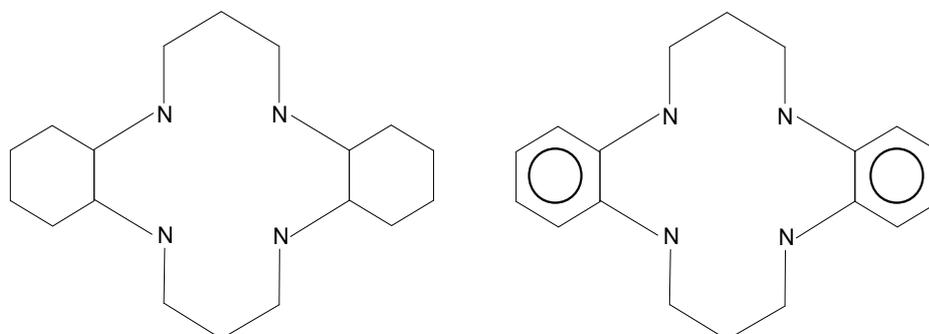
El estudio conjunto permitió establecer que la medida de la planaridad (ángulos de torsión próximos a 0° y 180°) era una buena y sencilla herramienta para conseguir los objetivos buscados.

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

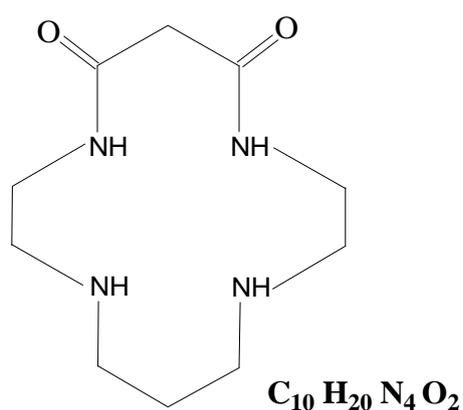
- Macrociclo $C_{10}H_{24}N_4$ y sus cationes $C_{10}H_{26}N_4^{2+}$ y $C_{10}H_{28}^{4+}$.
- Macrociclo con sustituyentes en átomos de nitrógeno:



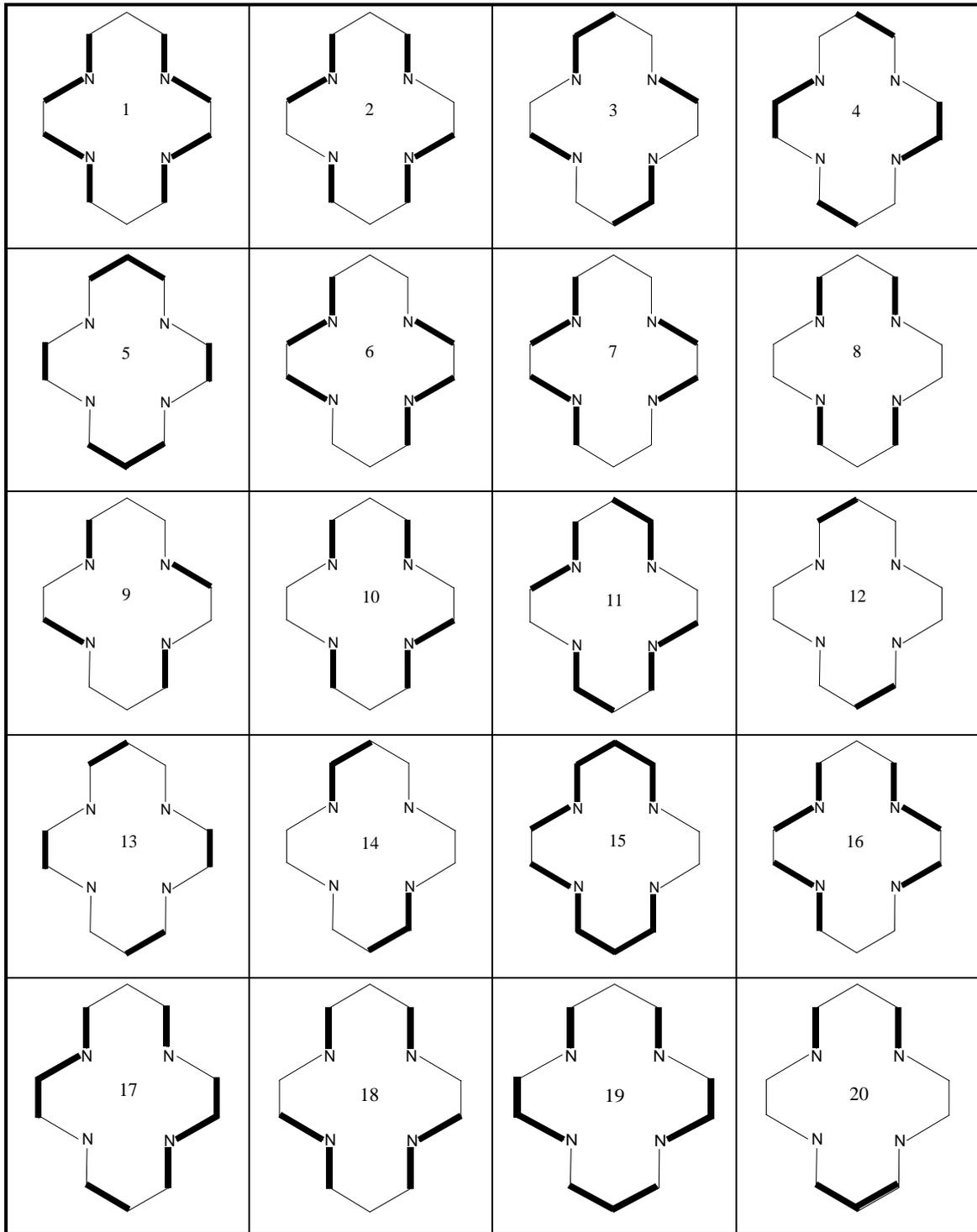
- Macrociclo con ciclohexano o con benceno adosado



- Macrociclo estudiado en el tutorial



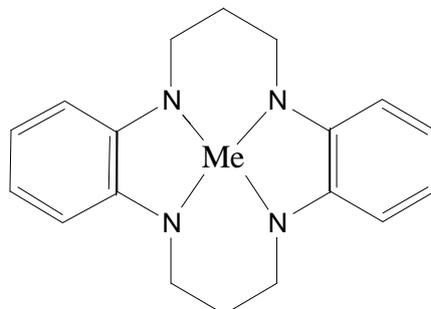
De esta forma, utilizando la herramienta de la planaridad se encontraron 20 conformaciones diferentes para cada macrociclo. Algunas de ellas coincidían con las predichas teóricamente.



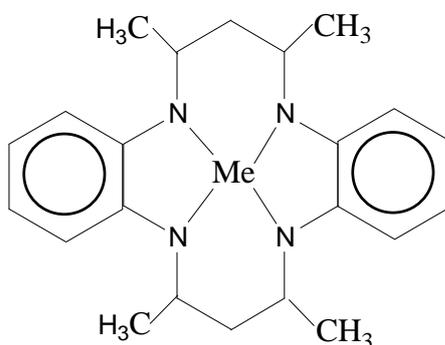
CAPÍTULO IV

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

El esquema más sencillo del complejo formado es:



Los compuestos encontrados llevan, al menos, metilo en los átomos C1, C3, C6 y C8 por lo que su fórmula general es $C_{22}H_{22}N_4Me$, donde Me es cualquiera de los metales objeto de estudio. Hay complejos con sustituyentes en los átomos de nitrógeno y, además, compuestos penta-, hexa-, octo- y nonacoordinados, lo que da lugar a fórmulas mucho más complicadas. Por tanto, el esquema es:



El número total de compuestos es:

Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd
1	13	1	3	0	8	8	1	0	0
La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg
0	0	0	0	1	0	0	2	0	0

Su distribución según el grado de coordinación es:

	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd
Tetra-								1		
Penta-		1		3		3	7			
Hexa-		8	1			5	1			
Octo-	1	3								
Nona-		1								

	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg
Tetra-								1		
Penta-					1					
Hexa-								1		

IV.1.1.- Estudio de los complejos tetracoordinados

Solo hay dos compuestos, uno de cada serie de transición, ambos del grupo 10:

	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd
Tetra-								1		
	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg
Tetra-								1		

Ambos, al ser tetracoordinados y no llevar sustituyentes adicionales, responden a la fórmula $C_{22}H_{22}N_4Me$ ($Me = Pd, Pt$). El complejo de platino tiene centro de inversión por lo que la distancia entre el plano formado por los cuatro átomos de nitrógeno y el átomo de paladio es 0.000 Å. Para el otro complejo la distancia, próxima a cero, es 0.046 Å.

En la tabla siguiente se recogen los *refcode* y las distancias N-N y N-Me para estos dos compuestos así como los valores medios encontrados para los 40 complejos tetracoordinados de níquel ya estudiados en un anterior TFE:

<i>Refcode</i>	Distancias (Å)									
	d_1	d_2	d_3	d_4	d_5	d_6	d_7	d_8	d_9	d_{10}
Níquel (40)	2.739	2.533	2.735	2.524	3.717	3.733	1.865	1.869	1.866	1.866
TAZAPD (Pd) (1)	2.989	2.646	2.989	2.646	3.986	3.998	1.999	1.993	1.999	1.993
NUPWOK01 (Pt) (1)	2.985	2.606	2.976	2.609	3.958	3.962	1.984	1.985	1.979	1.975

Aunque el número de compuestos de paladio y platino es ínfimo se observa claramente que todas las distancias de los compuestos de níquel son menores.

IV.1.2.- Estudio de los compuestos pentacoordinados

En estos compuestos tendremos en cuenta el parámetro σ definido por Reedijk en 1984 (*J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1349), muy útil para el estudio de la pseudorrotación de Berry. En la tabla siguiente se recogen los compuestos de los diferentes metales para las dos series de transición:

	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd
Penta-		1		3		3	7			
	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg
Penta-					1					

Las distancias N-N, fórmula y valor del parámetro σ para todos los complejos pentacoordinados de los diferentes metales se recogen en la tabla siguiente:

Refcode	Distancias (Å)						Fórmula	σ
	d_1	d_2	d_3	d_4	d_5	d_6		
YUVLUW	3.032	2.487	3.032	2.487	3.778	4.012	C₄₀H₄₄N₄OZr	0.298
FILRAT	2.950	2.662	2.938	2.639	3.952	3.970	C₄₄H₄₄N₈Mo⁺ PF₆⁻	0.020
GELJUC	2.791	2.577	2.810	2.563	3.787	3.814	C₂₂H₂₂N₄OMo⁺ C₈N₅⁻	0.021
JEZWIU	3.033	2.648	3.030	2.672	4.031	4.035	C₄₄H₄₄N₈Mo₂	0.008
LIZFEF	2.978	2.611	2.994	2.605	3.946	3.983	C₄₄H₄₄N₈Ru	0.032
LIZFIJ	2.941	2.593	2.962	2.600	3.906	3.956	C₄₄H₄₄N₈Ru₂⁺ C₂₄H₂₀B⁻	0.042
NEXDUP	3.036	2.619	3.032	2.617	3.963	4.040	C₃₅H₃₂N₄Ru	0.141
BIRVOP	2.992	2.602	2.987	2.608	3.965	3.965	C₄₄H₄₄N₈Rh₂	0.012
BOGNUI	2.985	2.612	3.003	2.623	3.967	3.987	C₂₄H₂₇N₄Rh	0.016
BOGPAQ	3.000	2.619	2.996	2.620	3.972	3.990	C₂₃H₂₃N₄ORh	0.020
QOXTEE	2.998	2.619	2.993	2.616	3.964	3.991	C₂₇H₂₂N₄O₅MnRh	0.058
QOXTII	2.982	2.615	3.023	2.615	3.962	3.998	C₂₉H₂₇N₄O₂FeRh	0.066
QOXYOT	3.028	2.600	2.984	2.629	3.978	3.989	C₂₄H₂₆N₄Rh	0.019
WALPAA	2.994	2.596	2.971	2.604	3.956	3.958	C₄₄H₄₄N₈Rh₂	0.012
MELJES	2.866	2.544	2.866	2.544	3.817	3.846	C₂₂H₂₂N₄ORe⁺ PF₆⁻	0.028

Todos los complejos son asimétricos a excepción del de zirconio, YUVLUW, que tiene centro de inversión, y el de renio, MELJES, que tiene un eje C_2 .

En general, los valores de σ son bajos, próximos a cero, lo que está en consonancia con la igualdad de las distancias d_5 y d_6 .

En la tabla siguiente se recogen los valores promedio para los diferentes metales de las dos series de transición:

Numero	Metal	Distancias (Å)					
		d_1	d_2	d_3	d_4	d_5	d_6
1	Zirconio	3.032	2.487	3.032	2.487	3.778	4.012
3	Molibdeno	2.925	2.629	2.926	2.625	3.923	3.940
3	Rutenio	2.985	2.608	2.996	2.607	3.938	3.993
7	Rodio	2.997	2.609	2.994	2.616	3.966	3.970
valor medio 2ª serie		2.985	2.583	2.987	2.584	3.901	3.979
1	Renio	2.866	2.544	2.866	2.544	3.817	3.846

El número de datos es tan bajo que no permite extraer conclusiones claras. No obstante, para los casos con más de un dato (molibdeno, rutenio y rodio) podemos decir que los resultados son muy parecidos.

El compuesto de renio (3ª serie) tiene las distancias más bajas que los de la 2ª serie.

Las 4 distancias metal-N, la metal-átomo de ligando (metal-metal, en su caso) y la metal-plano formado por los átomos de N, para los diferentes complejos pentacoordinados se recogen en la tabla siguiente:

Refcode	Distancias (Å)				
	d_7	d_8	d_9	d_{10}	Metal-plano N
YUVLW	2.152	2.130	2.152	2.130	0.000
FILRAT	2.061	2.057	2.057	2.068	0.570
GELJUC	2.037	2.041	2.033	2.042	0.737
JEZWIU	2.097	2.095	2.084	2.096	0.560
LIZFEF	2.002	2.019	2.011	2.019	0.349
LIZFIJ	2.003	2.023	2.006	2.018	0.432
NEXDUP	2.028	2.044	2.023	2.034	0.347
BIRVOP	1.995	1.994	1.996	1.994	0.220
BOGNUI	1.985	1.994	1.987	1.996	0.091
BOGPAQ	1.991	1.996	1.990	2.000	0.123

QOXTEE	1.996	2.003	1.998	2.005	0.217
QOXTII	1.991	2.003	1.994	2.005	0.179
QOXYOT	2.001	2.006	1.978	1.983	0.035
WALPAA	1.997	1.991	1.982	1.993	0.221
MELJES	2.025	2.030	2.025	2.030	0.663

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

Número	Metal	Distancias (Å)				
		d_7	d_8	d_9	d_{10}	Metal-plano N
1	Zirconio	2.152	2.130	2.152	2.130	0.000
3	Molibdeno	2.065	2.064	2.058	2.069	0.622
3	Rutenio	2.011	2.029	2.013	2.024	0.376
7	Rodio	1.994	1.998	1.989	1.997	0.155
valor medio 2ª serie		2.055	2.055	2.053	2.055	-
1	Renio	2.025	2.030	2.025	2.030	0.663

El número de datos es tan bajo que no permite extraer conclusiones claras. No obstante, para los casos con más de un dato (molibdeno, rutenio y rodio), al contrario que para las distancias N-N, los resultados son algo diferentes para las distancias metal-N y muy diferentes para la metal-plano de N. En todas las distancias el orden es:

molibdeno > rutenio > rodio

El compuesto de renio (3ª serie) tiene las distancias más bajas que los de la 2ª serie.

Al introducir los valores medios de las distancias N-N y Me-N de algunos complejos de la primera serie de transición, ya estudiados, nos encontramos con los resultados expuestos en las tablas siguientes:

Grupo 4	Grupo 6	Grupo 7	Grupo 8	Grupo 9
Titanio	Cromo	Manganeso	Hierro	Cobalto
Zirconio	Molibdeno		Rutenio	Rodio
		Renio		

		Distancias (Å)										Metal-plano
		d_1	d_2	d_3	d_4	d_5	d_6	d_7	d_8	d_9	d_{10}	
Grupo 4	Titanio (9)	2.780	2.607	2.777	2.608	3.800	3.822	2.047	2.055	2.063	2.065	0.775
	Zirconio (1)	3.032	2.487	3.032	2.487	3.778	4.012	2.152	2.130	2.152	2.130	0.000
Grupo 6	Cromo (5)	2.857	2.608	2.862	2.601	3.856	3.880	1.982	1.994	1.989	1.987	0.464
	Molibdeno (3)	2.925	2.629	2.926	2.625	3.923	3.940	2.065	2.064	2.058	2.069	0.622
Grupo 7	Manganeso (6)	2.838	2.580	2.834	2.586	3.831	3.841	2.002	2.010	2.007	2.017	0.532
	Renio (1)	2.866	2.544	2.866	2.544	3.817	3.846	2.025	2.030	2.025	2.030	0.376
Grupo 8	Hierro (14)	2.827	2.589	2.829	2.577	3.820	3.840	1.976	1.990	1.986	1.984	0.505
	Rutenio (3)	2.985	2.608	3.996	2.607	3.938	3.993	2.011	2.029	2.013	2.024	0.376
Grupo 9	Cobalto (3)	2.801	2.539	2.802	2.547	3.732	3.771	1.877	1.903	1.881	1.894	0.222
	Rodio (7)	2.997	2.609	2.994	2.616	3.966	3.970	1.994	1.998	1.989	1.997	0.155

En general, las distancias aumentan al bajar en el grupo correspondiente. Así ocurre siempre para d_1/d_3 , d_6 , d_7 , d_8 , d_9 y d_{10} . Para las distancias d_2/d_4 y d_5 hay disminuciones en los grupos 4 y 7. Con las distancias metal-plano ocurre lo contrario excepto en el grupo 6, cromo-molibdeno.

IV.1.3.- Estudio de los compuestos hexacoordinados

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

	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd
Hexa-		8	1			5	1			
	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg
Hexa-								1		

En la tabla siguiente se recogen las distancias N-N y la fórmula para todos los complejos hexacoordinados de los diferentes metales:

Refcode	Distancias (Å)						Fórmula
	d_1	d_2	d_3	d_4	d_5	d_6	
TODCUK	2.823	2.609	2.818	2.648	3.804	3.905	C₃₉H₄₈N₆OZr
FERNIZ	2.891	2.563	2.891	2.600	3.876	3.876	C₃₆H₃₆N₄Zr
FERNOF	2.890	2.525	2.755	2.502	3.775	3.782	C₂₈H₃₆N₄OZr
HIXWAM	2.711	2.606	2.736	2.603	3.753	3.782	C₂₆H₃₀N₄Cl₂Zr
PAKDOU	2.750	2.586	2.736	2.577	3.763	3.770	C₂₂H₂₂N₄Cl₂Zr
PUQTEA	2.753	2.634	2.696	2.614	3.760	3.804	C₅₂H₆₂N₈O₂Zr₂
TUFMAI	2.852	2.570	2.852	2.575	3.841	3.841	C₃₈H₆₀N₈Zr₂
TUFMEM	2.835	2.613	2.835	2.613	3.816	3.887	C₅₄H₆₀N₈Zr₂
GEGFED	2.788	2.558	2.767	2.568	3.775	3.784	C₂₂H₂₂N₄Cl₂Nb
CAHVIQ	3.085	2.644	3.093	2.644	4.072	4.072	C₃₂H₄₀N₆Ru
JEZBEV	3.086	2.637	3.086	2.637	4.054	4.064	C₄₈H₄₈N₄P₂Ru
LIZFOP	3.058	2.620	3.080	2.612	4.019	4.045	C₂₈H₃₄N₄ORu
NEXFAX	3.057	2.602	3.063	2.604	3.999	4.036	C₃₂H₃₀N₄O₃Ru
ZOKDOS	3.096	2.626	3.096	2.626	4.053	4.066	C₆₂H₆₀N₄P₂Ru
QOXTAA	2.982	2.605	3.019	2.603	3.970	3.975	C₂₆H₂₂N₄CoRh
NUPWUQ	3.015	2.633	3.015	2.633	4.000	4.006	C₂₂H₂₂N₄Cl₂Pt

Todos los complejos son asimétricos a excepción de

- FERNIZ que tiene un plano entre los átomos de carbono C4-C5 y C9-C10.
- TUFMEM y NUPWUQ, eje C₂
- ZOKDOS, C_i.

El ángulo de mordedura de los dos ligandos extra presenta dos conjuntos de valores muy diferentes:

- próximos a 90°: TODCUK, FERNIZ, FERNOR, HIXWAM, PAKDOU, PUQTEA, TUFMAI, TUFMEM, GEGFED y QOXTAA.

- próximos a 180°: CAHVIQ, JEZBEV, LIZFOP, NEXFAX, ZOKDOS y NUPWUQ.

En la tabla siguiente se recogen los valores promedio para los diferentes metales:

Numero	Metal	Distancias (Å)					
		d_1	d_2	d_3	d_4	d_5	d_6
8	Zirconio	2.813	2.588	2.790	2.592	3.799	3.831
1	Niobio	2.788	2.558	2.767	2.568	3.775	3.784
5	Rutenio	3.076	2.626	3.084	2.625	4.039	4.057
1	Rodio	2.982	2.605	3.019	2.603	3.970	3.975
valor medio 2° serie		2.915	2.594	2.915	2.597	3.896	3.912
1	Platino	3.015	2.633	3.015	2.633	4.000	4.006

El número de datos es tan bajo que no permite extraer conclusiones claras.

Las 4 distancias metal-N, las 2 metal-átomo de ligando y la metal-plano formado por los átomos de N, para los diferentes complejos hexacoordinados se recogen en la tabla siguiente:

Refcode	Distancias (Å)				
	d_7	d_8	d_9	d_{10}	Metal-plano N
TODCUK	2.168	2.252	2.173	2.224	1.070
FERNIZ	2.195	2.184	2.184	2.195	1.019
FERNOF	2.137	2.130	2.194	2.188	1.048
HIXWAM	2.163	2.164	2.169	2.154	1.061
PAKDOU	2.164	2.180	2.158	2.163	1.071
PUQTEA	2.123	2.199	2.142	2.160	1.035
TUFMAI	2.247	2.251	2.251	2.247	1.170
TUFMEM	2.168	2.260	2.168	2.260	1.091
GEGFED	2.121	2.127	2.126	2.124	0.970
CAHVIQ	2.032	2.038	2.039	2.035	0.027
JEZBEV	2.027	2.032	2.027	2.032	0.000
LIZFOP	2.021	2.025	2.025	2.038	0.211
NEXFAX	2.011	2.027	2.006	2.024	0.186
ZOKDOS	2.026	2.033	2.026	2.033	0.000
QOXTAA	1.993	1.997	1.995	2.000	0.198
NUPWUQ	2.003	2.000	2.003	2.000	0.024

Pese al bajo número de datos se observan ciertas peculiaridades:

- Las distancias de los complejos de zirconio, todas muy similares, son las mayores.
- Las distancias de los complejos de rutenio, todas muy similares, son intermedias.
- Las distancias Zr-plano de todos los complejos de zirconio y la Nb-plano son muy elevadas. Las del resto son bajas o muy bajas, próximas a cero.

