



industriales
etsii

Escuela Técnica
Superior
de Ingeniería
Industrial

UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE CARTAGENA

Escuela Técnica Superior de Ingeniería Industrial

Estudio conformacional de los ligandos macrocíclicos 1,4,8,11-tetraoxaciclotetradecano y 1,4,8,11- tetratiaciclotetradecano y de sus complejos con cualquier metal.

TRABAJO FIN DE GRADO

GRADO EN INGENIERÍA QUÍMICA INDUSTRIAL



Universidad
Politécnica
de Cartagena

Autor: Paula del Carmen Raja Avilés
Director: Luis García González
Codirector: José Luis Serrano Martínez

Cartagena, septiembre de 2020

**Estudio conformacional de
los ligandos macrocíclicos
1,4,8,11-tetraoxaciclotetradecano y
1,4,8,11- tetratiaciclotetradecano y de
sus complejos con cualquier metal.**

Memoria presentada en la Escuela
Técnica Superior de Ingeniería Indus-
trial de la Universidad Politécnica de
Cartagena para optar al Grado de In-
geniería Química Industrial.

Paula del Carmen Raja Avilés



Universidad
Politécnica
de Cartagena

DPTO. DE INGENIERÍA QUÍMICA Y AMBIENTAL

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 los ligandos macrocíclicos 1,4,8,11-tetraoxaciclotetradecano y 1,4,8,11-tetratiaciclotetradecano y de sus complejos con cualquier metal.”**

HACEN CONSTAR:

Que el presente Proyecto, ha sido llevado a cabo por la alumna **Paula del Carmen Raja Avilés**, en el Departamento de Ingeniería Química y Ambiental, Área de Química Inorgánica.

Cartagena, septiembre de 2020

Fdo.: Luis García González

Fdo.: José Luis Serrano Martínez

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar, me gustaría mostrar mi gratitud a mi tutor Luis García, por su gran dedicación e implicación en el proyecto y por su inmejorable trato.

A mi codirector José Luis Serrano Martínez, por su ayuda y sus aportaciones a lo largo del trabajo.

Y a mi familia, por su paciencia, por su apoyo incondicional, por sus ánimos diarios y por recordarme constantemente lo orgullosa que está de mí.

ÍNDICE

I.1.- INTRODUCCIÓN	11
I.2.- EL ARTÍCULO Coordination to metal center.....	12
I.3.1.- REFERENCIAS.....	15
I.4.- TRABAJO FIN DE GRADO DE 2016	16
I.5.- OBJETIVOS	18
II.1.- MEDIOS A UTILIZAR	20
II.1.1.- BASE DE DATOS CSD	20
II.1.1.1.- Programa <i>ConQuest</i>	21
II.1.1.2.- Programa <i>Mercury</i>	25
II.2.- SELECCIÓN DE LAS ESTRUCTURAS	29
II.2.1.- ESTUDIO DE LA BÚSQUEDA.....	30
II.3.- REFERENCIAS	31
III.- ESTUDIO DEL MACROCICLO 1,4,8,11-TETRAOXACICLOTETRA-	33
DECANO SIN COMPLEJAR.....	33
III.1.- ESTRUCTURAS TEÓRICAS	33
III.2. – ESTRUCTURAS EXPERIMENTALES	37
III.2.1. – ESTRUCTURAS EXPERIMENTALES: Proyecto Fin de Grado de Miriam Zamora Izquierdo	37
III.2.2. – ESTRUCTURAS EXPERIMENTALES: Proyecto Fin de Grado de Álvaro Pérez Guerao	40
IV.2.-ESTUDIO DE COMPUESTOS DEL MACROCICLO 1,4,8,11-TETRATIACICLOTETRA-	64
DECANO SIN COMPLEJAR.....	64
IV.3.-ESTUDIO DE COMPUESTOS DEL MACROCICLO 1,4,8,11-TETRAOXACICLOTETRA-	75
DECANO COMPLEJADOS CON CUALQUIER METAL.....	75
IV.4.-ESTUDIO DE COMPUESTOS DEL MACROCICLO 1,4,8,11-TETRATIACICLOTETRA-	86
DECANO COMPLEJADOS CON CUALQUIER METAL.....	86
V.1.- CONCLUSIONES	109

CAPÍTULO I

I.1.- INTRODUCCIÓN

El presente Trabajo Final de Grado se basa en otros llevados a cabo en el Área de Química Inorgánica en los que se estudiaba el estudio conformacional de complejos de 1,4,8,12-tetraazaciclopentadecano, 1,4-dioxa-8,12-diazaciclopentadecano y 1,4,8,11-tetraazaciclotetradecano. De este último macrociclo se realizaron en 2016 y 2017 tres TFG similares al que vamos a llevar a cabo, divididos en: i) estudio del macrociclo libre y complejo con metales del grupo 10; ii) macrociclo complejo con metales de la primera serie de transición y iii) macrociclo complejo con metales de la segunda y tercera serie de transición. Al final de este Capítulo resumimos los aspectos más interesantes del TFG en el que se aborda el estudio de los complejos formados por metales de la primera serie de transición, ya que nos permite, de un vistazo, comprender cómo es la arquitectura de este nuevo TFG.