En la siguiente tabla-resumen se constatan claramente las conclusiones anteriores:

Metal	Distancias (Å)				
	d_7	d_8	d_9	d_{10}	Metal-plano N
Zirconio (8)	2.171	2.203	2.180	2.199	1.071
Niobio (1)	2.121	2.127	2.126	2.124	0.970
Rutenio (5)	2.023	2.031	2.025	2.032	0.085
Rodio (1)	1.993	1.997	1.995	2.000	0.198
valor medio 2ª serie	2.077	2.090	2.082	2.089	-
Platino (1)	2.003	2.000	2.003	2.000	0.024

Los valores medios de las distancias Me-N de la segunda serie son mayores que los del platino.

Al introducir los valores medios de las distancias N-N y Me-N de algunos complejos de la primera serie de transición, ya estudiados, nos encontramos con los resultados expuestos en las tablas siguientes:

Grupo 4	Grupo 8	Grupo 9	Grupo 10
Titanio	Hierro	Cobalto	Níquel
Zirconio	Rutenio	Rodio	
			Platino

		Distancias (Å)										Metal-plano
		d_1	d_2	d_3	d_4	d_5	d_6	d_7	d_8	d_9	d_{10}	
Grupo 4	Titanio (7)	2.667	2.544	2.674	2.543	3.676	3.701	2.027	2.041	2.035	2.040	0.862
	Zirconio (8)	2.813	2.588	2.790	2.592	3.799	3.831	2.171	2.203	2.180	2.199	1.071
Grupo 8	Hierro (4)	2.868	2.592	2.870	2.585	3.860	3.868	1.926	1.939	1.937	1.931	0.056
	Rutenio (5)	3.076	2.626	3.084	2.625	4.039	4.057	2.023	2.031	2.025	2.032	0.085
Grupo 9	Cobalto (3)	2.796	2.521	2.798	2.537	3.747	3.798	1.869	1.899	1.876	1.900	0.037
	Rodio (1)	2.982	2.605	3.019	2.603	3.970	3.975	1.993	1.997	1.995	2.000	0.198
Grupo 10	Níquel (3)	3.168	2.775	3.149	2.769	4.154	4.239	2.086	2.112	2.099	2.127	0.014
	Platino (1)	3.015	2.633	3.015	2.633	4.000	4.006	2.003	2.000	2.003	2.000	0.024

En todos los grupos, excepto el 10, todas las distancias aumentan al bajar. En número de datos de rodio y platino es muy bajo.

IV.1.4.- Estudio de los compuestos octocoordinados

El número de complejos octocoordinados para las dos series de transición es:

Octo-	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd
	1	3	-	-	-	-	-	-	-	-
Octo-	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg
	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

No hay compuestos de la tercera serie de transición.

En la tabla siguiente se recogen las distancias N-N y la fórmula para todos los complejos octocoordinados de los dos metales del segundo período:

Refcode	Distancias (Å)						Fórmula
	d_1	d_2	d_3	d_4	d_5	d_6	
MEBDEC-1	2.945	2.728	2.787	2.567	3.759	4.032	C₄₄H₄₅N₈Y
MEBDEC-2	2.846	2.493	2.843	2.662	3.836	3.939	
Valor medio (Y)	2.896	2.611	2.815	2.615	3.798	3.986	
PAKDUA	2.782	2.546	2.780	2.538	3.753	3.783	C₄₄H₄₄N₈Zr
PORLUD	2.910	2.620	2.871	2.646	3.905	3.915	C₂₆H₂₈N₄Zr
YUVMAD	2.917	2.590	2.891	2.603	3.800	3.958	C₄₆H₅₄N₆Zr
Valor medio (Zr)	2.870	2.585	2.847	2.596	3.819	3.885	

Pese al pequeño número de datos **los valores medios son parecidos para ambos metales.**

Los ocho ligandos unidos al metal se obtienen de tres maneras diferentes:

- el átomo de metal unido a dos macrociclos. Es el caso de los complejos de *refcode* MEBDEC (las dos moléculas son bastante diferentes) y PAKDUA.
- el átomo de metal unido a un macrociclo y a una molécula tetradentada. Es el caso del complejo de *refcode* PORLUD.
- el átomo de metal unido a un macrociclo y a cuatro ligandos más. Es el caso del complejo de *refcode* YUVMAD.

Las distancias Me-N y Me-plano son:

<i>Refcode</i>	Distancias (Å)				<i>Me-plano</i>
	d_7	d_8	d_9	d_{10}	
MEBDEC-1	2.429	2.656*	2.338	2.450	1.514
MEBDEC-2	2.433	2.361	2.359	2.459	1.446
Valor medio (Y)	2.431	2.509	2.349	2.455	1.480
PAKDUA	2.321	2.328	2.330	2.332	1.367
PORLUD	2.187	2.252	2.250	2.180	1.046
YUVMAD	2.361	2.286	2.345	2.284	1.265
Valor medio (Zr)	2.290	2.289	2.308	2.265	1.226

*distancia de no-enlace

Al contrario que para las distancias N-N, [todas las distancias metal-N y la metal-plano son mayores en el compuesto de ytrio.](#)

IV.1.5.- Estudio de los compuestos nonacoordinados

Solo hay un compuesto nonacoordinado, de *refcode* PORMAK, similar al octocoordinado PORLUD, acabado de estudiar, pero que además lleva unida una molécula de piridina al átomo de zirconio. La fórmula del compuesto es ahora $C_{31}H_{33}N_5Zr$ en lugar de $C_{26}H_{28}N_4Zr$.

Vamos a comparar ambos complejos:

<i>Refcode</i>	Distancias (Å)					
	d_1	d_2	d_3	d_4	d_5	d_6
PORLUD (octo-)	2.910	2.620	2.871	2.646	3.905	3.915
PORMAK (nona-)	2.912	2.571	2.885	2.596	3.877	3.888

<i>Refcode</i>	Distancias (Å)				<i>Me-plano</i>
	d_7	d_8	d_9	d_{10}	
PORLUD (octo-)	2.187	2.252	2.250	2.180	1.046
PORMAK (nona-)	2.286	2.270	2.254	2.301	1.191

La introducción de un ligando no parece afectar mucho al compuesto ya que los resultados son parecidos.

IV.1.6.- Estudio de otros compuestos similares

Hay 3 complejos tetracoordinados que difieren de los anteriores:

- TEVWOG y TUJQEU, con anillos adosados entre los carbonos C2/C3 y C7/C8.
- CIYBAO, con solo un anillo bencénico entre C4/C5. Tiene, además, sustituyentes p-metilfenilcarbonilo en C2 y C7.

Las distancias N-N y sus fórmulas se recogen en la tabla siguiente:

Refcode	Distancias (Å)						
	d_1	d_2	d_3	d_4	d_5	d_6	
TEVWOG	2.986	2.748	2.991	2.769	4.049	4.057	$C_{18}H_{24}N_4Pd^{2+} 2 ClO_4^-$
TUJQEU*	2.901	2.645	2.091	2.645	3.891	3.960	$C_{18}H_{18}N_4Pd$
CIYBAO	2.910	2.641	2.893	2.651	3.921	3.931	$C_{34}H_{34}N_4O_2Pd$

*centro de inversión

Las distancias en el complejo aniónico TEVWOG son mayores que en los otros dos compuestos, neutros, con distancias similares.

Refcode	Distancias (Å)				Me-plano
	d_7	d_8	d_9	d_{10}	
TEVWOG	2.025	2.031	2.025	2.048	0.096
TUJQEU	1.946	1.980	1.946	1.980	0.000
CIYBAO	1.957	1.972	1.963	1.960	0.007

La situación se repite: son mayores las distancias en el complejo de *refcode* TEVWOG.

Comparar con:

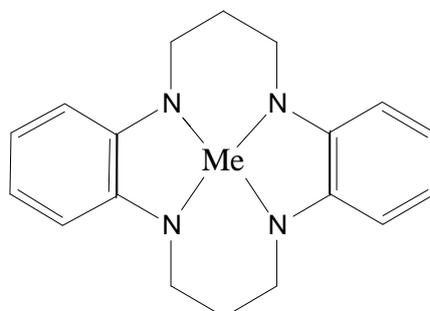
Refcode	Distancias (Å)									
	d_1	d_2	d_3	d_4	d_5	d_6	d_7	d_8	d_9	d_{10}
TAZAPD* (Pd)	2.989	2.646	2.989	2.646	3.986	3.998	1.999	1.993	1.999	1.993
NUPWOK01* (Pt)	2.985	2.606	2.976	2.609	3.958	3.962	1.984	1.985	1.979	1.975

*Son neutras

La estructura de *refcode* TEVWOG es como la **conformación 1** más una planaridad en cada anillo. Las restantes son planas.

IV.1.7.- Estudio de la planaridad de los complejos con benceno adosado

Como ya se sabe por estudios realizados en anteriores TFE estos compuestos son todos casi planos, con pequeñas excepciones. La estructura más abundante es similar a la que se presenta en el esquema de la figura:



Todos los ángulos de torsión son próximos a 0° o a 180° excepto los ángulos τ_4 , τ_6 , τ_{11} y τ_{13} cuyos valores se recogen en la tabla siguiente:

metal	coord.	refcode	τ_4	τ_6	τ_{11}	τ_{13}
Paladio	tetra-	TAZAPD	155	156	-155	-156
Platino		NUPWOK01	-164	159	-160	160
Molibdeno	penta-	FILRAT	147	-143	144	-146
		GELJUC	141	-142	143	-142
		JEZWIU	146	-143	147	-148
Rutenio		LIZFEF	-153	151	-152	153
		LIZFIJ	154	-154	155	-150
		NEXDUP	145	-164	148	-161
Rodio		BIRVOP	-154	154	-154	157
		BOGNUI	160	-161	163	-161
		BOGPAQ	160	-158	159	-160
		QOXTEE	-156	156	-154	156
		QOXTII	154	-163	163	-156
		QOXYOT	149	-158	160	-152
Renio	WALPAA	-154	154	-156	153	
	MELJES	-146	147	-146	147	

Zirconio	hexa-	TODCUK	143	-136	144	-137
		FERNIZ	148	-148	148	-148
		HIXWAM	-137	141	-141	141
		PAKDOU	145	-141	145	-143
		PUQTEA	141	-136	140	-135
		TUFMAI	-135	135	-137	137
Niobio		TUFMEM	-152	136	-152	136
Rutenio		GEGFED	-145	139	-146	148
		CAHVIQ	-163	165	-170	163
		LIZFOP	-158	162	-160	157
		NEXFAX	158	-144	144	-156
Platino		QOXTAA	155	-159	161	-153
		NUPWUQ	159	-164	159	-164
Ytrio	octo-	MEBDEC	-131	140	-121	143
Zirconio		PAKDUA	135	-137	135	-136
		PORLUD	138	-142	142	-145
		YUVMAD	127	-146	129	-146
Zirconio	nona-	PORMAK	-141	143	-143	142

Hay dos complejos en los que la situación es similar a la anterior pero son los ángulos de torsión τ_3 , τ_7 , τ_{10} y τ_{14} los que se alejan de la planaridad:

metal	coord.	refcode	τ_3	τ_7	τ_{10}	τ_{14}
Rutenio	hexa-	ZOKDOS	155	-162	-155	162
		JEZBEV	-163	158	163	-158

Los complejos penta- y hexacoordinados de zirconio de *refcode* FERNOF y YUVLUW, respectivamente, tienen ángulos de torsión distintos de 0° o de 180° en posiciones diferentes a las anteriores:

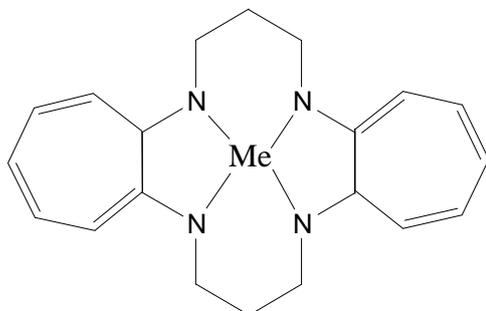
τ_1	τ_2	τ_3	τ_4	τ_5	τ_6	τ_7	τ_8	τ_9	τ_{10}	τ_{11}	τ_{12}	τ_{13}	τ_{14}
36	-69	177	-175	2	-159	-167	28	-24	171	152	4	-146	-173
-73	27	-177	-128	9	-168	179	-73	27	-177	-128	9	-168	179

Finalmente, los 3 complejos tetracoordinados de paladio algo diferentes de los anteriores presentan las siguientes planaridades:

- TEVWOG, **conformación 1** con planaridad en τ_2 y τ_9
- TUJQEU, casi plana con valores de 34° para τ_5 y τ_{12}
- CIYBAO, casi plana con valores de 35° para τ_{12} .

IV.2.- ESTUDIO DEL MACROCICLO CON CICLOHEPTATRIENO ADOSADO COM- PLEJADO CON UN METAL

El esquema del complejo formado es:



Sólo se han encontrado complejos de metales del grupo 4. En la tabla siguiente aparecen esos datos junto con los de los compuestos del mismo tipo para metales de la primera serie de transición, ya estudiados:

Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co (8)	Ni (1)	Cu (1)	Zn (1)
Y	Zr (14)	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd
La	Hf (8)	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg

Con estos resultados solo podremos estudiar comparativamente parte del grupo 4: zirconio y hafnio.

De los 14 complejos de zirconio hay:

- 3 pentacoordinados
- 11 hexacoordinados, todos con ángulos de mordedura menores de 90° .

De los 8 complejos de hafnio hay:

- 2 pentacoordinados
- 5 hexacoordinados, todos con ángulos de mordedura menores de 90°
- 1 octocoordinado.

Las estructuras de *refcode* POCQIH, RUKBAA, RUKBII y POCHUK tienen un eje C_2 como elemento de simetría.

Las distancias N-N, fórmulas y valores promedio se recogen en las tablas siguientes:

Zirconio							
Refcode	Distancias (Å)						Fórmula
	d_1	d_2	d_3	d_4	d_5	d_6	
PUNFOT	2.901	2.515	2.950	2.534	3.784	3.933	$C_{27}H_{29}N_4Zr^+ C_{24}H_{20}B^-$
PUNFUZ	2.993	2.514	2.951	2.531	3.878	3.917	$C_{37}H_{47}N_6Zr^+ C_{24}H_{20}B^-$
PUNGEK	2.947	2.511	2.940	2.530	3.859	3.890	$C_{40}H_{39}N_4OZr^+ C_{24}H_{20}B^-$
Valor medio (penta-)	2.947	2.513	2.947	2.532	3.840	3.913	
POCKAT	2.886	2.558	2.886	2.565	3.755	3.943	$C_{52}H_{54}N_6Zr$
POCLAU	2.920	2.560	2.898	2.560	3.825	3.923	$C_{52}H_{54}N_6Zr$
POCQED-1	2.906	2.569	2.872	2.540	3.691	3.910	$C_{56}H_{62}N_{10}Zr$
POCQED-2	2.810	2.563	2.823	2.576	3.719	3.897	
POCQIH	2.856	2.561	2.856	2.561	3.808	3.863	$C_{32}H_{32}N_4Zr$
POCQON	2.892	2.579	2.924	2.552	3.844	3.911	$C_{39}H_{43}N_5Zr$
POCQUT	2.864	2.549	2.846	2.592	3.839	3.843	$C_{41}H_{41}N_5Zr$
PURJIV*	2.993	2.549	2.992	2.535	3.904	3.943	$C_{50}H_{50}N_4O_2Zr$
RUJXUP	2.843	2.539	2.838	2.545	3.780	3.838	$C_{20}H_{22}N_4Cl_2Zr$
RUKBAA	2.853	2.563	2.853	2.563	3.808	3.861	$C_{34}H_{36}N_4Zr$
RUKBEE	2.874	2.551	2.864	2.557	3.837	3.849	$C_{34}H_{36}N_4Zr$
RUKCAB	2.888	2.553	2.886	2.548	3.848	3.851	$C_{28}H_{44}N_4Si_2Zr$
Valor medio (hexa-)	2.882	2.558	2.878	2.558	3.804	3.886	

* Anillo de 6 miembros con estructura de *chair*, como justificamos más adelante

Hafnio							
Refcode	Distancias (Å)						Fórmula
	d_1	d_2	d_3	d_4	d_5	d_6	
PUNGAG	2.953	2.550	2.937	2.538	3.879	3.904	$C_{37}H_{47}N_6Hf^+ C_{24}H_{20}B^-$
PUNFIN	2.926	2.533	2.898	2.523	3.782	3.922	$C_{27}H_{29}N_4Hf^+ C_{24}H_{20}B^-$
Valor medio (penta-)	2.940	2.542	2.918	2.531	3.831	3.913	
POCKUN	2.848	2.567	2.848	2.572	3.768	3.895	$C_{52}H_{54}N_6Hf$
POCLIC	2.889	2.565	2.864	2.564	3.811	3.895	$C_{52}H_{54}N_6Hf$

POCQAZ	3.014	2.588	2.977	2.548	3.867	4.006	$C_{43}H_{45}N_5Hf$
RUJYAW	2.874	2.542	2.861	2.554	3.802	3.863	$C_{28}H_{44}N_4Si_2Hf$
RUKBII	2.837	2.557	2.837	2.557	3.794	3.842	$C_{34}H_{36}N_4Hf$
Valor medio (hexa-)	2.892	2.564	2.877	2.559	3.808	3.900	
POCHUK (octo-)	2.857	2.578	2.857	2.578	3.613	3.980	$C_{48}H_{58}N_6Hf$

Las distancias N-metal, metal-plano, valores de σ para los complejos pentacoordinados y los valores medios se recogen en las tablas siguientes:

Zirconio						
Refcode	Distancias (Å)					
	d_7	d_8	d_9	d_{10}	σ	Me-plano
PUNFOT	2.140	2.149	2.147	2.149	0.139	0.937
PUNFUZ	2.161	2.143	2.141	2.152	0.035	0.906
PUNGEK	2.154	2.146	2.134	2.139	0.030	0.917
Valor medio (penta-)	2.152	2.146	2.141	2.147	0.068	0.920
POCKAT	2.231	2.203	2.231	2.203	-	1.093
POCLAU	2.183	2.253	2.186	2.215	-	1.061
POCQED-1	2.328	2.202	2.363	2.183	-	1.220
POCQED-2	2.230	2.242	2.228	2.242	-	1.169
POCQIH	2.180	2.213	2.180	2.213	-	1.070
POCQON	2.204	2.235	2.200	2.206	-	1.063
POCQUT	2.249	2.212	2.201	2.208	-	1.108
PURJIV	2.237	2.205	2.219	2.187	-	1.021
RUJXUP	2.193	2.179	2.199	2.161	-	1.066
RUKBAA	2.191	2.188	2.191	2.188	-	1.056
RUKBEE	2.180	2.177	2.163	2.186	-	1.022
RUKCAB	2.199	2.228	2.180	2.257	-	1.097
Valor medio (hexa-)	2.217	2.195	2.212	2.204		1.096

Las distancias metal-plano son elevadas para todos los complejos pero más altas para los hexa- que para los pentacoordinados.

Hafnio						
Refcode	Distancias (Å)					
	d_7	d_8	d_9	d_{10}	σ	Me-plano
PUNGAG	2.122	2.138	2.146	2.121	0.037	0.871
PUNFIN	2.117	2.126	2.119	2.137	0.122	0.894
Valor medio	2.120	2.132	2.133	2.129	0.080	0.883
POCKUN	2.196	2.192	2.202	2.199	-	1.074
POCLIC	2.152	2.222	2.168	2.200	-	1.032
POCQAZ	2.174	2.201	2.174	2.203	-	0.954
RUJYAW	2.206	2.186	2.218	2.183	-	1.075
RUKBII	2.182	2.170	2.182	2.170	-	1.044
Valor medio	2.182	2.194	2.189	2.191		1.036
POCHUK	2.316	2.237	2.316	2.237	-	1.236

Al igual que para los compuestos de zirconio las distancias metal-plano son elevadas y aumentan con el número de coordinación:

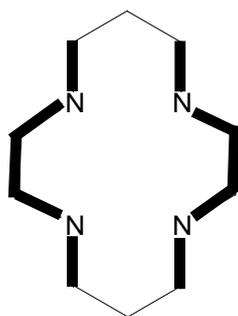
octo- > hexa- > penta-

En la tabla siguiente se recogen los valores promedio para los dos metales estudiados y sus diferentes coordinaciones:

Refcode	Distancias (Å)									
	d_1	d_2	d_3	d_4	d_5	d_6	d_7	d_8	d_9	d_{10}
Zirconio penta- (3)	2.947	2.513	2.947	2.532	3.840	3.913	2.152	2.146	2.141	2.147
Hafnio penta- (2)	2.940	2.542	2.918	2.531	3.831	3.913	2.120	2.132	2.133	2.129
Zirconio hexa- (11)	2.882	2.558	2.878	2.558	3.804	3.886	2.217	2.195	2.212	2.204
Hafnio hexa- (5)	2.892	2.564	2.877	2.559	3.808	3.900	2.182	2.194	2.189	2.191
Hafnio octa- (1)	2.857	2.578	2.857	2.578	3.613	3.980	2.316	2.237	2.316	2.237

Todas las distancias en los complejos pentacoordinados de los dos metales son muy parecidas. Lo mismo sucede con los hexacoordinados. Las distancias d_1/d_3 , d_5 y d_6 son mayores en los complejos pentacoordinados. Por el contrario, las distancias d_7 , d_8 , d_9 y d_{10} son mayores en los hexacoordinados.

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. A partir de ahora la denominamos **conformación 21**:



La medida de los ángulos de torsión del hipotético ciclohexano formado por los átomos de carbono no afectados por la planaridad, así como los valores obtenidos al utilizar el Método de Clasificación, se recogen en las tablas siguientes:

Zirconio							
Refcode	Ángulos de torsión (°)						Conformación
	τ_1	τ_2	τ_3	τ_4	τ_5	τ_6	
PUNFOT	69.54	-61.86	-15.63	71.69	-63.52	-15.05	1.0000 B
PUNFUZ	66.94	-64.50	-5.48	68.43	-66.27	-3.26	1.0000 B
PUNGEK	-68.57	67.06	2.07	-67.84	67.42	1.45	1.0000 B
POCKAT	67.70	-55.29	-24.28	67.70	-54.96	-23.68	0.2769 B 0.7231 TB
POCLAU	64.90	-62.78	-2.19	64.54	-62.69	-1.75	1.0000 B
POCQED-1	53.98	-66.68	37.21	51.65	-65.35	35.67	1.0000 TB
POCQED-2	68.00	-58.63	-17.84	67.86	-58.13	-18.38	0.9925 B 0.0075 TB
POCQIH	69.72	-69.04	-0.58	69.72	-69.04	-0.58	1.0000 B
POCQON	60.45	-59.42	-1.85	64.53	-64.25	1.22	1.0000 B
POCQUT	61.37	-59.52	-6.16	66.17	-63.87	-3.14	1.0000 B
PURJIV	59.34	-56.17	44.59	-59.73	63.31	-62.05	1.0000 C

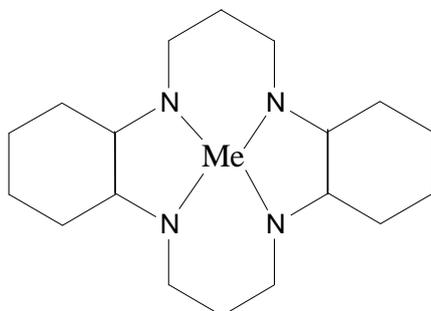
RUIXUP	-68.82	65.91	7.21	-69.59	66.58	5.63	1.0000 B
RUKBAA	69.32	-66.59	-5.05	69.32	-66.59	-5.05	1.0000 B
RUKBEE	65.45	-64.12	-2.61	66.29	-64.92	-2.28	1.0000 B
RUKCAB	60.69	-61.25	2.48	61.45	-62.14	3.62	1.0000 B

Hafnio							
Refcode	Ángulos de torsión (°)						Conformación
	τ_1	τ_2	τ_3	τ_4	τ_5	τ_6	
PUNGAG	-64.89	63.12	4.49	-67.24	65.49	2.79	1.0000 B
PUNFIN	71.39	-63.73	-14.68	69.31	-61.87	-15.18	1.0000 B
POCKUN	-66.53	58.02	16.31	-67.41	59.05	16.39	0.9984 B 0.0016 TB
POCLIC	-63.02	61.69	0.56	-63.46	62.42	-0.09	1.0000 B
POCQAZ	63.70	-55.94	-14.15	61.70	-53.55	-14.82	0.9982 B 0.0018 TB
RUIYAW	61.46	-60.13	-5.22	62.61	-60.23	-3.40	1.0000 B
RUKBII	69.94	-66.38	-6.21	69.64	-66.38	-6.21	1.0000 B
POCHUK	53.44	-62.44	28.44	53.44	-62.44	28.44	0.0299 B 0.9701 TB

La mayoría de las estructuras son *boat* (60, -60, 0, 60, -60, 0°). Cuando los ángulos de torsión τ_3 y τ_6 se alejan del valor 0° el valor de la probabilidad para la conformación *twist boat* (33, -70, 33, 33, -70, 33°) va aumentando. En algunos casos es la conformación mayoritaria. La estructura de *refcode* PURJIV tiene conformación *chair* (60, -60, 60, -60, 60, -60°).

IV.3.- ESTUDIO CONFORMACIONAL DEL MACROCICLO CON CICLOHEXANO ADO- SADO COMPLEJADO CON UN METAL

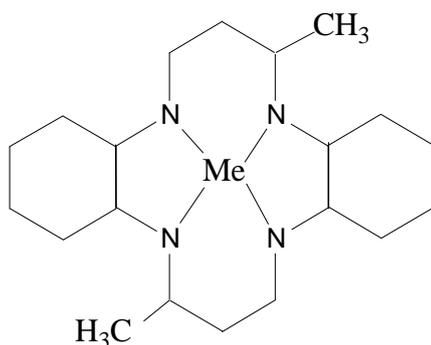
El esquema del complejo formado es:



Solo se han encontrado dos complejos de plata y otros dos de cadmio. Esto contrasta con los resultados obtenidos para los compuestos de la primera serie de transición, con los que los vamos a comparar:

Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
-	-	-	-	2	-	9	45	41	18
Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd
-	-	-	-	-	-	-	-	2	2

Al igual que en los complejos de la primera serie de transición los 4 nuevos compuestos presentan también grupos metilo en las posiciones C₃ y C₈, con lo que el esquema es:



Los dos complejos de plata son tetracoordinados con centro de inversión mientras que los de cadmio son penta- y hexacoordinados, respectivamente, y no presentan simetría. Los vamos a estudiar todos juntos.

Las distancias N-N y la fórmula se recogen en la siguiente tabla:

Refcode	Distancias (Å)						Fórmula
	d_1	d_2	d_3	d_4	d_5	d_6	
ARABUR tetra-	3.198	2.858	3.198	2.858	4.280	4.299	$C_{20}H_{40}N_4Ag^{2+} 2 NO_3^-$
LEBZID tetra-	3.251	2.847	3.251	2.847	4.285	4.358	$C_{20}H_{40}N_4Ag^{2+} 2 NO_3^-$
HOQBIA penta-	3.444	2.865	3.058	2.869	4.294	4.366	$C_{20}H_{40}N_4 ClCd^+ Cl^-$
ODADUS hexa-	3.432	2.854	3.068	2.862	4.306	4.342	$C_{28}H_{48}N_4 O_2Cd^+$

En los compuestos de cadmio las distancias d_1 y d_3 son diferentes entre sí y en los de plata tienen un valor intermedio. El resto de distancias son similares.

Las distancias Me-N y Me-plano son:

Refcode	Distancias (Å)				Me-plano
	d_7	d_8	d_9	d_{10}	
ARABUR	2.140	2.149	2.140	2.149	0.000
LEBZID	2.142	2.179	2.142	2.179	0.000
HOQBIA	2.259	2.320	2.310	2.321	0.766
ODADUS	2.307	2.316	2.306	2.314	0.804

Todas las distancias son mayores en los complejos de cadmio.

Ahora vamos a comparar los datos de complejos similares para los grupos 11 y 12:

Coordinación	Grupo 11	Grupo 12
Tetra-	cobre (9) plata (2)	
Penta-		cinc (5) cadmio (1)
Hexa-		cinc (11) cadmio (1)

Todas las distancias se recogen en la tabla siguiente:

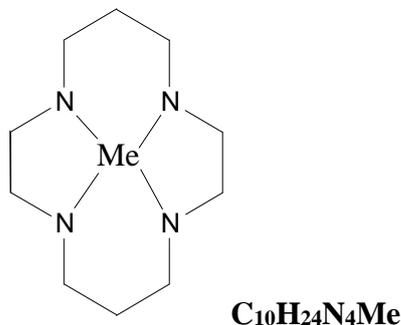
		Distancias (Å)									
		d_1	d_2	d_3	d_4	d_5	d_6	d_7	d_8	d_9	d_{10}
Grupo 11 tetra-	cobre (9)	3.013	2.750	3.002	2.758	4.008	4.070	2.009	2.045	2.002	2.039
	plata (2)	3.225	2.853	3.225	2.853	4.283	4.329	2.141	2.164	2.141	2.164
Grupo 12 penta-	cinc (5)	3.042	2.787	3.141	2.798	4.130	4.198	2.090	2.113	2.095	2.138
	cadmio (1)	3.444	2.865	3.058	2.869	4.294	4.366	2.259	2.320	2.310	2.321
Grupo 12 hexa-	cinc (11)	3.143	2.813	3.124	2.817	4.182	4.242	2.102	2.133	2.095	2.131
	cadmio (1)	3.432	2.854	3.068	2.862	4.306	4.342	2.307	2.316	2.306	2.314

Aunque el número de datos es bajo podemos señalar que **todas las distancias aumentan al bajar en los dos grupos excepto los dos valores señalados en rojo para la distancia d_3 .**

En lo referente a la planaridad **las 4 estructuras estudiadas son del tipo conformación 1**, lo que ya ocurría para la inmensa mayoría de los complejos de la primera serie de transición.

IV.4.- ESTUDIO CONFORMACIONAL DEL MACROCICLO SIN SUSTITUYENTES

En este apartado vamos a estudiar aquellos complejos que no llevan sustituyentes en el anillo macrocíclico. El esquema más simple del complejo formado es el del complejo tetracoordinado:



En el estudio, ya realizado, de este macrociclo con átomos de la primera serie de transición sólo se abordaron para complejos penta- y hexacoordinados aquellos casos en los que el átomo central estaba unido a ligandos formados por un solo átomo de halógeno. Este dato es importante a efectos de posibles comparaciones.

Los complejos encontrados se resumen en la tabla siguiente:

grupo 3	grupo 4	grupo 5	grupo 6	grupo 7	grupo 8	grupo 9	grupo 10	grupo 11	grupo 12
Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
			12	9	3	3	15	9	4
Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd
	4		1	3	7	3	10	2	4
La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg
				7	1	1	3	1	1

Por tanto, será posible efectuar comparaciones en los grupos 7, 8, 9, 10, 11 y 12 (completos) y en el grupo 6, incompleto, así como las variaciones en la segunda y tercera series de transición.

Desde el punto de vista de la coordinación:

- La mayoría de ellos son hexacoordinados
- Hay 11 complejos tetracoordinados (8 de paladio, 2 de platino y 1 de oro)
- Hay 3 complejos pentacoordinados (1 de rodio, 1 de cadmio y 1 de mercurio)
- Hay 1 complejo heptacoordinado, de iridio.

IV.4.1.- Estudio conformacional del macrociclo sin sustituyentes tetracoordinado.

Vamos a estudiar juntos los 11 complejos de este tipo encontrados: 8 de paladio, 2 de platino y 1 de oro

Las distancias N-N, simetría (si la hay) y su fórmula son:

Refcode	Distancias (Å)						sim.	Fórmula
	d_1	d_2	d_3	d_4	d_5	d_6		
BUXSES	3.302	2.774	3.302	2.774	4.108	4.111	C_i	$C_{10}H_{24}N_4Pd^{2+} 2 ClO_4^-$
BUXSIW	3.056	2.721	3.084	2.721	4.102	4.102	eje C-C	$C_{10}H_{24}N_4Pd^{2+} 2 ClO_4^-$
DUJSUW	3.020	2.769	3.020	2.769	4.091	4.104	C_i	$C_{10}H_{24}N_4Pd^{2+} 2 PF_6^-$
IROLAD	2.979	2.774	2.979	2.774	4.066	4.075	C_i	$C_{10}H_{24}N_4Pd^{2+}$ macrociclo ⁻
IXIYOD	3.002	2.738	3.003	2.750	4.061	4.073	-	$C_{10}H_{24}N_4Pd^{2+} 2 Cl^-$
IXIYUJ	3.058	2.743	2.982	2.756	4.077	4.090	-	$C_{20}H_{46}N_8Pd_2^{4+} 4 ClO_4^-$
PABJIM	3.009	2.756	3.009	2.756	4.076	4.085	C_i	$C_{10}H_{24}N_4Pd^{2+} 2 Ac^-$
QASKIF	2.997	2.762	3.008	2.771	4.072	4.094	-	$C_{10}H_{24}N_4Pd^{2+} 2 Cl^-$
Valor medio	3.053	2.755	3.048	2.759	4.082	4.092		
PIGJEU	3.030	2.728	3.078	2.731	4.095	4.097	-	$C_{10}H_{24}N_4Pt^{2+} 2 ClO_4^-$
RAGJOA	2.836	2.847	2.836	2.847	3.895	4.138	C_i	$C_{10}H_{24}N_4Pt^{2+} 2 Cl^-$
Valor medio	2.933	2.788	2.957	2.789	3.995	4.118		
POPKUA	3.042	2.738	2.976	2.821	4.062	4.130	-	$C_{10}H_{24}N_4Au^{3+} 1.5 ClO_4^-$ $1.5 NO_3^-$

El bajo número de datos para los complejos de platino y de oro no permite efectuar comparaciones.

Las distancias Me-N y Me-plano son:

Refcode	Distancias (Å)				Me-plano
	d_7	d_8	d_9	d_{10}	
BUXSES	2.056	2.054	2.056	2.054	0.000
BUXSIW	2.054	2.054	2.048	2.048	0.003
DUJSUW	2.046	2.052	2.046	2.052	0.000
IROLAD	2.032	2.038	2.032	2.038	0.000
IXIYOD	2.032	2.035	2.029	2.038	0.001

IXIYUJ	2.059	2.044	2.032	2.033	0.001
PABJIM	2.038	2.042	2.038	2.042	0.000
QASKIF	2.035	2.045	2.037	2.049	0.007
Valor medio	2.044	2.046	2.040	2.044	-
PIGJEU	1.999	2.034	2.098	2.062	0.001
RAGJOA	1.947	2.069	1.947	2.069	0.000
Valor medio	1.973	2.052	2.023	2.066	-
POPKUA	2.103	2.023	1.959	2.108	0.075

Las 4 distancias en los 8 complejos de paladio son muy parecidas.

Las distancias metal-plano son cero o próximas a cero en todos los complejos excepto en el de oro, POPKUA.

El pequeño número de datos de los complejos de platino y oro impide extraer conclusiones.

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

IV.4.2.- Estudio conformacional del macrociclo sin sustituyentes pentacoordinado.

Solo hay 3 complejos y son de diferentes metales: rodio, cadmio y mercurio. Ninguno presenta elementos de simetría. Las distancias N-N y su fórmula son:

Refcode	Distancias (Å)						Fórmula
	d_1	d_2	d_3	d_4	d_5	d_6	
NAKYON (rodio)	3.006	2.766	3.035	2.747	4.064	4.114	$C_{10}H_{25}N_4ClRh^+ \frac{1}{2} ZnCl_4^{2-}$
DEHPIR (cadmio)	3.340	2.938	3.293	2.925	4.085	4.568	$C_{16}H_{29}N_5Cd^{2+} 2 ClO_4^-$
AZCDHG (mercurio)	3.203	3.160	3.185	3.099	4.365	4.503	$C_{10}H_{24}N_4ClHg^+ \frac{1}{2} HgCl_4^{2-}$

El complejo pentacoordinado de rodio, NAKYON, tiene unas distancias similares a las de los complejos tetracoordinados. En los otros dos, de cadmio y mercurio, las distancias son bastante más grandes.

Las distancias Me-nitrógeno y Me-plano y el valor del parámetro σ , son:

Refcode	Distancias (Å)				Me-plano	σ
	d_7	d_8	d_9	d_{10}		
NAKYON (rodio)	2.021	2.058	2.043	2.056	0.016	0.005
DEHPIR (cadmio)	2.306	2.359	2.287	2.282	0.730	0.535
AZCDHG (mercurio)	2.421	2.379	2.376	2.277	0.792	0.327

Al igual que para las distancias N-N, el complejo pentacoordinado de rodio tiene unas distancias similares a las de los complejos tetracoordinados. En los otros dos las distancias son bastante más grandes.

La situación es la misma para el valor del parámetro σ y las distancias metal-plano.

En lo referente a la planaridad, el complejo de rodio (tetracoordinado) es del tipo **conformación 1**, al igual que todos los tetracoordinados de este tipo estudiados hasta ahora. Los pentacoordinados de cadmio y mercurio son del tipo **conformación 2**.

IV.4.3.- Estudio conformacional del macrociclo sin sustituyentes hexacoordinado

Este caso es el mayoritario para este tipo de ligando macrociclo. La distribución por metales, incluyendo los del primer período ya estudiado es:

grupo 3	grupo 4	grupo 5	grupo 6	grupo 7	grupo 8	grupo 9	grupo 10	grupo 11	grupo 12
Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
			12	9	3	2	4	3	3
Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd
	4		1	3	7	2	2	2	3
La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg
				7	1	1*	1		

*heptacoordinado

Comenzaremos el estudio de nuestros complejos por los grupos que están completos y así poder compararlos con los obtenidos para la primera serie de transición:

- grupo 7
- grupo 8
- grupo 9
- grupo 10.

Posteriormente seguiremos con los grupos incompletos:

- grupo 4 (solo zirconio)
- grupo 6 (cromo y molibdeno)
- grupo 11 (cobre y plata)
- grupo 12 (cinc y cadmio).

Finalmente estudiaremos las dos series de transición:

- segunda serie, desde el zirconio hasta el cadmio a excepción del niobio.
- tercera serie, desde el renio hasta el platino.

Grupo 7

Hay 3 complejos de tecnecio y 7 de renio (a los que hay que añadir los 9 ya estudiados de manganeso). Todos los complejos tienen ángulos de mordedura próximos a 180°, incluidos los de manganeso.

Las distancias N-N, simetría (si la hay) y su fórmula son:

Refcode	Distancias (Å)						sim.	Fórmula
	d_1	d_2	d_3	d_4	d_5	d_6		
Valor medio manganeso	2.962	2.765	2.973	2.760	4.050	4.059		
BAPPIR	3.163	2.836	3.163	2.836	4.239	4.259	C_i	$C_{10}H_{24}N_4O_2Tc^+ ClO_4^-$
SEWPIT	3.009	2.710	3.019	2.704	4.050	4.053	-	$C_{10}H_{20}N_5O_3Tc$
VOHDEB	3.072	2.692	3.102	2.808	4.075	4.186		$C_{10}H_{23}N_5O_2Tc^+ Cl^-$
Valor medio tecnecio	3.081	2.746	3.095	2.783	4.121	4.166		
GILFAI	3.201	2.817	3.201	2.817	4.257	4.271	C_i	$C_{10}H_{24}N_4O_2Re^+ Cl^-$
JUYBEK	3.120	2.783	3.120	2.783	4.180	4.181	C_i	$C_{10}H_{25}N_4O_2Re^{2+} 2 ClO_4^-$
JUYBIO	3.106	2.786	3.195	2.667	4.113	4.215		$C_{10}H_{22}N_4O_3Re^+ ReO_4^-$
PAJVUR01	3.213	2.797	3.213	2.797	4.245	4.275	C_i	$C_{10}H_{24}N_4O_2Re^{2+} FeP^-$
PIGBAI	3.203	2.834	3.203	2.834	4.273	4.281	C_i	$C_{10}H_{24}N_4O_2Re^+ ReO_4^-$
PIGBEM	3.136	2.797	3.203	2.720	4.172	4.230		$C_{12}H_{29}N_4O_2Re^{2+} 2 ClO_4^-$
PIGBOW	3.184	2.789	3.205	2.789	4.242	4.242	<i>plano</i> $C-C$	$C_{16}H_{30}N_5ORe^{2+} 2 ClO_4^-$
Valor medio renio	3.166	2.800	3.191	2.772	4.212	4.242		

Las distancias d_1/d_3 , d_5 y d_6 aumentan al bajar en el grupo. Las restantes son similares con pequeñas variaciones.

Las distancias metal-N, metal ligando y metal-plano para los metales del grupo 7 se recogen en la tabla siguiente:

Refcode	Distancias (Å)						
	d_7	d_8	d_9	d_{10}	Metal-O	Metal-N	Metal-plano
Valor medio manganeso	2.031	2.036	2.032	2.037	-	-	-
BAPPIR	2.119	2.130	2.119	2.130	1.749 1.749	-	0.000
SEWPIT	2.127	2.122	2.054	2.054	2.689*	1.612	0.509
VOHDEB	2.130	2.109	2.046	2.133	2.560*	1.614	0.399
Valor medio tecnecio	2.125	2.120	2.073	2.106			
GILFAI	2.128	2.135	2.128	2.135	1.755 1.755	-	0.000
JUYBEK	2.091	2.090	2.091	2.090	1.765 1.765	-	0.000
JUYBIO	1.980	2.110	2.157	2.114	1.685 1.970	-	0.179
PAJVUR01	2.123	2.137	2.123	2.137	1.746 1.746	-	0.000
PIGBAI	2.137	2.140	2.137	2.140	1.775 1.775	-	0.000
PIGBEM	2.042	2.104	2.133	2.127	1.643 1.859	-	0.064
PIGBOW	2.140	2.140	2.123	2.123	1.915	1.731	0.209
Valor medio renio	2.092	2.122	2.127	2.124			

*distancia de no enlace. El complejo sería pentacoordinado

En general, con pequeñas anomalías, aumentan al bajar en el grupo.

En lo referente a la planaridad todas las conformaciones del grupo son del tipo **conformación**

1.

Grupo 8

Hay 7 complejos de rutenio y 1 de osmio (a los que hay que añadir los 3 ya estudiados de hierro).

Las distancias N-N, simetría (si la hay) y su fórmula son:

Refcode	Distancias (Å)						sim	Fórmula
	d_1	d_2	d_3	d_4	d_5	d_6		
Valor medio hierro	2.957	2.734	2.950	2.737	3.131* 4.007	4.085	-	-
BANRAJ	3.111	2.771	3.111	2.771	4.166	4.166	C_i^{**}	$C_{10}H_{24}N_4Cl_2Ru^+ Br^-$
BUPMEF*	3.016	2.793	3.013	2.751	3.109*	4.208	-	$C_{15}H_{34}N_5S_2Ru^+ C_{24}H_{20}B^-$
BUPMIJ*	3.019	2.807	3.006	2.805	3.152*	4.220	-	$C_{17}H_{30}N_4S_2Ru^+ PF_6^-$
DAMYOF*	3.000	2.782	3.006	2.778	3.071*	4.213	-	$C_{10}H_{24}N_4Cl_2Ru^+ Cl^-$
LORKIG	3.139	2.779	3.103	2.781	4.178	4.180	-	$C_{10}H_{24}N_5OClRu^{2+} 2 ClO_4^-$
RUDZUL	3.067	2.771	3.202	2.782	4.165	4.208	-	$C_{17}H_{31}N_5ClRu^+ BF_4^-$
TAVTIT*	2.980	2.733	2.980	2.764	2.909*	4.132	-	$C_{20}H_{32}N_6Ru^{2+} 2 BF_4^-$
Valor medio rutenio	3.047	2.777	3.060	2.776	3.060* 4.170	4.190		
FEGCOJ osmio	3.189	3.012	3.189	3.012	4.318	4.453	C_i	$C_{10}H_{24}N_4Cl_2Os^+ ClO_4^-$

*Complejos con ángulos de mordedura menores de 90°

**presenta, además, plano C2-C7 y eje C4/C5-C9/C10

Las distancias d_1/d_3 , d_5 y d_6 aumentan al bajar en el grupo. Las restantes son similares con pequeñas variaciones, excepto en el complejo de osmio en el que d_2/d_4 son muy elevadas.