El germen de todos estos Proyectos comienza 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.

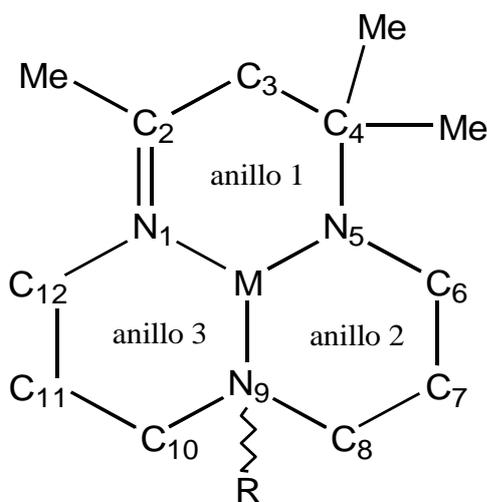
Los antecedentes en la investigación quedan reflejados en la introducción del citado artículo, que resumimos a continuación, y en el libro titulado *The Chemistry of Macrocyclic Ligand Complexes* [Lindoy, 1989].

1.2.- EL ARTÍCULO Coordination to metal center...

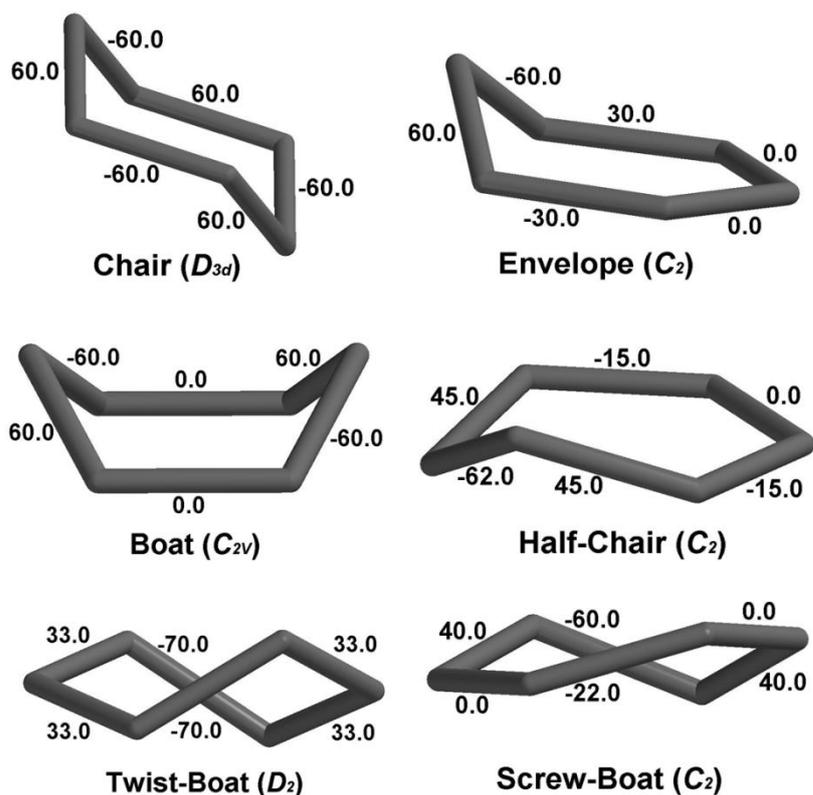
En este artículo se muestra el gran atractivo que presenta el estudio de propiedades de complejos de coordinación de metales de transición:

En primer lugar, se analizan estructuralmente dichos complejos haciendo uso de bases de datos, síntesis, diseño de catalizadores o predicción de la estructura cristalina, etc. Por otra parte, se examinan las modificaciones estructurales tanto en macrociclos relacionados inducidos por el proceso de coordinación a iones metálicos como en 2,4,4-trimetil-1,5,9-triazaciclododec-1-eno. De este modo, se consiguen establecer relaciones magneto-estructurales y espectroscópicas utilizando como base de apoyo aspectos de química de coordinación y también se han sumergido en el estudio de preferencias de conformación de los ligandos dentro de los complejos de metales de transición.

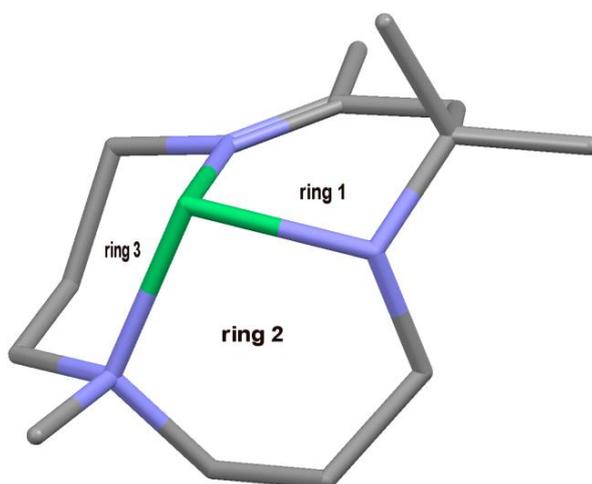
Para alcanzar estos objetivos, se utiliza la conformación de tres anillos de seis miembros (figura que se muestra a continuación) como herramienta para estudiar la conformación de los componentes macrocíclicos en los complejos coordinados.