Las distancias metal-N, metal ligando y metal-plano para los metales del grupo 8 se recogen en la tabla siguiente:

Refcode	Distancias (Å)							
	d_7	d_8	d_9	d_{10}	Metal-Cl	Metal-N	Metal-S	Metal-plano
Valor medio hierro	2.002	2.007	2.005	2.005	2.280	-	-	-
BANRAJ	2.083	2.083	2.083	2.083	2.344 2.344	-	-	0.000
BUPMEF	2.092	2.118	2.106	2.104	-	-	2.243 2.397	0.790
BUPMIJ	2.162	2.116	2.174	2.133	-	-	2.291 2.305	0.869
DAMYOF	2.104	2.117	2.104	2.112	2.369 2.373	-	-	0.811
LORKIG	2.096	2.094	2.089	2.089	2.327	1.746	-	0.098
RUDZUL	2.085	2.099	2.088	2.118	2.456	2.057	-	0.126
TAVTIT	2.107	2.065	2.121	2.083	-	2.065 2.093	-	0.857
Valor medio rutenio	2.104	2.098	2.109	2.103	2.369	1.990	2.309	-
FEGCOJ osmio	2.227	2.227	2.159	2.159	2.341	-	-	0.000

Las distancias metal-átomos de nitrógeno del macrociclo aumentan al bajar en el grupo.

Las distancias metal-plano elevadas se dan en los complejos en los que el ángulo de mordedura es próximo a 90°. En los próximos a 180° son cercanos a cero.

En lo referente a la planaridad todas las conformaciones del grupo son del tipo **conformación 1** cuando el ángulo de mordedura es próximo a 180°. En los complejos con ángulo de mordedura menores de 90° todos presentan **conformación 6**.

Grupo 9

En este estudio incluimos al único complejo de iridio, heptacoordinado, encontrado para este tipo de macrociclo. Hay también 2 complejos de rodio y los 2 de cobalto ya estudiados. Las distancias N-N, simetría (si la hay) y su fórmula para todos ellos son:

Refcode	Distancias (Å)						sim	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	C_i	$C_{10}H_{24}N_4Cl_2Co^+ Cl^-$
ROKKAD	2.889	2.700	2.889	2.700	3.947	3.962	C_i	$C_{10}H_{24}N_4Cl_2Co^+ Cl^-$
Valor medio cobalto	2.886	2.699	2.886	2.699	3.943	3.960		
CIVJAU-1	3.325	2.787	2.984	2.630	4.134	4.174	-	$C_{17}H_{31}N_4ClO_4Rh^+ ClO_4^-$
CIVJAU-2	2.993	2.772	3.017	2.803	4.095	4.099		$C_{17}H_{33}N_4ORh^+ ClO_4^-$
POKYOD*	3.034	2.731	3.016	2.736	3.044	4.126	-	$C_{20}H_{48}N_8MoO_8Rh^{2+} 2 ClO_4^-$
Valor medio rodio	3.117	2.763	3.006	2.723	3.044 4.115	4.133		
TUJVEZ* iridio	2.902	2.829	3.014	2.789	3.116	4.241	-	$C_{18}H_{33}N_4Ir^{2+} 2 CF_3O_3S^-$

*Complejos con ángulos de mordedura menores de 90°

La distancia d_5 en los dos complejos con ángulos de mordedura menores de 90° es más baja que en el resto de complejos. La distancia para el complejo de rodio es menor que el de iridio.

En el estudio de las restantes distancias destaca el aumento del valor de d_6 al bajar en el grupo.

Debemos resaltar, como en casos anteriores, que el número de datos es muy bajo.

Las distancias metal-N, metal ligando y metal-plano para los metales del grupo 9 se recogen en la tabla siguiente:

Refcode	Distancias (Å)							
	d_7	d_8	d_9	d_{10}	Metal-Cl	Metal-C	Metal-O	Metal-plano
ADEFIZ	1.970	1.978	1.970	1.978	2.253 2.353	-	-	0.000
ROKKAD	1.974	1.981	1.974	1.981	2.252 2.252	-	-	0.000
Valor medio cobalto	1.972	1.980	1.972	1.980	2.253	-	-	-
CIVJAU-1	2.111	2.067	2.046	2.112		2.075	2.305	0.089
CIVJAU-2	2.057	2.045	2.050	2.056		2.106	2.299	0.113
POKYOD	2.049	2.067	2.044	2.060			2.000 2.032	0.708
Valor medio rodio	2.072	2.060	2.047	2.076		2.091	2.159	
TUJVEZ iridio	2.128	2.157	2.229	2.140		2.120 2.212 2.247		0.932

Las distancias metal-átomos de nitrógeno del macrociclo aumentan al bajar en el grupo.

Las distancias metal-plano elevadas se dan en los complejos en los que el ángulo de mordedura es menor de 90°.

En lo referente a la planaridad las conformaciones del grupo son del tipo **conformación 1** cuando el ángulo de mordedura es próximo a 180°, excepto en el complejo de *refcode* CIVJAU-2 que es del tipo **conformación 2**. En los complejos con ángulo de mordedura próximos a 90° todos presentan **conformación 6**.

Grupo 10

Hay 2 complejos de paladio y 1 de platino. El grupo se completa con los 4 complejos de níquel, ya estudiados en otro TFE. Todos presentan ángulos de mordedura próximos a 180°. Las distancias N-N, simetría (si la hay) y su fórmula para todos ellos son:

Refcode	Distancias (Å)						sim	Fórmula
	d_1	d_2	d_3	d_4	d_5	d_6		
Valor medio níquel	2.976	2.780	2.983	2.779	4.057	4.092	-	
BUXSOC	3.048	2.778	3.048	2.778	4.121	4.127	C_i	$C_{10}H_{24}N_4Cl_2Pd^{2+}$ $2 NO_3^-$
IROLEH	2.967	2.812	2.967	2.812	4.037	4.138	C_i	$C_{10}H_{24}N_4Cl_2Pd^{2+}$ $2 Cl^-$
Valor medio paladio	3.008	2.795	3.008	2.795	4.079	4.133		
SONNEO platino	3.030	2.738	3.030	2.738	4.078	4.090	C_i	$C_{10}H_{24}N_4Cl_2Pt^{2+}$ $2 Cl^-$

Aunque el número de datos sigue siendo muy bajo podemos observar que las distancias d_1/d_3 aumentan levemente al bajar en el grupo. El resto de distancias, muy parecidas, no tienen una regularidad en su variación.

Las distancias metal-N, metal ligando y metal-plano para los metales del grupo 10 se recogen en la tabla siguiente:

Refcode	Distancias (Å)					
	d_7	d_8	d_9	d_{10}	Metal-Cl	Metal-plano
Valor medio níquel	2.029	2.048	2.028	2.045	2.615*	-
BUXSOC	2.060	2.063	2.060	2.063	2.302	0.000
IROLEH	2.019	2.069	2.019	2.069	2.311	0.000
Valor medio paladio	2.040	2.066	2.040	2.066	2.307	
SONNEO platino	2.039	2.045	2.039	2.045	2.307	0.000

Las distancias metal-átomos de nitrógeno del macrociclo son similares para los 3 metales del grupo, así como la metal-cloro para paladio y platino.

En lo referente a la planaridad todas las conformaciones del grupo son del tipo **conformación 1**.

Ahora estudiamos los compuestos hexacoordinados para los grupos incompletos:

- grupo 4 (solo zirconio)
- grupo 6 (cromo y molibdeno)
- grupo 11 (cobre y plata)
- grupo 12 (cinc y cadmio).

Grupo 4 (zirconio)

Solo hay 4 complejos hexacoordinados para este tipo de ligando. Todos son de zirconio, neutros, con ángulos de mordedura próximos a 90°. Las 3 primeras, con un puente interno N-C-C-N tienen eje de simetría C_2 . 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	
FEHFAA	2.850	2.729	2.850	2.729	2.944	4.055	C₂₈H₄₂N₄O₂Zr
FEHFEE	2.833	2.746	2.833	2.746	2.978	3.979	C₂₀H₄₆N₄Si₂Zr
FEHFII	2.850	2.688	2.850	2.688	3.015	3.942	C₄₀H₄₄N₄Zr
valor medio	2.844	2.721	2.844	2.721	2.979	3.992	
NEHRUN*	2.970	2.702	3.052	2.710	3.376	4.294	C₁₀H₂₂N₄Cl₂Zr

*sin puente interno

Las distancias d₁/d₃, d₅ y d₆ son mayores en el complejo que no tiene puentes internos.

Las distancias Zr-N, Zr-ligando y Zr-plano se recogen en la tabla siguiente:

Refcode	Distancias (Å)							
	d ₇	d ₈	d ₉	d ₁₀	Zr-C	Zr-O	Zr-Cl	Zr-plano
FEHFAA	2.376	2.125	2.376	2.125		1.993 1.993		1.252
FEHFEE	2.452	2.102	2.452	2.102	2.290 2.290			1.314
FEHFII	2.427	2.082	2.427	2.082	2.313 2.313			1.286
valor medio	2.418	2.103	2.418	2.103	2.302	1.993		1.284
NEHRUN*	2.075	2.073	2.347	2.377			2.490 2.523	0.987

*sin puente interno

En los complejos con puente interno las mayores distancias se dan en la pareja d₇/d₉ mientras que en el otro complejo se da en la d₉/d₁₀.

La distancia Zr-plano de N es mayor en los complejos con puente interno.

En lo referente a la planaridad todas son del tipo **conformación 6**.

Grupo 6 (cromo y molibdeno)

Hay 1 complejo de molibdeno de fórmula $C_{10}H_{24}N_4Mo^+ Cl^-$, con ángulo de mordedura 92° , y 12 complejos de cromo, todos con ángulo de mordedura próximo a 180° , ya estudiados.

Los valores medios de las distancias N-N se recogen en la tabla siguiente:

Refcode	Distancias (Å)					
	d ₁	d ₂	d ₃	d ₄	d ₅	d ₆
valor medio cromo (12)	3.026	2.787	3.026	2.787	4.111	4.151
SEDWIH*	3.048	2.835	3.064	2.836	3.166	4.366

*ángulo de mordedura próximo a 90°

Todas las distancias, excepto la d₅, son mayores en el compuesto de molibdeno. Esta situación confirma lo que hemos ido observando a lo largo de este estudio en lo referente al ángulo de mordedura de los complejos hexacoordinados.

Las distancias metal-N, metal-Cl y metal-plano son:

Refcode	Distancias (Å)					
	d ₇	d ₈	d ₉	d ₁₀	Me-Cl	Me-plano
valor medio cromo (12)	2.060	2.077	2.061	2.078	2.333	-
SEDWIH (molibdeno)*	2.196	2.208	2.197	2.208	2.425	0.927

*ángulo de mordedura próximo a 90°

Todas las distancias metal-N son mayores en el compuesto de molibdeno.

Aunque en el TFE en el que se estudiaron los complejos de cromo no se midieron las distancias metal-plano, 7 de los 12 complejos tenían centro de inversión, lo que implica que dicha distancia es 0.000 Å.

En lo referente a la planaridad, la estructura de molibdeno es del tipo **conformación 6**, al igual que 2 de las 12 de cromo (las 10 restantes eran del tipo **conformación 1**).

Grupo 11 (cobre y plata)

Hay 2 complejos de plata tipo cadena con ángulo de mordedura 180° y con centro de inversión y 3 complejos de cobre, ya estudiados, también con ángulos de mordedura próximos a 180° .

Los valores medios de las distancias metal-N y las fórmulas de los complejos de plata se recogen en la tabla siguiente:

Refcode	Distancias (Å)						Fórmula
	d ₁	d ₂	d ₃	d ₄	d ₅	d ₆	
valor medio cobre (3)	2.967	2.745	2.965	2.742	4.029	4.051	
QUHBUQ	3.010	2.817	3.010	2.817	4.110	4.134	(C ₁₄ H ₂₄ N ₈ PdAg) _n
QUHCAX	2.958	2.750	2.958	2.750	4.020	4.058	(C ₁₄ H ₂₄ N ₈ PdAg) _n
valor medio plata (2)	2.984	2.784	2.984	2.784	4.065	4.096	

Las distancias del complejo de plata de *refcode* QUHCAX son similares a los valores medios de los 3 complejos de cobre. Las del otro complejo de plata, QUHBUQ, son algo mayores.

Las distancias metal-N son:

Refcode	Distancias (Å)			
	d ₇	d ₈	d ₉	d ₁₀
valor medio cobre (3)	2.016	2.026	2.014	2.025
QUHBUQ	2.055	2.067	2.055	2.067
QUHCAX	2.010	2.029	2.010	2.029
valor medio plata (2)	2.033	2.048	2.033	2.048

Las distancias plata-plano de N son 0.000 \AA , propio de los complejos con centro de inversión. Dos de los tres complejos de cobre también presentaban centros de inversión.

Al igual que en las distancias N-N, las distancias del complejo de plata de *refcode* QUHCAX son muy similares a los valores medios de los 3 complejos de cobre. Las del otro complejo de plata, QUHBUQ, son algo mayores.

En lo referente a la planaridad, todos los complejos son del tipo **conformación 1**.

Grupo 12 (cinc y cadmio)

Hay 3 complejos de cobre, ya estudiados, todos con ángulo de mordedura de 180° y centro de inversión y 3 de cadmio con estructuras muy diferentes:

- GAJFON, de fórmula $C_{12}H_{26}N_4Cl_2Cd$, con puente interno N-C-C-N, y sendos átomos de cloro unidos al metal con un ángulo de mordedura de 101.80°.
- IZIRUF, de fórmula $C_{22}H_{48}N_8O_4Cd_2^{2+} 2 ClO_4^-$, dímero con puente oxalato y ángulo de mordedura de 72.28°.
- XUDJUB, de fórmula $C_{31}H_{72}N_{12}O_3Cd_3^{4+} 4 ClO_4^-$, en el que, a partir de un ion carbonato se forma un triángulo en el que cada átomo de cadmio está unido a los otros dos por un puente de oxígeno. Los 3 ángulos O-Cd-O tienen un valor de 55.48°.

Los valores medios de las distancias N-N del cinc y las de los complejos de cadmio se recogen en la tabla siguiente:

Refcode	Distancias (Å)					
	d ₁	d ₂	d ₃	d ₄	d ₅	d ₆
valor medio cinc (3)	3.075	2.816	3.075	2.816	4.158	4.182
GAJFON	3.129	2.981	3.102	2.977	2.902	4.512
IZIRUF	3.214	3.030	3.272	2.970	4.018	4.572
XUDJUB	3.265	2.875	3.269	2.948	4.055	4.517
valor medio cadmio (3)	3.203	2.962	3.214	2.965	3.658	4.534

En todos estos complejos es resaltable el hecho de que [las distancias d₂/d₄ son más elevadas de lo habitual, acercándose a los valores de las d₁/d₃](#). [La distancia d₆ de los complejos de cadmio también es muy alta.](#)

Las diferencias estructurales entre los complejos de cinc (todos con ángulos de mordedura de 180°) y los 3 complejos de cadmio, muy diferentes entre sí, no impide extraer la conclusión de que [todas las distancias de los complejos de cadmio son mayores que las de los complejos de cinc](#), cuyos valores medios hemos expuesto en la tabla anterior.

Las distancias metal-N son:

<i>Refcode</i>	Distancias (Å)				
	d ₇	d ₈	d ₉	d ₁₀	metal-plano
valor medio cinc (3)	2.053	2.067	2.147	2.153	0.000
GAJFON	2.490	2.325	2.479	2.329	1.293
IZIRUF	2.333	2.328	2.340	2.348	0.843
XUDJUB	2.270	2.290	2.311	2.323	0.765
valor medio cadmio (3)	2.364	2.314	2.377	2.333	-

Todas las distancias metal-N son mayores en los complejos de cadmio que en los de níquel.

Las distancias metal-plano de los complejos de cinc confirman la existencia de centro de inversión. Sin embargo, los complejos de cadmio, con estructuras más complicadas, tienen elevadas distancias.

En lo referente a la planaridad, el complejo de *refcode* GAJFON, con una distancia d₅ muy baja y alto valor en la distancia cadmio-plano de N, es del tipo **conformación 6**. Los otros dos complejos, con valores d₅ más parecidos a los d₆ y distancias cadmio-plano más bajas son del tipo **conformación 2**. Los 3 complejos de cinc, muy diferentes (distancias d₅ y d₆ parecidas, y distancia metal-plano igual a 0.000 Å) son del tipo **conformación 1**.

Segunda serie de transición

Existen complejos de todos los metales excepto itrio y niobio.

Los valores promedio son:

<i>Metales</i>	Distancias (Å)									
	d ₁	d ₂	d ₃	d ₄	d ₅	d ₆	d ₇	d ₈	d ₉	d ₁₀
Zirconio (4)	2.844	2.721	2.844	2.721	2.979*	3.992	2.418	2.103	2.418	2.103
Molibdeno (1)	3.048	2.835	3.064	2.836	3.166	4.366	2.196	2.208	2.197	2.208
Tecnecio (3)	3.081	2.746	3.095	2.783	4.121	4.166	2.125	2.120	2.073	2.106
Rutenio (7)	3.047	2.777	3.060	2.776	3.060* 4.170	4.190	2.104	2.098	2.109	2.103
Rodio (2)	3.117	2.763	3.006	2.723	3.044* 4.115	4.133	2.072	2.060	2.047	2.076
Paladio (2)	3.008	2.795	3.008	2.795	4.079	4.133	2.040	2.066	2.040	2.066
Plata (2)	2.984	2.784	2.984	2.784	4.065	4.096	2.033	2.048	2.033	2.048
Cadmio (3)	3.203	2.962	3.214	2.965	3.658	4.534	2.364	2.314	2.377	2.333

En las gráficas siguientes se observan las variaciones de estas distancias según el metal:

distancias d₁/d₃

	Zr	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd
3.200								
3.150								
3.100								
3.050								
3.000								
2.950								
2.900								
2.850								
2.800								

distancias d₂/d₄

	Zr	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd
2.950								
2.900								
2.850								
2.800								
2.750								
2.700								

distancias d_5 (valores de σ bajos)

	Zr	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd
4.180								
4.160								
4.140								
4.120								
4.100								
4.080								
4.060								

distancias d_5 (valores de σ altos)

	Zr	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd
3.060								
3.040								
3.020								
3.000								
2.980								

Los valores para molibdeno y cadmio son 3.166 y 3.658 Å, respectivamente.

distancias d_6

	Zr	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd
4.200								
4.175								
4.150								
4.125								
4.100								
4.075								
4.050								
4.025								
4.000								

Los valores para molibdeno y cadmio son 4.366 y 4.534 Å, respectivamente.

distancias d_7/d_9

	Zr	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd
2.200								
2.175								
2.150								
2.125								
2.100								
2.075								
2.050								
2.025								

Los valores para zirconio y cadmio son 2.418 y 2.364 Å, respectivamente.

distancias d_8/d_{10}

	Zr	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd
2.200		■						
2.175								
2.150								
2.125			■					
2.100	■			■				
2.075						■		
2.050					■		■	

El valor para el cadmio es 2.314 Å

Estos resultados sugieren las siguientes conclusiones:

- No hay regularidad en las variaciones
- Las distancias del cadmio son las más elevadas
- Las distancias del zirconio son las más bajas a excepción de la d_7/d_9 que es muy elevada y la d_8/d_{10} que es intermedia.
- Las distancias para la plata son las más bajas para d_7/d_9 y d_8/d_{10} . También para las d_5 con valores de σ bajos (no hay de zirconio).

Tercera serie de transición

Existen complejos de renio, osmio, iridio y platino.

Los valores promedio son:

<i>Metales</i>	Distancias (Å)									
	d_1	d_2	d_3	d_4	d_5	d_6	d_7	d_8	d_9	d_{10}
Renio (7)	3.166	2.800	3.191	2.772	4.212	4.242	2.092	2.122	2.127	2.124
Osmio (1)	3.189	3.012	3.189	3.012	4.318	4.453	2.227	2.227	2.159	2.159
Iridio (1)	2.902	2.829	3.014	2.789	3.116	4.241	2.128	2.157	2.229	2.140
Platino (1)	3.030	2.738	3.030	2.738	4.078	4.090	2.039	2.045	2.039	2.045

En las gráficas siguientes se observan las variaciones de estas distancias según el metal:

distancias d_1/d_3

	Re	Os	Ir	Pt
3.200		■		
3.150	■			
3.100				
3.050				■
3.000				
2.950				
2.900			■	

distancias d_2/d_4

	Re	Os	Ir	Pt
3.000		■		
2.950				
2.900				
2.850			■	
2.800	■			
2.750				■

distancias d_5 (valores de σ bajos)

	Re	Os	Ir	Pt
4.300		■		
4.250				
4.200	■			
4.150				
4.100				■

El valor del iridio es 3.116 Å, correspondiente a valores de σ altos

distancias d_6

	Re	Os	Ir	Pt
4.450		■		
4.400				
4.350				
4.300				
4.250	■		■	

El valor del platino es 4.090 Å

distancias d_7/d_9

	Re	Os	Ir	Pt
2.200		■		
2.150			■	
2.100	■			
2.050				■

distancias d_8/d_{10}

	Re	Os	Ir	Pt
2.200		■		
2.150			■	
2.100	■			
2.050				■

Estos resultados sugieren las siguientes conclusiones:

- Hay pocos datos, cuatro, por lo que es más fácil que antes establecer regularidades
- Las distancias del osmio son las más elevadas
- Las distancias del platino son las más bajas a excepción de la d_1/d_3 que es el iridio
- En general, las distancias son mayores en iridio que en renio

IV.4.4.- Estudio conformacional del macrociclo con grupos carbonilo

Dentro del estudio del macrociclo sin sustituyentes incluimos unos pocos compuestos tetra-coordinados en los que hay grupos carbonilo en las posiciones siguientes:

- VAKCER, C1 y C3, compuesto de paladio de fórmula $C_{10}H_{18}N_4O_2Pd$
- GEWGUEU, similar al anterior, de platino, con fórmula $C_{11}H_{20}N_4O_2Pt$ (lleva un grupo metilo en C2)
- NOLZAP, C3, C5, C8 y C10, compuesto aniónico (poco abundantes) de paladio de fórmula $C_{10}H_{12}N_4O_4Pd^{2-} \cdot 2 C_{36}H_{30}NP_2^+$.
- SUBWAP, dos anillos macrociclos unidos por C1-C7, con sendos grupos carbonilo en las posiciones C6 y C8 en uno de ellos y C1 y C3 en el otro. Es un complejo de paladio de fórmula $C_{20}H_{34}N_8O_4Pd_2$

Estructuralmente son similares y, por tanto, comparables, los dos primeros complejos, uno de paladio y el único de platino. Ninguno de los 4 complejos presenta elementos de simetría.

Hay, además, dos complejos, con grupos carbonilo en C1 y C3 y con:

- un ligando $C_4NH_4-CH_2-$ en N3. Complejo de *refcode* QILLUS, de fórmula $C_{16}H_{23}N_5O_2Pd$.
- sendos ligandos $C_4NH_4-CH_2-$ en N3 y N4. Complejo de *refcode* QILLOM, de fórmula $C_{22}H_{28}N_6O_2Pd$.

En la tabla siguiente se recogen sus distancias N-N:

Refcode	Distancias (Å)					
	d ₁	d ₂	d ₃	d ₄	d ₅	d ₆
VAKCER (Pd)	2.924	2.685	3.092	2.682	4.027	4.033
GEWGUEU (Pt)	2.929	2.691	3.078	2.704	4.030	4.043
NOLZAP (Pd)	2.948	2.622	2.993	2.633	3.944	3.985
SUBWAP (Pd)	2.932	2.681	3.073	2.698	4.029	4.031
QILLUS (Pd)	2.904	2.713	3.066	2.722	4.029	4.043
QILLOM (Pd)	2.901	2.696	3.160	2.715	4.055	4.065

Los dos complejos comparables estructuralmente tienen prácticamente las mismas distancias, es decir, no influye el tipo de metal.

La presencia de un sustituyente en uno o dos átomos de nitrógeno no parece influir mucho en los valores de las distancias.

En general, para todos los complejos, los valores son similares.

Las distancias metal-N y metal plano son:

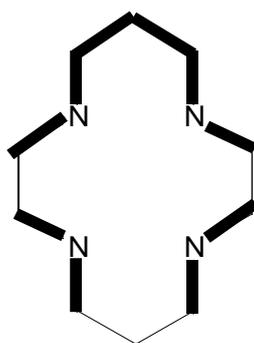
Refcode	Distancias (Å)				
	d ₇	d ₈	d ₉	d ₁₀	metal-plano
VAKCER (Pd)	1.983	1.987	2.044	2.047	0.011
GEWGEU (Pt)	1.984	1.983	2.045	2.060	0.002
NOLZAP (Pd)	1.970	1.991	1.975	1.994	0.018
SUBWAP (Pd)	1.982	1.983	2.048	2.048	0.029
QILLUS (Pd)	1.979	1.975	2.050	2.070	0.034
QILLOM (Pd)	1.987	1.979	2.081	2.077	0.022

Al igual que con las distancias anteriores, los valores de las distancias de los complejos comparables de paladio y de platino son similares.

En general, casi todas las distancias son similares para todos los complejos.

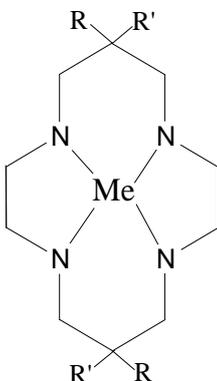
En lo referente a la planaridad, la estructura de *refcode* SUBWAP es del tipo **conformación 1** y la de *refcode* NOLZAP es como la teórica ya expuesta en otros TFE: 0.9804 TB y 0.0196 B, que hemos denominado **conformación 21**.

Las 4 restantes, iguales entre sí, no están entre las 21 encontradas hasta ahora por lo que vamos a añadir una nueva: **conformación 22**:



IV.5.- ESTUDIO CONFORMACIONAL DEL MACROCICLO CON SUSTITUYENTES EN POSICIONES C2 Y C7, COMPLEJADOS CON UN METAL

El esquema general es:



Hay un total de 10 complejos, que se dividen en 3 grupos:

- 2 complejos con un halógeno en cada posición (cloro para TAKPIF y bromo para TITGIN)
- 5 complejos con sendos sustituyentes amino y metilo en cada posición. El complejo de *refcode* VOZYUE lleva dicloroamino en lugar de amino.
- 3 complejos con sendos sustituyentes nitro y metilo en cada posición.

Las distancias N-N y la fórmula son:

<i>Refcode</i>	Distancias (Å)						Fórmula
	d_1	d_2	d_3	d_4	d_5	d_6	
TAKPIF*	2.911	2.680	2.911	2.680	3.950	3.965	$C_{14}H_{20}N_4Cl_2Au^+ ClO_4^-$
TITGIN*	2.901	2.701	2.901	2.701	3.957	3.970	$C_{14}H_{20}N_4Br_2Au^+ ClO_4^-$
NESXIU**	2.989	2.778	2.989	2.778	4.074	4.088	$C_{12}H_{30}N_6Pd^{2+} 2 ClO_4^-$
TACVOI**	3.002	2.764	3.002	2.764	4.073	4.087	$C_{12}H_{32}N_6Pd^{4+} 4 ClO_4^-$
VOZZAL**	3.048	2.762	3.048	2.762	4.112	4.114	$C_{12}H_{32}N_6Cl_2Pt^{4+}$ $2 ClO_4^- 2 Cl^-$
TACVUO**	3.015	2.762	3.015	2.762	4.087	4.090	$C_{12}H_{32}N_6Pt^{4+} 4 ClO_4^-$
VOZYUE**	3.024	2.755	3.024	2.755	4.078	4.103	$C_{12}H_{26}N_6Cl_6Pt^{2+}$ $2 ClO_4^-$
GISJOH**	3.026	2.766	3.026	2.766	4.072	4.127	$C_{12}H_{26}N_6O_4Pt^{2+}$ $2 ClO_4^-$
TOBJEZ**	2.999	2.759	2.999	2.759	4.069	4.081	$C_{12}H_{26}N_6O_4Pd^{2+}$ $2 ClO_4^-$
REXNIR	2.993	2.840	3.095	2.626	4.085	4.090	$C_{12}H_{25}N_6O_4Au^{2+}$ $2 ClO_4^-$

*C₂ **C_i

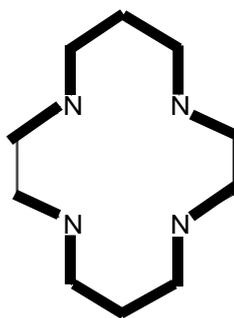
Las distancias N-N son muy parecidas entre sí.

Las distancias metal-N y metal plano son:

<i>Refcode</i>	Distancias (Å)				
	d_7	d_8	d_9	d_{10}	<i>metal-plano</i>
TAKPIF	1.975	1.983	1.975	1.983	0.001
TITGIN	1.978	1.985	1.978	1.985	0.003
NESXIU	2.037	2.044	2.037	2.044	0.000
TACVOI	2.037	2.044	2.037	2.044	0.000
VOZZAL	2.056	2.057	2.056	2.057	0.000
TACVUO	2.043	2.045	2.043	2.045	0.000
VOZYUE	2.039	2.051	2.039	2.051	0.000
GISJOH	2.036	2.063	2.036	2.063	0.000
TOBJEZ	2.035	2.040	2.035	2.040	0.000
REXNIR	2.024	2.081	2.061	2.018	0.056

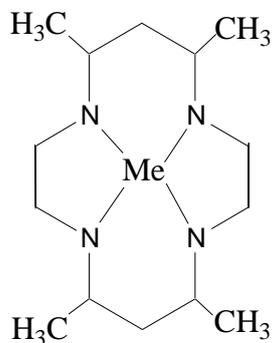
Las distancias Me-N son muy parecidas entre sí. La distancias Me-plano son cero o muy próximas a cero con la excepción del compuesto de *refcode* REXNIR.

En lo referente a la planaridad, las 2 primeras son casi planas, pero τ_5 y τ_{12} tienen valores de 40° , bastante alejados de la planaridad. Por ello, añadimos una nueva estructura: **conformación 23**:



IV.6.- ESTUDIO CONFORMACIONAL DEL MACROCICLO CON METILO EN POSICIONES C1, C3, C6 Y C8, COMPLEJADOS CON UN METAL

El esquema se recoge en la siguiente figura:



Los complejos de este tipo de macrociclo de metales de la primera serie de transición no se han estudiado en anteriores TFE por lo que no podremos efectuar comparaciones.

En la tabla siguiente se recogen los datos del número de complejos que han aparecido en la búsqueda para los metales de la segunda y tercera series de transición:

grupo 4	grupo 10	grupo 11
Zr	Pd	Ag
5	1	-
Hf	Pt	Au
1	-	7

Hay un total de 14 compuestos:

- 8 tetracoordinados
- 5 hexacoordinados
- 1 heptacoordinado.

Debido al bajo número de datos vamos a realizar el estudio según el grado de coordinación.

Tetracoordinados

Hay 1 compuesto de paladio y 7 de oro. El complejo de paladio lleva adosado un anillo bencénico en C4-C5. En todos los macrociclos hay dobles enlaces C-C por lo que el número de átomos de hidrógeno es muy inferior al esperado.

Las distancias N-N y sus fórmulas son:

Refcode	Distancias (Å)						Fórmula
	d_1	d_2	d_3	d_4	d_5	d_6	
QAKWIJ	2.936	2.640	2.929	2.619	3.943	3.935	C₁₈H₂₀N₄Pd
AZEGIV	2.937	2.661	2.937	2.661	3.949	3.976	C₁₄H₂₂N₄Au⁺ Br⁻
BAFTIN	2.931	2.675	2.932	2.669	3.965	3.968	C₁₄H₂₂N₄Au⁺ AuBr₂⁻
BETKUG	2.925	2.658	2.951	2.623	3.937	3.963	C₁₄H₂₀N₄Au⁺ BF₄⁻
FABFOG	2.952	2.661	2.958	2.670	3.973	3.983	C₁₄H₂₂N₄Au⁺ ReO₄⁻
KANPEV	2.933	2.668	2.949	2.649	3.960	3.969	C₁₄H₂₃N₄Au²⁺ 2 ClO₄⁻
MEAZAU	2.946	2.641	2.946	2.641	3.952	3.960	C₁₄H₂₂N₄Au⁺ Cl⁻
RAVHIG	2.950	2.685	2.950	2.685	3.985	3.993	C₁₄H₂₄N₄Au³⁺ 4 ClO₄⁻
valor medio oro	2.939	2.664	2.946	2.657	3.960	3.973	-

Los valores medios del oro son ligeramente mayores que los del paladio.

Las distancias metal-N y metal-plano son:

Refcode	Distancias (Å)				
	d_7	d_8	d_9	d_{10}	metal-plano
QAKWIJ	1.966	1.978	1.977	1.957	0.037
AZEGIV*	1.975	1.988	1.975	1.988	0.000
BAFTIN	1.984	1.986	1.981	1.983	0.005
BETKUG	1.962	1.991	1.974	1.972	0.011
FABFOG	1.987	1.992	1.986	1.992	0.004
KANPEV	1.967	1.975	1.993	1.994	0.021
MEAZAU*	1.976	1.980	1.976	1.980	0.000
RAVHIG*	1.993	1.996	1.993	1.996	0.000
valor medio oro	1.978	1.987	1.983	1.986	-

*centro de inversión

Todas las distancia metal-plano son bajas. Las distancias son ligeramente mayores en los valores medios del oro que en el compuesto de paladio.

En lo referente a la planaridad los complejos de *refcode* MEAZAU y QAKWIJ son planos. Los restantes son del tipo **conformación 23** excepto el de *refcode* BETKUG que no es plana porque el valor de τ_{12} está muy alejado de cero.

Hexacoordinados

Los 5 complejos hexacoordinados son del grupo 4: 4 de zirconio y 1 de hafnio, todos con ángulos de mordedura próximos a 90°. En todos los macrociclos hay dobles enlaces C-C por lo que el número de átomos de hidrógeno es muy inferior al esperado, independientemente de los posibles hidrógenos de los ligandos adicionales.

Las distancias N-N y sus fórmulas son:

<i>Refcode</i>	Distancias (Å)						Fórmula
	d_1	d_2	d_3	d_4	d_5	d_6	
REVBUP	2.860	2.669	2.852	2.659	3.562	4.026	C₂₂H₄₀N₄O₂Zr
ZEQBAY	2.770	2.678	2.770	2.678	3.813	3.886	C₁₄H₂₂Cl₂N₄Zr
ZEQBEC	2.905	2.630	2.905	2.630	3.768	4.001	C₂₈H₃₆N₄Zr
ZEQBIG	2.851	2.684	2.837	2.691	3.689	4.013	C₁₈H₃₄N₆Zr
valor medio zirconio	2.846	2.665	2.841	2.664	3.708	3.982	-
REVCAW	2.835	2.670	2.850	2.686	3.658	4.009	C₁₈H₃₄N₆Hf

Las distancias son bastante parecidas.

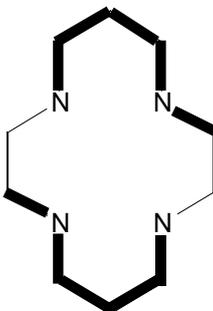
Las distancias metal-N y metal-plano son:

<i>Refcode</i>	Distancias (Å)				
	d ₇	d ₈	d ₉	d ₁₀	metal-plano
REVBUP	2.316	2.179	2.315	2.188	1.163
ZEQBAY*	2.171	2.155	2.171	2.155	0.986
ZEQBEC*	2.243	2.178	2.243	2.178	1.039
ZEQBIG	2.306	2.193	2.285	2.197	1.127
valor medio zirconio	2.259	2.176	2.254	2.180	-
REVCAW	2.272	2.175	2.282	2.175	1.100

*Simetría C₂

Las distancias Me-N son parecidas también.

En lo referente a la planaridad el complejo de *refcode* ZEQBAY es plano. Los restantes son de un nuevo tipo: **conformación 24**:



Heptacoordinado

Es un macrociclo que tiene dos ligandos cloro y uno metilamino de fórmula $C_{16}H_{29}Cl_2N_5Zr$. El ángulo de mordedura de los dos halógenos es 83.67° . Los otros dos ángulos son próximos a 75° . Tiene dobles enlaces C-C por lo que el número de átomos de hidrógeno es muy inferior al esperado.

Las distancias y fórmula se recogen en las tablas siguientes:

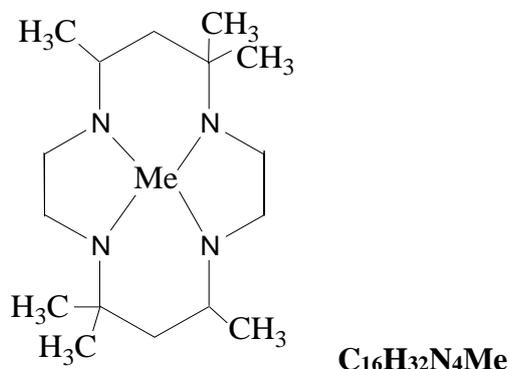
<i>Refcode</i>	Distancias (Å)						Fórmula
	d_1	d_2	d_3	d_4	d_5	d_6	
ZEQBOM	2.806	2.623	2.754	2.634	3.811	3.839	$C_{16}H_{29}Cl_2N_5Zr$

<i>Refcode</i>	Distancias (Å)				
	d_7	d_8	d_9	d_{10}	metal-plano
ZEQBOM	2.223	2.207	2.192	2.212	1.104

La estructura es casi plana, con valores de τ_6 y τ_{11} próximos a 145° .

IV.7.- ESTUDIO CONFORMACIONAL DEL MACROCICLO CON METILO EN POSICIONES C1, C3, C3, C6, C8 Y C8, COMPLEJADOS CON UN METAL

El esquema más simple del compuesto formado es:



Hay un total de 17 nuevos compuestos: 4 tetracoordinados, 1 pentacoordinado y 12 hexacoordinados, a los que hay que añadir los de la primera serie de transición, ya estudiados en otro TFE:

grupo 3	grupo 4	grupo 5	grupo 6	grupo 7	grupo 8	grupo 9	grupo 10	grupo 11	grupo 12
Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
			18	4	3	24	90	42	5
Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd
			1		1	5	1	2	6
La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg
							1		1

Tetracoordinados

De los 4 complejos tetracoordinados hay:

- 1 de paladio
- 1 de platino
- 2 de plata.

Los datos de estos compuestos, junto a los 30 de níquel y 12 de cobre tetracoordinados, nos permiten abordar el estudio de los grupos 10 y 11 (incompleto).

Grupo 10

En la tabla siguiente se recogen las distancias N-N y las fórmulas de nuestros compuestos así como los valores medios de los 30 de níquel:

Refcode	Distancias (Å)						Fórmula
	d_1	d_2	d_3	d_4	d_5	d_6	
Valor medio níquel	2.824	2.652	2.818	2.651	3.852	3.886	-
MOJBIX*	2.985	2.728	2.985	2.728	4.016	4.071	$C_{18}H_{36}N_4Pd^{2+} Pd(SCN)_4^-$
SONNIS*	3.024	2.767	3.021	2.767	4.083	4.110	$C_{16}H_{36}N_4Pt^{2+} 2 ClO_4^-$

*centro de inversión

Las distancias N-N aumentan al bajar del grupo 10.

Las distancias metal-N y metal-plano son:

Refcode	Distancias (Å)				
	d_7	d_8	d_9	d_{10}	metal-plano
Valor medio níquel	1.927	1.943	1.927	1.944	-
MOJBIX	2.008	2.036	2.008	2.036	0.000
SONNIS	2.042	2.055	2.042	2.055	0.000

Las distancias Me-N también aumentan al bajar en el grupo.

En lo referente a la planaridad las nuevas estructuras son del tipo **conformación 1** aunque el complejo MOJBIX tiene valores de τ_1 y τ_8 próximos a 30° .

Grupo 11 (incompleto)

En la tabla siguiente se recogen las distancias N-N y las fórmulas de nuestros compuestos así como los valores medios de los 12 de cobre:

Refcode	Distancias (Å)						Fórmula
	d_1	d_2	d_3	d_4	d_5	d_6	
Valor medio cobre	2.925	2.771	2.925	2.766	3.986	4.071	-
HALCEC**	3.244	2.866	3.244	2.866	4.310	4.319	$C_{16}H_{36}N_4Ag^{2+} 2 ClO_4^-$
TZTDAG 01*	3.200	2.904	3.200	2.904	4.318	4.325	$C_{16}H_{36}N_4Ag^{2+} 2 NO_3^-$
Valor medio plata	3.222	2.885	3.222	2.885	4.314	4.322	-

*centro de inversión

** eje C_2

El valor medio de las distancias aumenta al bajar en el grupo.

Las distancias metal-N y metal-plano son:

Refcode	Distancias (Å)				
	d_7	d_8	d_9	d_{10}	metal-plano
Valor medio cobre	1.993	2.030	1.993	2.030	-
HALCEC**	2.163	2.160	2.163	2.160	0.068
TZTDAG 01*	2.159	2.162	2.159	2.162	0.000
Valor medio plata	2.161	2.161	2.161	2.161	-

Las distancias Me-N también aumentan al bajar en el grupo.

En lo referente a la planaridad, todas son del tipo **conformación 1** a excepción de la estructura de refcode HALCEC que es del tipo **conformación 2**.

Pentacoordinados

Solo hay un complejo pentacoordinado, de rodio, de fórmula $C_{16}H_{39}N_4ORh^{2+} 2 CF_3O_3S^-$. Los datos de este compuesto, junto a los 3 de cobalto nos permiten abordar el estudio del grupo 9 (incompleto).

<i>Refcode</i>	Distancias (Å)					
	d_1	d_2	d_3	d_4	d_5	d_6
Valor medio cobalto	2.878	2.702	2.877	2.699	3.909	3.982
ILIDOX	2.994	2.815	2.988	2.811	4.092	4.113

Las distancias de N-N aumentan conforme bajamos por el grupo 9

Las distancias metal-N y metal-plano son:

<i>Refcode</i>	Distancias (Å)					
	d_7	d_8	d_9	d_{10}	<i>metal-plano</i>	σ
Valor medio cobalto	1.974	1.978	1.964	1.977	-	0.046
ILIDOX	2.046	2.060	2.047	2.055	0.004	0.008

Las distancias de Me-N aumentan conforme bajamos por el grupo 9

En lo referente a la planaridad los complejos de cobalto, ya estudiados, son del tipo **conformación**

1. El nuevo de rodio también lo es pero con valores de τ_2 y τ_9 de 26° .

Hexacoordinados

Los 12 nuevos complejos hexacoordinados, junto con los ya estudiados en otro TFE se resumen en la tabla siguiente:

grupo 6	grupo 8	grupo 9	grupo 12
cromo (18)	hierro (2)	cobalto (21)	cinc (1)
molibdeno (1)	rutenio (1)	rodio (4)	cadmio (5)
			mercurio (1)

Por tanto, podemos establecer comparaciones entre:

- grupo 12 (completo)
- grupos 6, 8 y 9 (incompletos)

y la segunda serie de transición:

- molibdeno, rutenio, rodio y cadmio.

Comenzamos por el grupo completo.

Grupo 12

Los 6 nuevos compuestos, 5 de cadmio y 1 de mercurio, tienen ángulos de mordedura próximos a 90° o mucho más bajos, mientras que el compuesto de cinc, ya estudiado, tiene un ángulo próximo a 180°.

En la tabla siguiente se recogen las distancias N-N y las fórmulas de todos los compuestos incluido el cinc, de *refcode* JEYFUP:

Refcode	Distancias (Å)						Fórmula
	d_1	d_2	d_3	d_4	d_5	d_6	
JEYFUP	3.071	2.867	3.071	2.867	4.177	4.226	C₄₈H₆₀N₆O₂Zn
COHGOX	3.135	2.921	3.179	2.989	3.418*	4.650	C₃₂H₇₂N₈Cl₂Cd₂²⁺ 2 ClO₄⁻
KOHTAE	3.209	2.941	3.214	2.945	3.437*	4.607	(C₁₁₀H₁₉₀N₂₀O₁₈Cd₄)_n
MAKPOF	3.193	2.948	3.264	2.956	3.537*	4.522	C₁₈H₄₀N₅O₃Cd⁺ NO₃⁻
UGOWOC	3.136	2.931	3.156	2.965	3.410*	4.586	C₄₀H₆₀N₈O₁₂S₄Cd₂
YAVFOS	3.169	2.910	3.212	2.939	3.494*	4.530	C₁₈H₄₀N₅O₃Cd⁺ NO₃⁻
valor medio cadmio	3.168	2.930	3.205	2.959	3.459*	4.579	-
BUPSUA	3.174	2.994	3.174	2.994	3.433*	4.454	C₁₆H₃₆N₄Cl₄Hg₂

*Compuestos hexacoordinados con distancias metal-plano altas

Algunas distancias aumentan conforme bajamos en el grupo.

Las distancias metal-N y metal-plano son:

Refcode	Distancias (Å)				
	d_7	d_8	d_9	d_{10}	metal-plano
JEYFUP	2.088	2.113	2.088	2.113	-
COHGOX	2.337	2.432	2.371	2.374	1.113
KOHTAE	2.317	2.355	2.335	2.343	1.013
MAKPOF	2.294	2.278	2.354	2.300	0.932
UGOWOC	2.352	2.349	2.391	2.384	1.003
YAVFOS	2.312	2.306	2.307	2.303	0.967
valor medio cadmio	2.322	2.344	2.357	2.341	-
BUPSUA	2.439	2.439	2.275	2.275	1.098

También aumentan algunas distancias Me-N al bajar en el grupo 12.

En lo referente a la planaridad el complejo de cinc JEYFUP, ya estudiado, con ángulo de mordedura 180° es del tipo **conformación 1**. Los nuevos complejos, todos con ángulo de mordedura próximo a 90° son del tipo **conformación 6**.

Grupo 6

Solo hay un compuesto hexacoordinado de molibdeno, de *refcode* SEDWON, cuya fórmula es $\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{N}_4\text{Cl}_2\text{Mo}^+ \text{CF}_3\text{O}_3\text{S}^-$ y el ángulo de mordedura Cl-Mo-Cl es de 85.40° . De los 18 complejos de cromo de un anterior TFE hay 11 con ángulos de mordedura próximos a 90° y serán los que utilizaremos a efectos de comparación.

En la tabla siguiente se recogen las distancias N-N del complejo de molibdeno y los valores medios de los de cromo con ángulo de mordedura próximo a 90° :

<i>Refcode</i>	Distancias (Å)					
	d_1	d_2	d_3	d_4	d_5	d_6
Valor medio cromo	2.947	2.864	2.945	2.826	3.204	4.227
SEDWON	3.080	2.847	3.152	2.868	3.162	4.359

En general, las distancias aumentan al bajar en el grupo.

Las distancias metal-N y metal-plano son:

<i>Refcode</i>	Distancias (Å)				
	d_7	d_8	d_9	d_{10}	<i>metal-plano</i>
Valor medio cromo	2.110	2.125	2.113	2.219	-
SEDWON	2.247	2.199	2.213	2.206	0.939

Las distancias Me-N aumentan al bajar en el grupo, excepto d_{10} .

En lo referente a la planaridad el único complejo de molibdeno, de *refcode* SEDWON, tiene una estructura que no está entre las descritas hasta ahora con planaridad en τ_4 , τ_6 , τ_7 , τ_{10} y τ_{14} .

Grupo 8

Solo hay un compuesto hexacoordinado de rutenio, de *refcode* WEMGAX, cuya fórmula es $C_{26}H_{44}N_6Ru^{2+} 2 PF_6^-$ y el ángulo de mordedura N-Ru-N es de 77.66° . De los 2 complejos de hierro de un anterior TFE hay uno con ángulo de mordedura próximo a 90° que utilizamos a efectos de comparación.

En la tabla siguiente se recogen las distancias N-N de los complejos de hierro y rutenio:

<i>Refcode</i>	Distancias (Å)					
	d_1	d_2	d_3	d_4	d_5	d_6
JAFKUW (Fe)	2.960	2.839	2.960	2.839	3.514	4.304
WEMGAX (Ru)	2.942	2.834	2.940	2.835	3.016	4.273

Las distancias N-N disminuyen al bajar en el grupo.

Las distancias metal-N y metal-plano son:

<i>Refcode</i>	Distancias (Å)				
	d_7	d_8	d_9	d_{10}	<i>metal-plano</i>
JAFKUW (Fe)	2.166	2.195	2.166	2.195	0.850
WEMGAX (Ru)	2.140	2.160	2.136	2.152	0.902

Las distancias Me-N disminuyen al bajar en el grupo 8. Las distancias metal-plano son altas.

En lo referente a la planaridad el complejo de rutenio es del tipo **conformación 6**, propia de los hexacoordinados con ángulos de mordedura próximos a 90° .

Grupo 9

Hay 4 complejos hexacoordinados de rodio, todos con ángulos de mordedura próximos a 180°. De los 21 complejos de cobalto de un anterior TFE hay 18 con ángulos de mordedura próximos a 180° y serán los que utilizaremos a efectos de comparación.

En la tabla siguiente se recogen las distancias N-N de los complejos de rodio, su fórmula y los valores medios de los de cobalto con ángulo de mordedura próximo a 180°:

Refcode	Distancias (Å)						Fórmula
	d_1	d_2	d_3	d_4	d_5	d_6	
valor medio cobalto	2.891	2.648	2.889	2.643	3.875	3.959	-
CIVHUM	3.078	2.802	3.078	2.802	4.145	4.179	C₁₆H₃₉N₄ORh²⁺ 2 ClO₄⁻
MALMUH	3.089	2.804	3.043	2.794	4.128	4.174	C₁₈H₃₉N₅O₂Rh²⁺ 2 CF₃O₃S⁻
NADRUH	3.099	2.805	3.059	3.794	4.148	4.175	C₁₆H₃₈N₅O₃Rh²⁺ 2 ClO₄⁻
NADSAO	3.084	2.812	3.084	2.812	4.165	4.182	C₁₆H₄₀N₄O₂Rh²⁺ 2 ClO₄⁻
valor medio rodio	3.088	2.806	3.066	2.801	4.145	4.178	-

Los valores medios de las distancias N-N aumentan al bajar en el grupo.

Las distancias metal-N y metal-plano son:

Refcode	Distancias (Å)				
	d_7	d_8	d_9	d_{10}	metal-plano
valor medio cobalto	1.966	1.974	1.957	1.976	-
CIVHUM*	2.073	2.090	2.073	2.090	0.000
MALMUH	2.067	2.100	2.062	2.075	0.029
NADRUH	2.074	2.098	2.075	2.078	0.034
NADSAO*	2.083	2.091	2.083	2.091	0.000
valor medio rodio	2.074	2.095	2.073	2.084	-

*centro de inversión

Los valores medios de las distancias Me-N aumentan al bajar en el grupo.

En lo referente a la planaridad, todos los complejos incluidos los de cobalto ya estudiados son del tipo **conformación 1**.

Segunda serie de transición

Existen complejos de molibdeno, rutenio, rodio y cadmio.

En la tabla siguiente se recogen las distancias más importantes para estos complejos:

<i>Metales</i>	Distancias (Å)									
	d_1	d_2	d_3	d_4	d_5	d_6	d_7	d_8	d_9	d_{10}
Molibdeno (1)	3.080	2.847	3.152	2.868	3.162	4.359	2.247	2.199	2.213	2.206
Rutenio (1)	2.942	2.834	2.940	2.835	3.016	4.273	2.140	2.160	2.136	2.152
Rodio (4)	3.088	2.806	3.066	2.801	4.145	4.178	2.074	2.095	2.073	2.084
Cadmio (5)	3.168	2.930	3.205	2.959	3.459	4.579	2.322	2.344	2.357	2.341

En las gráficas siguientes se observan las variaciones de estas distancias según el metal:

distancias d_1/d_3

	Mo	Ru	Rh	Cd
3.150				■
3.100	■		■	
3.050				
3.000				
2.950		■		

distancias d_2/d_4

	Mo	Ru	Rh	Cd
2.925				■
2.900				
2.875				
2.850	■			
2.825		■		
2.800			■	

distancias d_5

	Mo	Ru	Rh	Cd
4.250			■	
4.000				
3.750				
3.500				■
3.250	■			
3.000		■		

distancias d₆

	Mo	Ru	Rh	Cd
4.600				■
4.500				
4.400	■			
4.300		■		
4.200			■	

distancias d₇/d₉

	Mo	Ru	Rh	Cd
2.300				■
2.250	■			
2.200				
2.150		■		
2.100			■	

distancias d₈/d₁₀

	Mo	Ru	Rh	Cd
2.350				■
2.300				
2.250				
2.200	■			
2.150		■	■	
2.000				

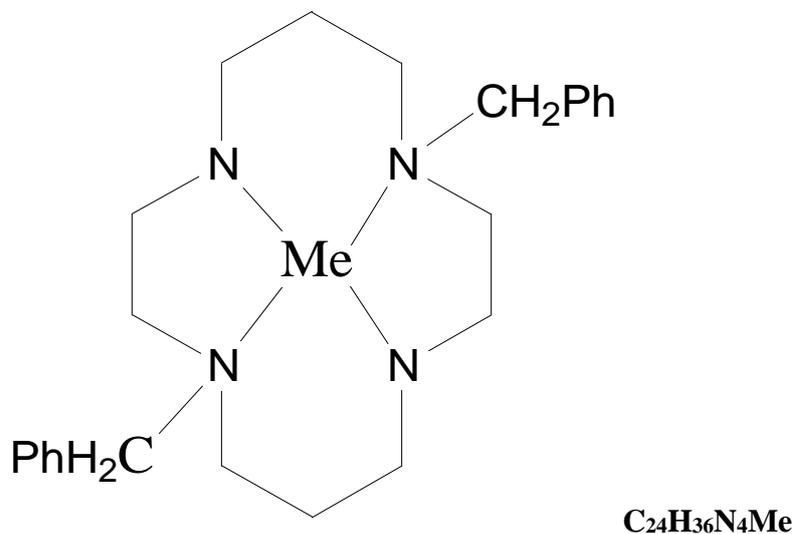
Estos resultados sugieren las siguientes conclusiones:

- Con pocas excepciones las mayores distancias se dan en los complejos de cadmio y las menores en los de rodio.
- El orden global sería:

Cadmio > Molibdeno > Rutenio > Rodio

IV.8.- ESTUDIO DEL MACROCICLO CON FENILMETILO COMO SUSTITUYENTE EN LOS ÁTOMOS DE NITRÓGENO N2 Y N4 COMPLEJADO CON UN METAL

El esquema se recoge en la siguiente figura:



No se ha estudiado en ningún TFE los complejos de la primera serie de transición. Los resultados encontrados para la segunda y tercera series son:

Grupo 4	Grupo 10	Grupo 12
Zr (15)	Pd (1)	Cd (2)
Hf (1)	-	-

Grupo 4 (incompleto)

Hay 15 complejos de zirconio y uno de hafnio. Los complejos de zirconio son:

- 1 pentacoordinado, de *refcode* VUFYUR
- 13 hexacoordinados
- 1 heptacoordinado, CEPFIO. Se trata de dos moléculas tetracoordinadas en las que los átomos de zirconio, separados por una distancia de 3.157 Å, están unidos por 3 puentes de hidrógeno.

El complejo de hafnio, YERPOB, es hexacoordinado por lo que lo estudiamos junto a las 13 de zirconio también hexacoordinados. Todas son monodentadas con ángulo de mordedura próximos a 90°. Los complejos de *refcode* MUQMIV, MUQMOB y POLRUE llevan sustituyentes en los dos anillos bencénicos.

Las distancias N-N y las fórmulas de todos los compuestos del grupo son:

Refcode	Distancias (Å)						Fórmula
	d_1	d_2	d_3	d_4	d_5	d_6	
VUFYUR (penta-)	3.086	2.783	3.059	2.788	3.764	4.474	C₃₆H₅₁N₅Zr
AKOPIA	3.367	2.709	3.291	2.686	3.367	4.803	C₃₈H₄₈N₆O₄Zr
AKOPOG	3.067	2.686	3.114	2.671	3.581	4.535	C₃₂H₅₂N₄Zr
GEWKIE	3.041	2.704	3.002	2.666	3.569	4.465	C₂₇H₄₁N₄ClOZr
GEWKOK	3.000	2.676	2.996	2.657	3.522	4.446	C₃₆H₄₄N₄S₂Zr
GEWKUQ	3.021	2.657	3.031	2.720	3.550	4.490	C₃₆H₄₄N₄O₂Zr
HATDEN	3.031	2.648	3.023	2.646	3.513	4.470	C₃₀H₄₈N₄O₂Zr
MUQMIV*	2.935	2.654	2.935	2.654	3.455	4.403	C₂₆H₃₂N₄Cl₂F₆Zr
MUQMOB	2.987	2.664	2.973	2.681	3.501	4.448	C₃₂H₅₀N₄Cl₂Zr
POLRUE*	2.957	2.666	2.957	2.666	3.454	4.444	C₂₈H₄₂N₄Cl₂Zr
VUFYIF	3.014	2.694	3.008	2.659	3.487	4.506	C₂₈H₄₄N₅ClZr
VUFYOL	3.020	2.686	3.007	2.688	3.513	4.500	C₃₆H₅₂N₅ClZr
VUFZAY	3.023	2.687	2.985	2.682	3.498	4.493	C₄₀H₅₃N₆ClZr
YERPIV*	2.939	2.663	2.939	2.663	3.480	4.320	C₂₄H₃₄N₄Cl₂Zr
Valor medio zirconio (hexa-)	3.031	2.676	3.020	2.672	3.499	4.486	-
YERPOB hafnio (hexa-)	2.917	2.645	2.917	2.645	3.422	4.377	C₂₄H₃₄N₄Cl₂Hf
CEPFIO (hepta-)	2.969	2.718	2.996	2.698	3.455	4.487	C₄₈H₇₁N₈Zr₂⁺ C₆H₁₆B⁻

*eje C₂

Hay mayores distancias en los complejos penta- de zirconio, y los complejos hepta- tienen distancias ligeramente mayores que las de los hexa-.

Las distancias Me-N y Me-plano de N son:

Refcode	Distancias (Å)				
	d_7	d_8	d_9	d_{10}	metal-plano
VUFYUR* (penta-)	2.115	2.347	2.120	2.365	0.864
AKOPIA	2.095	2.447	2.114	2.461	0.883
AKOPOG	2.099	2.474	2.093	2.456	1.028

GEWKIE	2.093	2.513	2.065	2.446	1.073
GEWKOK	2.069	2.457	2.064	2.426	1.045
GEWKUQ	2.095	2.475	2.076	2.496	1.080
HATDEN	2.097	2.474	2.078	2.477	1.096
MUQMIV	2.044	2.462	2.044	2.462	1.098
MUQMOB	2.058	2.449	2.055	2.464	1.061
POLRUE	2.044	2.441	2.044	2.441	1.052
VUFYIF	2.070	2.507	2.058	2.507	1.102
VUFYOL	2.070	2.485	2.073	2.554	1.115
VUFZAY	2.066	2.578	2.075	2.522	1.157
YERPIV	2.062	2.437	2.062	2.437	1.079
Valor medio zirconio (hexa-)	2.074	2.477	2.069	2.473	1.067
YERPOB hafnio (hexa-)	2.028	2.417	2.028	2.417	1.049
CEPFIO (hepta-)	2.062	2.348	2.059	2.390	0.968

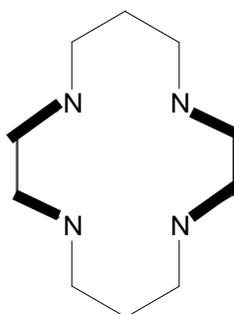
*El valor de σ es 0.300

Las distancias metal-N no tienen tendencia clara de variación. Las distancias metal-plano, muy elevadas, son del mismo orden en ambos tipos de complejos.

En lo referente a la planaridad todas son de un nuevo tipo, **conformación 25**, excepto:

- AKOPIA, que es del tipo **conformación 2**
- VUFYUR, que del tipo **conformación 1** pero con signos diferentes en los ángulos de torsión no planares
- CEPFIO, que es del tipo **conformación 6** pero con el valor de τ_7 muy alejado de la planaridad.

El esquema de la **conformación 25** es:



Grupo 10

Solo hay un complejo, tetracoordinado de paladio, con centro de inversión.

Las distancias N-N, metal-N, metal-plano y la fórmula del complejo se recogen en las tablas siguientes:

<i>Refcode</i>	Distancias (Å)						Fórmula
	<i>d</i> ₁	<i>d</i> ₂	<i>d</i> ₃	<i>d</i> ₄	<i>d</i> ₅	<i>d</i> ₆	
TANXEM	3.026	2.797	3.026	2.797	4.096	4.146	C₂₄H₃₆N₄Pd²⁺ 2ClO₄⁻

<i>Refcode</i>	Distancias (Å)				
	<i>d</i> ₇	<i>d</i> ₈	<i>d</i> ₉	<i>d</i> ₁₀	<i>distancia metal-plano</i>
TANXEM	2.048	2.073	2.048	2.073	0.000

En lo referente a la planaridad la estructura es del tipo **conformación 1**.

Grupo 12

Hay dos complejos hexacoordinados, ambos de cadmio, uno monodentado con ángulo de mordedura de 80° y otro bidentado con ángulo de 53°.

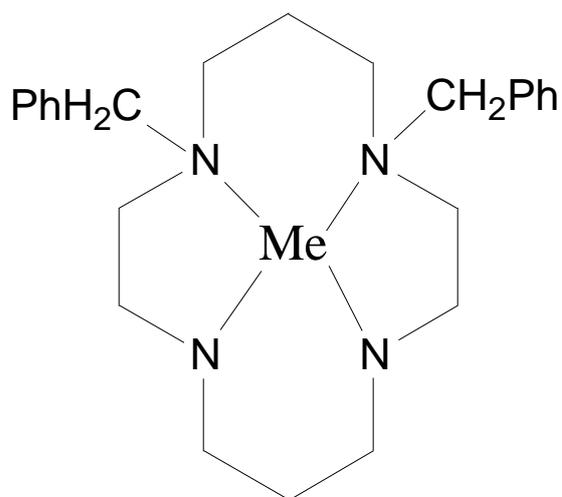
Las distancias N-N, metal-N, metal-plano y las fórmulas de los dos complejos se recogen en las tablas siguientes:

Refcode	Distancias (Å)						Fórmula
	d_1	d_2	d_3	d_4	d_5	d_6	
AQUFAU	3.294	3.031	3.341	2.947	4.130	4.621	C₃₃H₄₄N₆O₆SCd
HADZOC	3.307	2.990	3.367	2.978	4.057	4.686	C₂₄H₃₆N₅O₃Cd⁺NO₃⁻
valor medio	3.301	3.010	3.354	2.963	4.094	4.654	-

Refcode	Distancias (Å)				
	d_7	d_8	d_9	d_{10}	distancia metal-plano
AQUFAU	2.305	2.365	2.367	2.358	0.789
HADZOC	2.259	2.372	2.267	2.369	0.681
valor medio	2.282	2.369	2.317	2.364	-

En lo referente a la planaridad ambas son del tipo **conformación 2**.

Hay, además, dos complejos con los grupos fenilmetilo en los átomos N1 y N2. El esquema es:



Uno de ellos, de paladio, de *refcode* TANXAI, es similar al estudiado anteriormente, TANXEM, con la única diferencia de los átomos de nitrógeno unidos a los sustituyentes. El otro, de cadmio, de *refcode* HADZIW, tiene un ángulo de mordedura de 53°, similar al del complejo ya estudiado de *refcode* HADZOC. Por ello, vamos a comparar ambas parejas:

Las distancias N-N son:

<i>Refcode</i>	Distancias (Å)						Fórmula
	d_1	d_2	d_3	d_4	d_5	d_6	
TANXEM	3.026	2.797	3.026	2.797	4.096	4.146	$\text{C}_{24}\text{H}_{36}\text{N}_4\text{Pd}^{2+} 2 \text{ClO}_4^-$
TANXAI	3.129	2.818	2.950	2.798	4.135	4.139	$\text{C}_{24}\text{H}_{36}\text{N}_4\text{Pd}^{2+} 2 \text{PF}_6^-$

Las distancias son muy parecidas.

Las distancias metal-N y metal-plano son:

<i>Refcode</i>	Distancias (Å)				
	d_7	d_8	d_9	d_{10}	<i>metal-plano</i>
TANXEM	2.048	2.073	2.048	2.073	0.000
TANXAI	2.094	2.080	2.047	2.058	0.047

Las distancias son muy parecidas.

En lo referente a la planaridad también es del tipo **conformación 1**.

Para la otra pareja las distancias se recogen en las tablas siguientes:

<i>Refcode</i>	Distancias (Å)						Fórmula
	d_1	d_2	d_3	d_4	d_5	d_6	
HADZIW	3.442	2.938	3.314	2.998	4.165	4.623	$\text{C}_{24}\text{H}_{36}\text{N}_5\text{O}_3\text{Cd}^+ \text{NO}_3^-$
HADZOC	3.307	2.990	3.367	2.978	4.057	4.686	$\text{C}_{24}\text{H}_{36}\text{N}_5\text{O}_3\text{Cd}^+ \text{NO}_3^-$

Las distancias son muy parecidas.

Refcode	Distancias (Å)				
	d_7	d_8	d_9	d_{10}	<i>distancia metal-plano</i>
HADZIW	2.320	2.364	2.284	2.307	0.654
HADZOC	2.259	2.372	2.267	2.369	0.681

Las distancias son muy parecidas.

Hay 3 complejos que no se pueden clasificar según los criterios anteriores:

- JEDDIF, tetracoordinado de paladio
- GAFZIX, tetracoordinado de plata, con dos átomos de flúor en cada anillo bencénico
- MEFHIO, pentacoordinado de cadmio, con antraceno unido a metilo en lugar de benceno.

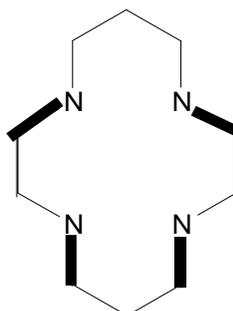
Los datos de los dos primeros, comparables, se recogen en las siguientes tablas:

Refcode	Distancias (Å)						Fórmula
	d_1	d_2	d_3	d_4	d_5	d_6	
JEDDIF	3.115	2.841	3.104	2.832	4.136	4.197	$\text{C}_{38}\text{H}_{48}\text{N}_4\text{Pd}^{2+} 2 \text{PF}_6^-$
GAFZIX	3.576	3.114	3.529	3.049	4.646	4.755	$\text{C}_{38}\text{H}_{40}\text{N}_4\text{F}_8\text{Ag}^+ \text{CF}_3\text{O}_3\text{S}^-$

Refcode	Distancias (Å)				
	d_7	d_8	d_9	d_{10}	<i>distancia metal-plano</i>
JEDDIF	2.079	2.098	2.104	2.105	0.100
GAFZIX	2.394	2.446	2.365	2.465	0.564

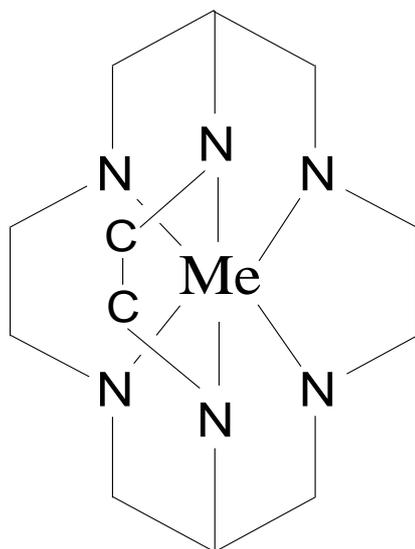
El complejo de *refcode* GAFZIX tiene distancias muy elevadas.

En lo referente a la planaridad, la de *refcode* JEDDIF es del tipo **conformación 2** y GAFZIX es un nuevo tipo, **conformación 26**, cuyo esquema es:



IV.9.- ESTUDIO DEL MACROCICLO CON PUENTE N-C-C-N COMPLEJADO CON UN METAL

En la búsqueda de complejos de metales de la segunda y tercera serie transición aparece un macrociclo con puentes internos que da lugar a un complejo hexacoordinado con 6 enlaces metal-N. Esto implica la existencia de 3 anillos macrocíclicos para cada uno de los complejos. El esquema es:



Los 7 complejos obtenidos son de 6 metales diferentes. Como cada complejo tiene 3 anillos macrocíclicos las distancias que utilizaremos para cada complejo serán los valores medios de dichos anillos.

En la tabla siguiente se observa su distribución:

Grupo 8	Grupo 9	Grupo 10	Grupo 11	Grupo 12
rutenio	rodio		plata	cadmio (2)
		platino		mercurio

Vamos a estudiarlas como grupo 12 y como segunda y tercera series de transición.

Grupo 12

Las distancias N-N son:

Refcode	Distancias (Å)						Fórmula
	d_1	d_2	d_3	d_4	d_5	d_6	
HUMBOH	3.133	2.957	3.162	2.957	3.855	4.491	$C_{14}H_{36}N_8Cd^{4+}$ 4 NO_3^-
NESWOZ	3.147	2.943	3.154	2.943	3.848	4.483	$C_{15}H_{36}N_7OCd^{3+}$ ClO_4^- 2 NO_3^-
valor medio cadmio	3.140	2.950	3.158	2.950	3.852	4.487	-
HUMBUN	3.232	2.979	3.206	2.979	3.939	4.562	$C_{14}H_{36}N_8Hg^{4+}$ 4 NO_3^-

Los valores medios de las distancias aumentan conforme bajamos en el grupo.

Las distancias metal-N y metal-plano son:

Refcode	Distancias (Å)				
	d_7	d_8	d_9	d_{10}	metal-plano
HUMBOH	2.303	2.303	2.298	2.298	0.881
NESWOZ	2.290	2.290	2.312	2.312	0.885
valor medio cadmio	2.297	2.297	2.305	2.305	-
HUMBUN	2.341	2.341	2.347	2.347	0.905

Los valores medios de las distancias Me-N aumentan al bajar en el grupo.

En lo referente a la planaridad las dos primeras son del tipo **conformación 1** mientras que HUM-BOD, es también **conformación 1** pero con signos diferentes en los ángulos de torsión no planares.

Segunda serie de transición

Todas las distancias y las fórmulas se recogen en las tablas siguientes:

Refcode	Distancias (Å)						Fórmula
	d_1	d_2	d_3	d_4	d_5	d_6	
JASFOY	2.970	2.797	2.975	2.797	3.131	4.181	C₁₄H₃₂N₆Ru³⁺ 3 CF ₃ O ₃ S ⁻
LEJDAF	2.932	2.787	2.953	2.801	3.029	4.131	C₁₅H₃₃N₇O₂Rh³⁺ Cl ₄ Zn ²⁻ Cl ⁻
HUMBIB	3.167	2.882	3.136	2.882	3.777	4.445	C₁₄H₃₆N₈Ag⁴⁺ 4 NO ₃ ⁻
HUMBOH	3.133	2.957	3.162	2.957	3.855	4.491	C₁₄H₃₆N₈Cd⁴⁺ 4 NO ₃ ⁻
NESWOZ	3.147	2.943	3.154	2.943	3.848	4.483	C₁₅H₃₆N₇OCd³⁺ ClO ₄ ⁻ 2 NO ₃ ⁻
valor medio cadmio	3.140	2.950	3.158	2.950	3.852	4.487	-

Refcode	Distancias (Å)				
	d_7	d_8	d_9	d_{10}	metal-plano
JASFOY	2.091	2.092	2.103	2.103	0.781
LEJDAF	2.070	2.062	2.067	2.076	0.763
HUMBIB	2.360	2.193	2.228	2.255	0.881
HUMBOH	2.303	2.303	2.298	2.298	0.881
NESWOZ	2.290	2.290	2.312	2.312	0.885
valor medio cadmio	2.297	2.297	2.305	2.305	-

El bajo número de cada tipo de complejo según el metal no permite extraer conclusiones.

En lo referente a la planaridad de las nuevas estructuras la de refcode JASFOY es del tipo **conformación 16** con el valor de τ_{10} próximo a 106°, LEJDAF es del tipo **conformación 25** y HUMBIB es del tipo **conformación 1**.

Tercera serie de transición

Las distancias N-N y las fórmulas se recogen en las tablas siguientes:

Refcode	Distancias (Å)						Fórmula
	d_1	d_2	d_3	d_4	d_5	d_6	
GIMRID*	2.944	2.793	2.909	2.793	3.012	4.110	C₁₄H₃₄N₈O₂Pt⁴⁺ 4 CF ₃ SO ₃ ⁻
HUMBUN	3.232	2.979	3.206	2.979	3.939	4.562	C₁₄H₃₆N₈Hg⁴⁺ 4 NO ₃ ⁻

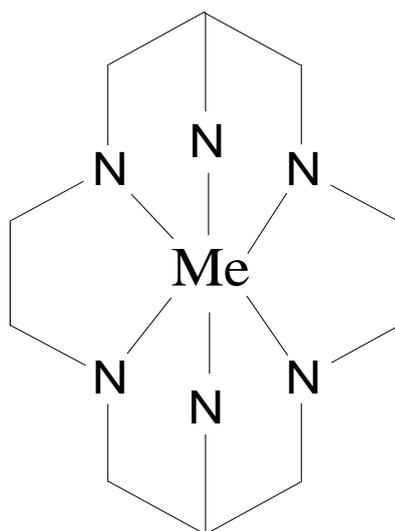
Refcode	Distancias (Å)				
	d_7	d_8	d_9	d_{10}	metal-plano
GIMRID*	2.069	2.057	2.088	2.043	0.756
HUMBUN	2.341	2.341	2.347	2.347	0.905

* Distancias algo diferentes en los 3 anillos, valores promedio

El bajo número de cada tipo de complejo según el metal no permite extraer conclusiones.

En lo referente a la planaridad, [la nueva estructura estudiada, de refcode GIMRID](#), tiene 3 macrociclos con valores de ángulos de torsión diferentes. La más reconocible de ellas es del tipo **conformación 8**.

Hay, además, otro macrociclo cuyo esquema y fórmula mínima es:



Las distancias y fórmulas de los 2 complejos de este tipo se recogen en las tablas siguientes:

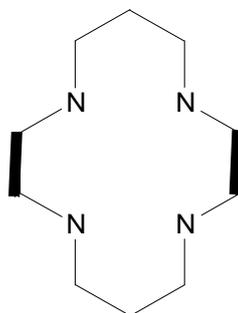
Refcode	Distancias (Å)						Fórmula
	d_1	d_2	d_3	d_4	d_5	d_6	
SERHUS*	2.963	2.815	2.963	2.815	4.074	4.100	$C_{12}H_{30}N_6Rh^{3+} 3 ClO_4^-$
VOPLER	3.095	2.893	3.104	2.885	3.468	4.561	$C_{12}H_{30}N_6Cd^{2+} 2 ClO_4^-$

*centro de inversión

Refcode	Distancias (Å)				
	d_7	d_8	d_9	d_{10}	metal-plano
SERHUS	2.037	2.050	2.037	2.050	0.000
VOPLER	2.411	2.422	2.422	2.416	1.245

El bajo número de cada tipo de complejo según el metal no permite extraer conclusiones.

En lo referente a la planaridad [la estructura de refcode SERHUS solo tiene 2 planos](#). Se trata de una nueva estructura que denominamos **conformación 27**:



La otra estructura, VOPLER, es del tipo **conformación 6**.

Hay, además, 6 estructuras con puentes internos distintos a los anteriores:

- BEQLUE, con puente C-C entre dos átomos de nitrógeno opuestos
- con un puente Me-N-C-C-N. La de refcode AZAYEG es pentacoordinada; ITAXEH, heptacoordinada
- con un puente metal-C-C-C-N y otro metal-O-C-N: KOVJUC
- con dos puentes N-C-C-C-metal: KOVKAJ; con dos puentes N-C-C-C-O-metal: VEWPEU. Es la única estructura de nuestro estudio que lleva el lantano como metal.

Las distancias y fórmulas de estos complejos se recogen en las tablas siguientes:

Refcode	Distancias (Å)						Fórmula
	d_1	d_2	d_3	d_4	d_5	d_6	
BEQLUE	3.210	2.832	3.004	3.019	2.955	4.167	$C_{14}H_{30}N_4ClPd^+ Cl^-$
AZAYEG	3.155	2.922	3.258	2.977	3.370	4.684	$C_{18}H_{30}N_7O_3Cd^+ NO_3^-$
ITAXEH	3.408	2.915	3.456	2.999	4.182	4.694	$C_{24}H_{35}N_7O_2Hg^{2+}$ $2ClO_4^-$
KOVJUC	3.252	2.665	2.984	2.987	3.906	4.459	$C_{38}H_{54}N_6OZr$
KOVKAJ	3.199	2.756	3.200	2.877	3.448	4.721	$C_{38}H_{54}N_6OZr$
VEWPEU	3.480	3.154	3.346	3.155	4.545	4.747	$C_{42}H_{70}N_4O_2ClLa$

Refcode	Distancias (Å)				
	d_7	d_8	d_9	d_{10}	metal-plano
BEQLUE	2.461	2.077	2.112	2.101	0.892 ($\sigma=0.028$)
AZAYEG	2.377	2.339	2.347	2.485	1.116
ITAXEH	2.260	2.295	2.297	2.434	0.595 ($\sigma=0.545$)
KOVJUC	2.418	2.527	2.090	2.660	1.222
KOVKAJ	2.466	2.470	2.090	2.498	1.093
VEWPEU	2.732	2.788	2.815	2.920	1.582

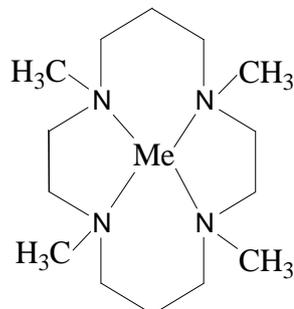
El bajo número de cada tipo de complejo según el metal no permite extraer conclusiones.

En lo referente a la planaridad los resultados son muy diversos:

- BEQLUE y AZAYEG, **conformación 6**
- ITAXEH y KOVKAJ, **conformación 2**
- KOVJUC presenta una planaridad que no está entre las encontradas hasta ahora.
- VEWPEU, **conformación 26**.

IV.10.- ESTUDIO DEL MACROCICLO CON METILO COMO SUSTITUYENTE EN LOS ÁTOMOS DE NITRÓGENO COMPLEJADO CON UN METAL

El esquema del complejo formado es:



Solamente hay complejos de metales de los grupos 8 a 12. En la tabla siguiente se recogen todos los compuestos encontrados incluyendo los de la primera serie de transición, ya estudiados en otro TFE:

Grupo 8	Grupo 9	Grupo 10	Grupo 11	Grupo 12
Fe (5)	Co (4)	Ni (16)	Cu (5)	Zn (3)
Ru (9)	Rh (1)	Pd (1)	Ag (4)	Cd (4)
Os (1)		Pt (1)		

Aunque el número de datos es bajo vamos a estudiar los complejos por grupos, comenzando por los que están completos.

Grupo 8

De los 5 complejos de hierro, ya estudiados, hay 3 pentacoordinados y 2 hexacoordinados. Los 9 complejos de rutenio y el de osmio son hexacoordinados. Todos ellos tienen un ángulo de mordedura próximo a 180° lo que permite efectuar una buena comparación entre todos ellos. El complejo de rutenio de *refcode* DAGVUC01 y el de osmio tienen centro de inversión y los de rutenio, FIVFAR y FUMBUL, un plano C2-C7.

En la tabla siguiente se recogen los datos de las distancias N-N y la fórmula de todos los complejos a estudiar:

<i>refcode</i>	Distancias (Å)						fórmula
	<i>d</i> ₁	<i>d</i> ₂	<i>d</i> ₃	<i>d</i> ₄	<i>d</i> ₅	<i>d</i> ₆	
TMZHFE	3.046	2.821	3.103	2.803	4.163	4.169	C₁₆H₃₅N₅OFe²⁺ 2 F₃O₃S⁻
WUSJOJ	3.119	2.793	3.086	2.808	4.175	4.183	C₁₄H₃₃N₅O₂Fe²⁺ 2 ClO₄⁻
Valor medio hierro	3.083	2.807	3.095	2.806	4.169	4.176	
CURPEK	3.031	2.976	2.951	3.045	4.224	4.262	C₁₆H₃₅N₅ORu²⁺ 2 PF₆⁻
DAGVIQ	3.161	2.889	3.126	2.791	4.222	4.245	C₁₄H₃₂N₄ClORu⁺ ClO₄⁻
DAGVUC01	3.198	2.865	3.198	2.865	4.290	4.298	C₁₄H₃₂N₄O₂Ru²⁺ 2 ClO₄⁻
FIVFAR	3.166	2.873	3.136	2.873	4.264	4.264	C₁₅H₃₂N₅O₂Ru⁺ ClO₄⁻
FUMBUL	3.098	2.908	3.122	2.908	4.258	4.258	C₁₄H₃₂N₆FRu⁺ BF₄⁻
FUNGUQ	3.193	2.881	3.143	2.883	4.271	4.286	C₁₆H₃₅N₈Ru⁺ PF₆⁻
MANNIA	3.150	2.936	3.149	2.873	4.275	4.290	C₂₂H₃₉N₈ORu⁺ PF₆⁻
MANNOG	3.144	2.890	3.150	2.841	4.224	4.282	C₃₂H₄₇N₈PRu⁺ PF₆⁻
XUWHON	3.206	2.869	3.164	2.865	4.275	4.295	C₁₄H₃₃N₆ORu⁺ PF₆⁻
Valor medio rutenio	3.150	2.899	3.127	2.883	4.256	4.276	
TEMWEN osmio	3.147	2.859	3.147	2.859	4.253	4.253	C₁₄H₃₂N₄O₂Os²⁺ 2 FeP⁻

El valor medio de las distancias de los complejos de hierro es algo inferior al de los complejos de rutenio y al de osmio, da valores similares.

Las distancias metal-N y metal-plano de N se recogen en la tabla siguiente:

<i>refcode</i>	Distancias(Å)				<i>metal-plano</i>
	<i>d</i> ₇	<i>d</i> ₈	<i>d</i> ₉	<i>d</i> ₁₀	
TMZHFE	2.067	2.068	2.109	2.116	0.033
WUSJOJ	2.087	2.105	2.089	2.077	0.157
Valor medio hierro	2.077	2.087	2.099	2.097	-
CURPEK	2.140	2.141	2.085	2.125	0.062
DAGVIQ	2.066	2.158	2.157	2.091	0.030

DAGVUC01	2.145	2.149	2.145	2.149	0.000
FIVFAR	2.134	2.134	2.132	2.132	0.061
FUMBUL	2.125	2.125	2.139	2.139	0.118
FUNGUQ	2.133	2.190	2.139	2.100	0.025
MANNIA	2.140	2.160	2.136	3.135	0.058
MANNOG	2.095	2.166	2.135	2.116	0.053
XUWHON	2.137	2.150	2.142	2.147	0.082
Valor medio rutenio	2.124	2.153	2.134	2.126	-
TEMWEN osmio	2.126	2.127	2.126	2.127	0.000

Estas distancias cumplen el mismo esquema que las anteriores: menor valor para los complejos de hierro y similares para los de rutenio y el de osmio.

Las distancias metal-plano de N son bajas, propias de los complejos hexacoordinados con ángulos de mordedura próximos a 180°.

En lo referente a la planaridad los 2 complejos de hierro, ya estudiados en otro TFE, y algunos de rutenio son del tipo **conformación 18**:

- TMZHFE (hierro)
- WUSJOJ (hierro)
- CURPEK
- FIVFAR
- FUMBUL
- XUWHON.

El complejo de rutenio, de *refcode* DAGVUC01, es del tipo **conformación 1**. Los restantes de rutenio son también de esa misma conformación pero con el ángulo de torsión τ_4 lejos de la planaridad:

- DAGVIQ
- FUNGUQ
- MANNIA
- MANNOG.

El complejo de osmio es del tipo **conformación 24**.

Grupo 9

Hay 4 compuestos de cobalto, ya estudiados, 2 de ellos pentacoordinados y otros 2 hexacoordinados con ángulo de mordedura próximo a 90°. También hay un compuesto hexacoordinado de rodio, con ángulo de mordedura próximo a 180° y con plano de simetría C2-C7. Pese a que los ángulos de mordedura son diferentes en los compuestos de cobalto, compararemos los datos de los complejos hexacoordinados.

En la tabla siguiente se recogen los datos de las distancias N-N y la fórmula de estos complejos:

<i>refcode</i>	Distancias (Å)						Fórmula
	d_1	d_2	d_3	d_4	d_5	d_6	
SEDKUI	3.317	2.990	3.370	2.987	3.443	4.481	$C_{21}H_{37}N_4O_2Co^+ PF_6^-$
IGAJAB	3.174	2.994	3.193	3.003	3.399	4.371	$C_{28}H_{40}N_4O_2Co^+ PF_6^-$
Valor medio cobalto	3.246	2.992	3.282	2.995	3.421	4.426	
GELLOY rodio	3.146	2.905	2.984	2.905	4.222	4.222	$C_{14}H_{32}N_4Cl_2Rh^+ PF_6^-$

Excepto la distancia d_5 , siempre significativamente menor que d_6 en los complejos hexacoordinados con ángulos de mordedura próximos a 90°, **las restantes distancias son menores en el compuesto de rodio.**

Las distancias metal-N y metal plano de N se recogen en la tabla siguiente:

<i>refcode</i>	Distancias(Å)				<i>metal-plano</i>
	d_7	d_8	d_9	d_{10}	
SEDKUI	2.238	2.210	2.243	2.289	0.727
IGAJAB	2.222	2.181	2.226	2.191	0.746
Valor medio cobalto	2.230	2.196	2.235	2.240	
GELLOY rodio	2.110	2.110	2.114	2.114	0.017

Las distancias metal-N son también menores para el complejo de rodio. Las distancias metal-plano de N no son comparables aunque se sigue dando el hecho de que son mucho mayores en los compuestos hexacoordinados con ángulos de mordedura próximos a 90°.

En lo referente a la planaridad el complejo de rodio es del tipo **conformación 1.**

Grupo 10

De los 16 complejos de níquel, ya estudiados, 4 son tetracoordinados, 9 pentacoordinados y 3 hexacoordinados. Hay, además, 1 de paladio y otro de platino, ambos tetracoordinados. Por ello, aunque con pocos datos, vamos a comparar los parámetros de todos los complejos tetracoordinados, 5 en total. Los complejos de níquel de *refcode* DONCAK y ZIMWUM, tienen centro de inversión y el de níquel y el de platino un plano C3-C7.

En la tabla siguiente se recogen los datos de las distancias N-N y la fórmula de estos complejos:

<i>refcode</i>	Distancias (Å)						Fórmula
	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	$C_{14}H_{32}N_4Ni^{2+} 2 ClO_4^-$
DONCAK	2.876	2.751	2.876	2.751	3.977	3.982	$C_{14}H_{32}N_4Ni^{2+} 2 CF_3O_3S^-$
DITMUO	2.927	2.717	2.903	2.716	3.933	3.955	$C_{14}H_{32}N_4Ni^{2+} 2 CF_3O_3S^-$
ZIMWUM	3.078	2.881	3.078	2.881	4.191	4.240	$C_{14}H_{32}N_4Ni^+ Na^+$ 2 CF...
Valor medio níquel	2.889	2.758	2.900	2.703	3.938	3.963	-
FAZYEK paladio	2.968	2.859	2.946	2.859	4.113	4.113	$C_{14}H_{32}N_4Pd^{2+} 2 PF_6^-$
PIGJIY platino	2.960	2.855	2.964	2.855	4.114	4.114	$C_{14}H_{32}N_4Pt^{2+} 2 ClO_4^-$

Las distancias son parecidas en los complejos de *refcode* FAZYEK y PIGJIY. Los valores medios para los complejos de níquel son menores.

Las distancias metal-N y metal plano de N se recogen en la tabla siguiente:

<i>refcode</i>	Distancias(Å)				<i>metal-plano</i>
	d_7	d_8	d_9	d_{10}	
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
ZIMWUM	2.095	2.120	2.095	2.120	0.000
Valor medio níquel	1.981	1.989	1.972	1.989	
FAZYEK paladio	2.051	2.051	2.066	2.066	0.079
PIGJIY platino	2.051	2.051	2.064	2.064	0.047

En lo referente a la planaridad el compuesto de paladio es del tipo de conformación teórica ya estudiada tipo silla/bote, con ángulos de torsión en el ciclohexano próximos a cero. El compuesto de platino es del tipo **conformación 18**.

Grupo 11

Hay 5 compuestos de cobre, ya estudiados, 3 de ellos pentacoordinados y otros 2 hexacoordinados con ángulo de mordedura de 180°. También hay 4 complejos de plata, 2 tetracoordinados, 1 pentacoordinado y otro, de *refcode* XIZHOD que tiene dos moléculas en la unidad asimétrica, una tetracoordinada y otra pentacoordinada. Por ello, efectuaremos por separado los estudios de:

- los 3 nuevos complejos tetracoordinados de plata
- los 2 nuevos complejos pentacoordinados de plata y su comparación con los 3 pentacoordinados de cobre.

En la tabla siguiente se recogen los datos de las distancias N-N y la fórmula de los 3 complejos tetracoordinados de plata:

<i>refcode</i>	Distancias (Å)						Fórmula
	d_1	d_2	d_3	d_4	d_5	d_6	
KOFCAJ*	3.216	2.987	3.216	2.987	4.387	4.391	$C_{14}H_{32}N_4Ag^{2+} 2 ClO_4^-$
QIWPOB**	3.071	3.156	3.064	3.113	4.373	4.384	$C_{14}H_{32}N_4Ag^{2+}$ $C_{12}H_2F_5O_{11}Ag_6^- BF_4^-$
XIZHOD-1*	3.216	2.962	3.216	2.962	4.371	4.373	$C_{14}H_{32}N_4Ag^{2+}$ $2 C_{14}H_{34}N_4OAg_6^{2+}$ $C_{52}H_{16}F_{72}O_{56}Ag_{22}^{6-}$
valor medio	3.168	3.035	3.165	3.021	4.377	4.383	

* presenta centro de inversión

**estructura muy distorsionada en los átomos de carbono

Las distancias metal-N y metal plano de N se recogen en la tabla siguiente:

<i>refcode</i>	Distancias(Å)				<i>metal-plano</i>
	d_7	d_8	d_9	d_{10}	
KOFCAJ	2.194	2.196	2.194	2.196	0.000
QIWPOB	2.185	2.206	2.195	2.180	0.002
XIZHOD-1	2.185	2.187	2.185	2.187	0.000
valor medio	2.188	2.196	2.191	2.188	

El bajo número de cada tipo de complejo según el metal no permite extraer conclusiones.

En lo referente a la planaridad los complejos de refcode KOFCAJ y XIZHOD-1 son del tipo **conformación 1**, mientras que QIWPOB es del tipo **conformación 2**.

Ahora estudiamos los complejos pentacoordinados del grupo y, después, comparamos los complejos tetra- y pentacoordinados de plata.

En la tabla siguiente se recogen los datos de las distancias N-N y la fórmula de los complejos pentacoordinados del grupo 11:

refcode	Distancias (Å)						Fórmula	σ
	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	$C_{14}H_{32}N_4BrCu^+ Br^-$	0.003
DUKPOO	3.053	2.781	3.019	2.857	4.033	4.165	$C_{14}H_{34}N_4O_2Cu^{2+} 2 ClO_4^-$	0.393
NUTJER	3.069	2.831	3.015	2.892	4.032	4.186	$C_{15}H_{32}N_5SCu^+ ClO_4^-$	0.482
valor medio cobre	3.024	2.821	3.034	2.870	4.069	4.168	-	-
NUKMAI	3.432	2.914	3.088	2.930	4.322	4.410	$C_{16}H_{35}N_5Ag^{2+} 2 PF_6^-$	0.141
XIZHOD-2	3.243	2.958	3.273	2.933	4.293	4.386	$C_{14}H_{32}N_4Ag^{2+}$ $2 C_{14}H_{34}N_4OAg_6^{2+}$ $C_{52}H_{16}F_{72}O_{56}Ag_{22}^{6-}$	0.416
valor medio plata	3.338	2.936	3.181	2.932	4.308	4.398	-	-

Todos los valores medios de las distancias son mayores en los complejos de plata.

Las distancias metal-N y metal plano de N se recogen en la tabla siguiente:

refcode	Distancias(Å)				metal-plano
	d_7	d_8	d_9	d_{10}	
XISVEA	2.071	2.078	2.098	2.101	0.230
DUKPOO	2.094	2.079	2.040	2.086	0.242
NUTJER	2.079	2.097	2.143	2.094	0.365
valor medio cobre	2.081	2.085	2.094	2.094	0.279
NUKMAI	2.202	2.227	2.187	2.206	0.273
XIZHOD-2	2.194	2.195	2.225	2.192	0.276
valor medio plata	2.198	2.211	2.206	2.199	0.275

Al igual que con las distancias N-N, todos los valores medios de las distancias son mayores en los complejos de plata.

Las distancias metal-plano de N son similares (los valores medios son casi iguales).

En lo referente a la planaridad los dos complejos pentacoordinados de plata son del tipo **conformación 2**.

Vamos a comparar los complejos tetra- y penta- de plata utilizando todas las distancias:

<i>refcode</i>	Distancias (Å)					
	d_1	d_2	d_3	d_4	d_5	d_6
KOFCAJ	3.216	2.987	3.216	2.987	4.387	4.391
QIWPOB	3.071	3.156	3.064	3.113	4.373	4.384
XIZHOD-1	3.216	2.962	3.216	2.962	4.371	4.373
valor medio tetra- plata	3.168	3.035	3.165	3.021	4.377	4.383

<i>refcode</i>	Distancias (Å)					
	d_1	d_2	d_3	d_4	d_5	d_6
NUKMAI	3.432	2.914	3.088	2.930	4.322	4.410
XIZHOD-2	3.243	2.958	3.273	2.933	4.293	4.386
valor medio penta- plata	3.338	2.936	3.181	2.932	4.308	4.398

No hay tendencia clara en la variación de los valores.

<i>refcode</i>	Distancias(Å)				<i>metal-plano</i>
	d_7	d_8	d_9	d_{10}	
KOFCAJ	2.194	2.196	2.194	2.196	0.000
QIWPOB	2.185	2.206	2.195	2.180	0.002
XIZHOD-1	2.185	2.187	2.185	2.187	0.000
valor medio tetra- plata	2.188	2.196	2.191	2.188	0.001

<i>refcode</i>	Distancias(Å)				<i>metal-plano</i>
	d_7	d_8	d_9	d_{10}	
NUKMAI	2.202	2.227	2.187	2.206	0.273
XIZHOD-2	2.194	2.195	2.225	2.192	0.276
valor medio penta- plata	2.198	2.211	2.206	2.199	0.275

Las distancias de los complejos pentacoordinados son ligeramente más altas.

Grupo 12

Hay 3 compuestos pentacoordinados de cinc, ya estudiados, y 2 hexacoordinados de cadmio, por lo que al tener tan pocos datos y ser de distinta coordinación no vamos a hacer comparaciones y solo estudiamos los de cadmio.

Los dos complejos catiónicos son muy similares (la única diferencia estriba en que la parte libre del ligando bidentado es C-OH en un caso y C-O-C en otra). El anión es, en ambos casos, perclorato. El complejo de *refcode* DEFJAZ, de fórmula $C_{16}H_{35}N_4O_3Cd^+$, tiene un ángulo de mordedura O-Cd-O de 54.00° y el de *refcode* DEFJED, de fórmula $C_{15}H_{33}N_4O_3Cd^+$, tiene un ángulo de mordedura de 54.23° . No tienen elementos de simetría.

En la tabla siguiente se recogen los datos de sus distancias N-N:

<i>refcode</i>	Distancias (Å)					
	d_1	d_2	d_3	d_4	d_5	d_6
DEFJAZ	3.381	3.027	3.321	3.036	4.261	4.636
DEFJED	3.341	3.022	3.334	3.036	4.255	4.625
valor medio	3.361	3.025	3.328	3.036	4.258	4.631

Las distancias son muy similares y los valores medios se han calculado para posibles comparaciones.

Las distancias Cd-N, Cd-ligando y Cd-plano N son:

<i>refcode</i>	Distancias (Å)						
	d_7	d_8	d_8	d_{10}	<i>Cd-O</i>	<i>Cd-O</i>	<i>metal-plano</i>
DEFJAZ	2.382	2.347	2.335	2.382	2.295	2.521	0.739
DEFJED	2.339	2.365	2.377	2.362	2.326	2.478	0.751
valor medio	2.361	2.356	2.356	2.372	2.310	2.500	0.745

Las distancias son también, parecidas.

En lo referente a la planaridad ambas son del tipo **conformación 2**.

IV.11.- 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-tetraazacicotetradecano complejados con los metales de la segunda y tercera series de transición hemos ido indicando qué tipo de planaridad presentaban, sobre la base de las 20 conformaciones del ligando sin complejar encontradas en anteriores TFE más las nuevas que han ido apareciendo en nuestro estudio.

En el resumen que exponemos a continuación señalamos cuáles son las conformaciones que aparecen con mayor asiduidad.

Para un total de 222 estructuras el resultado, de mayor a menor abundancia es:

-- 60 **conformación 1** (27%). Se da en

- las 4 de ciclohexano adosado existentes
- 31 de macrociclo sin sustituyentes (11 tetra-, 1 penta- y 20 hexa-)
- 8 de macrociclo con sustituciones de metilo en C1, C3, C3, C6, C8 y C8
- 2 de macrociclo con dos átomos de nitrógeno con sustituciones fenilmetilo
- 8 de macrociclo con sustituciones en C2 y C7
- 3 de macrociclos con puentes.

-- 56 nuevas conformaciones (25%) distribuidas así

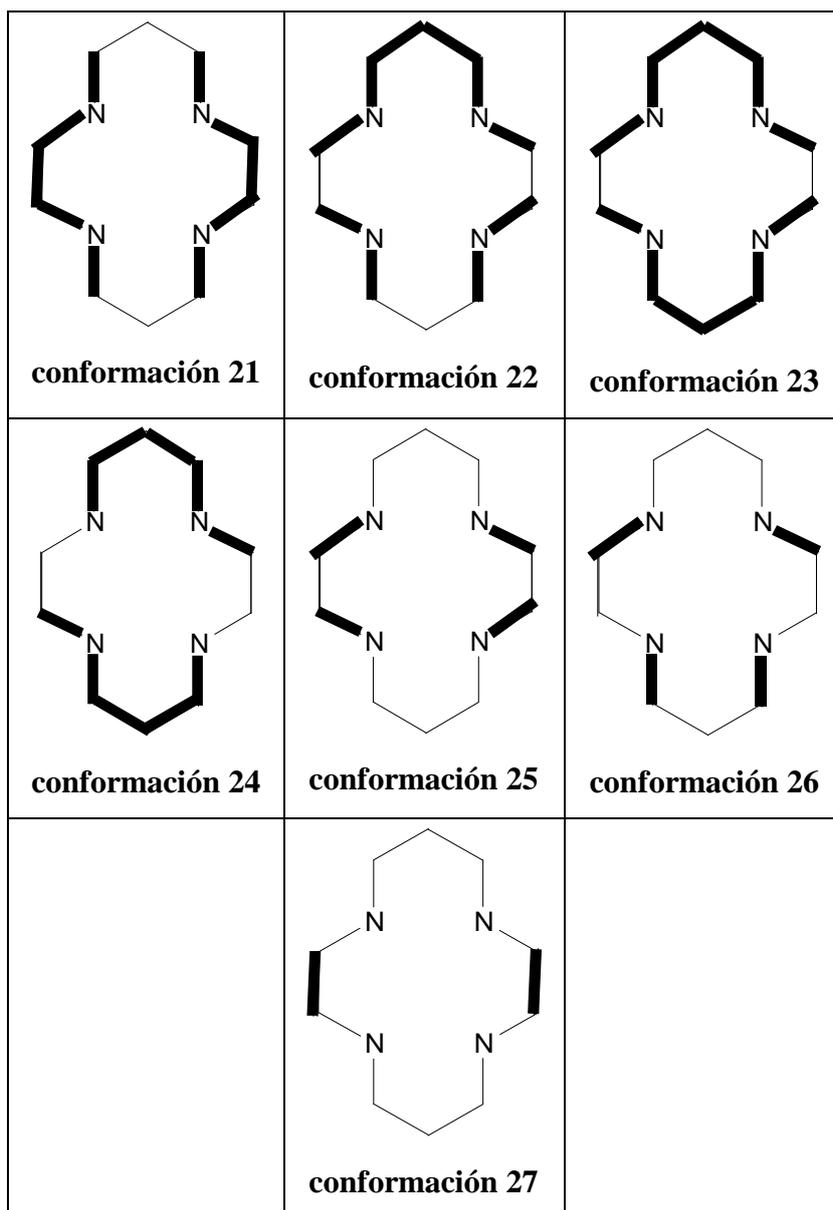
- 23 de **conformación 21**. Esta conformación es una de las teóricas estudiadas en anteriores TFE. Se da en todas las estructuras existentes con cicloheptatrieno adosado
- 4 de **conformación 22**
- 7 de **conformación 23**. De ellas, 5 son con metilo en C1, C3, C6 y C8
- 5 de **conformación 24**
- 14 de **conformación 25**. De ellas, 13 son con fenilmetilo en N2 y N4
- 2 de **conformación 26**
- 1 de **conformación 27**.

-- 45 estructuras planas o casi planas (20%). La mayoría corresponden a macrociclos con benceno adosado.

-- 22 **conformación 6** (10%). Todas son estructuras hexacoordinadas con ángulo de mordedura próximos a 90°. Se da en macrociclos sin sustituyentes (12) y en aquellos con sustituciones de metilo en C1, C3, C3, C6, C8 y C8 (7).

-- 17 **conformación 2** (8%). Se da en macrociclos sin sustituyentes (5) y en aquellos con sustituciones fenilmetilo en N1, y N3 (5).

-- 5 **conformación 18** (2%). Todas son macrociclos con los 4 átomos de nitrógenos unidos a metilo.



Estos resultados, comparados con los de los complejos del mismo macrociclo para la primera serie de transición, se resumen en la tabla siguiente:

	conf. 1	planas	nuevas	conf. 6	conf. 2	conf. 18	total
1ª serie	51%	22%	2%*	14%	4%	2%	95%
2ª y 3ª series	27%	20%	25% 10%*-15%**	10%	8%	2%	92%

* conformación 21 (teórica anteriores TFE)

** restantes nuevas conformaciones

CAPÍTULO V

V.1.- CONCLUSIONES

1.- La búsqueda del macrociclo 1,4,8,11-tetraazacicotetradecano complejoado con los metales de la segunda y de la tercera serie de transición ha dado los siguientes resultados:

- 2 compuestos de itrio
- 63 compuestos de zirconio
- 1 compuesto de niobio
- 9 compuestos de molibdeno
- 3 compuestos de tecnecio
- 28 compuestos de rutenio
- 26 compuestos de rodio
- 29 compuestos de paladio
- 12 compuestos de plata
- 21 compuestos de cadmio
- 1 compuesto de lantano
- 10 compuestos de hafnio
- 0 compuestos de tantalio
- 1 compuestos de wolframio
- 9 compuestos de renio
- 2 compuestos de osmio
- 1 compuesto de iridio
- 13 compuestos de platino
- 11 compuestos de oro
- 4 compuestos de mercurio

2.- Estos metales se han complejoado con las siguientes estructuras macrocíclicas:

- con benceno adosado
- con cicloheptatrieno adosado
- con ciclohexano adosado
- sin sustituyentes
- con sustituyentes en posiciones C2 y C7
- con metilo en posiciones C1, C3, C6 y C8
- con metilo en posiciones C1, C3, C3, C6, C6 y C8
- con fenilmetilo como sustituyente en N2 y N4
- con puente N-C-C-N
- con metilo como sustituyente en los átomos de nitrógeno

3.- Las distancias de estas estructuras y los grupos y períodos (en su caso) son:

benceno adosado

- Tetracoordinados:
paladio > platino > níquel
- Pentacoordinados:
molibdeno > rutenio > rodio
- Hexacoordinados
Bajo número de datos, pero con ciertas peculiaridades:
-Las distancias de los complejos de zirconio, todas muy similares, son las mayores.
-Las distancias de los complejos de rutenio, todas muy similares, son intermedias.

-Las distancias Zr-plano de todos los complejos de zirconio y la Nb-plano son muy elevadas. Las del resto son bajas o muy bajas, próximas a cero.

- Octocoordinados.

Pese al pequeño número de datos los valores medios de las distancias N-N son parecidos para el ytrio y el zirconio

cicloheptatrieno adosado

Solo hay complejos de metales del grupo 4 (zirconio y hafnio) y son pentacoordinados, hexacoordinados y octocoordinados.

Las distancias N-N son similares para ambos metales.

Las distancias metal-plano son elevadas para todos los complejos y aumentan con el número de coordinación:
octo- > hexa- > penta-

ciclohexano adosado

Hay pocos complejos pero añadiendo los ya estudiados de la primera serie se pueden comparar los grupos 11 y 12 y observar que todas las distancias aumentan al bajar excepto para la distancia d_3 en zinc penta- y hexa-

sin sustituyentes

El número de complejos es bajo. Hay tetra-, penta- y hexacoordinados. Al añadir los de la primera serie de transición se pueden estudiar los grupos 7, 8, 9, 10, 11 y 12, y la segunda serie de transición (a excepción de irio y niobio) y la tercera serie con solo renio, osmio, iridio y platino.

con sustituyentes en posiciones C2 y C7

Solo hay 10 complejos de diversa constitución: 3 de paladio, 4 de platino y 3 de oro. Las distancias medidas en todos ellos son bastante similares y las distancias metal-plano son cero o próximas a cero.

con metilo en posiciones C1, C3, C6 y C8

Hay un total de 14 compuestos:

- 8 tetracoordinados: 1 compuesto de paladio y 7 de oro
- 5 hexacoordinados: 4 de zirconio y 1 de hafnio, todos con ángulos de mordedura próximos a 90°
- 1 heptacoordinado: Es un macrociclo que tiene dos ligandos cloro y uno metilamino de fórmula $C_{16}H_{29}Cl_2N_5Zr$. El ángulo de mordedura de los dos halógenos es 83.67° . Los otros dos ángulos son próximos a 75° .

con metilo en posiciones C1, C3, C3, C6, C6 y C8

Hay un total de 17 nuevos compuestos: 4 tetracoordinados, 1 pentacoordinado y 12 hexacoordinados, a los que hay que añadir los de la primera serie de transición, ya estudiados en otro TFE.

Esto ha permitido estudiar:

- los grupos 10 y 11 (incompleto) en los tetracoordinados
- el grupo 12 completo y los grupos 6, 8 y 9 (incompletos) y la segunda serie de transición (molibdeno, rutenio, rodio y cadmio) en los hexacoordinados.

con fenilmetilo como sustituyente en N2 y N4

Se han encontrado 15 complejos de zirconio y uno de hafnio en el grupo 4. La mayoría de ellos, 13, hexacoordinados.

Del grupo 10 solo hay un complejo, tetracoordinado de paladio, con centro de inversión.

Del grupo 12 hay dos complejos hexacoordinados, ambos de cadmio, uno monodentado con ángulo de mordedura de 80° y otro bidentado con ángulo de 53°.

con puente N-C-C-N

Hay 7 complejos de 6 metales diferentes. Como cada complejo tiene 3 anillos macrocíclicos. Aunque hay pocos datos se ha estudiado el grupo 12 y la segunda y tercera series de transición.

con metilo como sustituyente en los átomos de nitrógeno

Incluyendo los complejos de la primera serie de transición se han estudiado los grupos 8, 9, 10, 11 y 12.

4.- Se repite la tendencia observada en anteriores TFE:

- en los compuestos pentacoordinados el valor de σ tiene correlación con el valor de la distancia d_5 : mayor valor de σ , 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° presentan un valor de d_5 menor que los que tienen ángulos próximos a 180°.

5.- Los aspectos más importantes respecto a la planaridad son:

Para un total de 222 estructuras el resultado, de mayor a menor abundancia es:

- 60 **conformación 1** (27%). Se da en casi todos los tipos de macrociclo
- 56 nuevas conformaciones (25%) distribuidas así:
 - 23 de **conformación 21**
 - 4 de **conformación 22**
 - 7 de **conformación 23**
 - 5 de **conformación 24**
 - 14 de **conformación 25**
 - 2 de **conformación 26**
 - 1 de **conformación 27**.
- 45 estructuras planas o casi planas (20%). La mayoría corresponden a macrociclos con benceno adosado.
- 22 **conformación 6** (10%).
- 17 **conformación 2** (8)
- 5 **conformación 18** (2%). Todas son macrociclos con los 4 átomos de nitrógenos unidos a metilo.

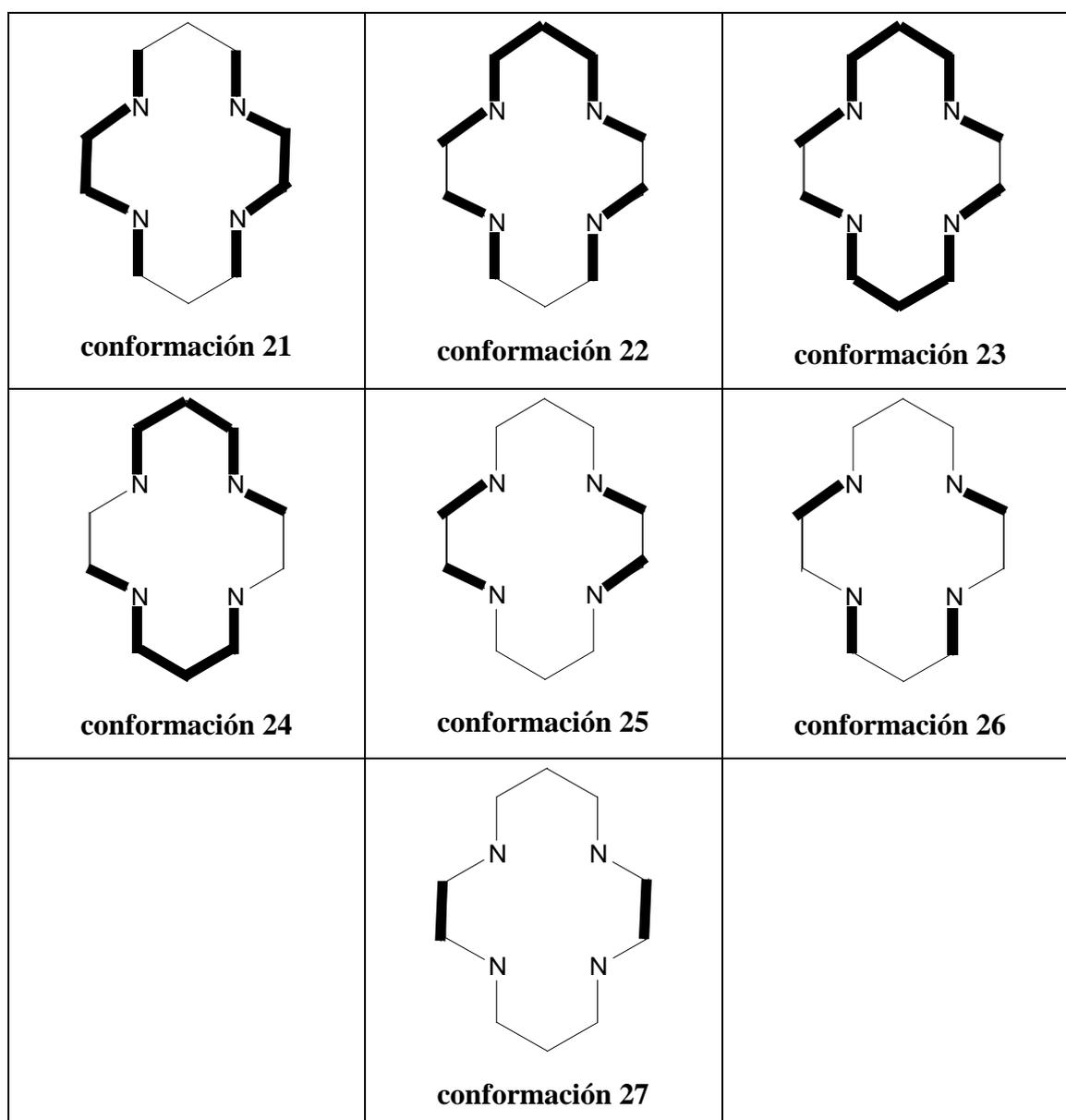
Estos resultados, comparados con los de los complejos del mismo macrociclo para la primera serie de transición, se resumen en la tabla siguiente:

	conf. 1	planas	nuevas	conf. 6	conf. 2	conf. 18	total
1ª serie	51%	22%	2%*	14%	4%	2%	95%
2ª y 3ª series	27%	20%	25% 10%*-15%**	10%	8%	2%	92%

* conformación 21 (teórica anteriores TFE)

** restantes nuevas conformaciones

6.- Las 7 nuevas conformaciones encontradas son:



7.- Conclusión global

Como en anteriores TFE podemos concluir que los aspectos químicos tienen poca influencia en los parámetros medidos ya que no se observan grandes cambios según sea la estructura del macrociclo, ni cuando cambia el metal o los ligandos unidos a él, ni influye el tipo de anión, si hay solvato, si la estructura completa es una cadena, etc.