Partiendo de las seis conformaciones tipo ciclohexano, se ha fijado la conformación más probable para cada uno de los fragmentos por medio del Método de Clasificación



A la vista de los resultados, se deduce que la mayoría de fragmentos, correspondiendo al 85 % de los casos, de ligandos orgánicos adoptan una conformación semejante a la de la figura que se muestra a continuación:



También se abarca el tema de la quiralidad en las conformaciones en el artículo.

En resumen, la idea primordial del artículo es que la configuración es necesaria para definir la conformación, pero no resulta suficiente para caracterizar la forma de la molécula orgánica.

Las referencias citadas en la introducción (apartado I.1) son:

[1] 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.

[2] Lindoy, L.F. Cambridge University Press, (1989).

I.3.1.- REFERENCIAS

[3] Zamora, M. *Estudio conformacional del macrociclo 1,4,8,11-tetraazaciclotetradecano y de sus complejos metálicos del grupo 10*, (2016).

[4] Zamora, M. *Estudio conformacional de complejos de 1,4,8,12-tetraazaciclopentadecano y macrociclos relacionados*,(2012).

I.4.- **TRABAJO FIN DE GRADO DE 2016**

Como ya hemos citado en la Introducción, en septiembre de 2016 se realizó en la UPCT (Área de Química Inorgánica) la defensa de un TFG titulado *Estudio conformacional de complejos de metales de la primera serie de transición con el ligando macrociclo 1,4,8,11-tetraazaciclotetradecano*. 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 el primer TFG de la serie, el que abordaba el estudio del 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 Trabajo Fin de Grado son:

1. Investigar y sintetizar la bibliografía existente acerca de la química de complejos de ligandos macrocíclicos.
2. Escoger un macrociclo apto al objeto del presente estudio.
3. Buscar, en la base de datos Cambridge Structural Database, los macrociclos que van a ser estudiados.
4. Estudiar, en función de los ángulos de torsión medidos en las estructuras de CSD, las preferencias conformacionales en los anillos de los macrociclos seleccionados utilizando métodos probabilísticos como el Método de Clasificación y modelos basados en *clusters*
5. En los macrociclos objeto de estudio, determinar las conformaciones más frecuentes sobre la base de las diferentes conformaciones del ciclohexano y del ciclooctano.
6. Clasificar las estructuras seleccionadas atendiendo a sus funciones químicas y conseguir parámetros estructurales.
7. Realizar medidas de la planaridad en el macrociclo seleccionado mediante el uso de sus ángulos de torsión.

CAPÍTULO II

II.1.- MEDIOS A UTILIZAR

II.1.1.- BASE DE DATOS CSD

Cambridge Structural Database, CSD se define como una base de **datos**, mantenida y distribuida por Cambridge Crystallographic Data Centre (en el Reino Unido), **que incluye información** cristalográfica de diversos compuestos organometálicos y compuestos orgánicos.

Dicha base de datos, contaba con 272066 compuestos en la versión 5.26 de noviembre de 2004 y en la versión de febrero de 2005 se añadieron 9.870 compuestos más. Con estas cifras se pretende dimensionar la exorbitante cantidad de datos que contiene CSD

La búsqueda para este proyecto la realizaremos con la versión 5.38, de febrero de 2017, que abarca 585235 compuestos.

La información se ordena en tres clases:

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

Los principales programas que posibilitan el análisis de esa información son:

- *CONQUEST 1.13*: permite la realización de búsquedas empleando como condiciones datos de composición química, bibliográficos, estructurales, etc.
- *VISTA*: examina los resultados de las búsquedas ejecutadas y los expone en forma de tabla
- *MERCURY 4.2.0*: presenta las estructuras en 3D.

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

A cada registro se le asigna una clave o código propio, *refcode*, el cual está compuesto de dos secciones:

- la primera, que consta de seis dígitos, y tiene como función identificar a los componentes químicos, y

- la segunda, constituida 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 en distintas condiciones (otros disolventes, estudiado con radiaciones diferentes, diferente temperatura, etc.)

II.1.1.1.- Programa *ConQuest*

A continuación, vamos a describir de manera resumida el uso del programa ConQuest 1.13 para proponer un algoritmo de búsqueda que nos permita encontrar los compuestos objeto de nuestro estudio:

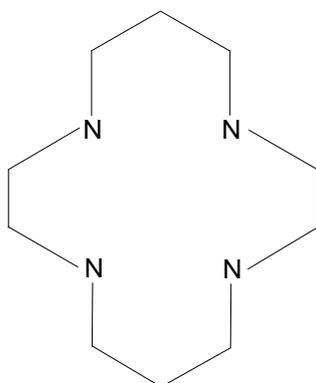
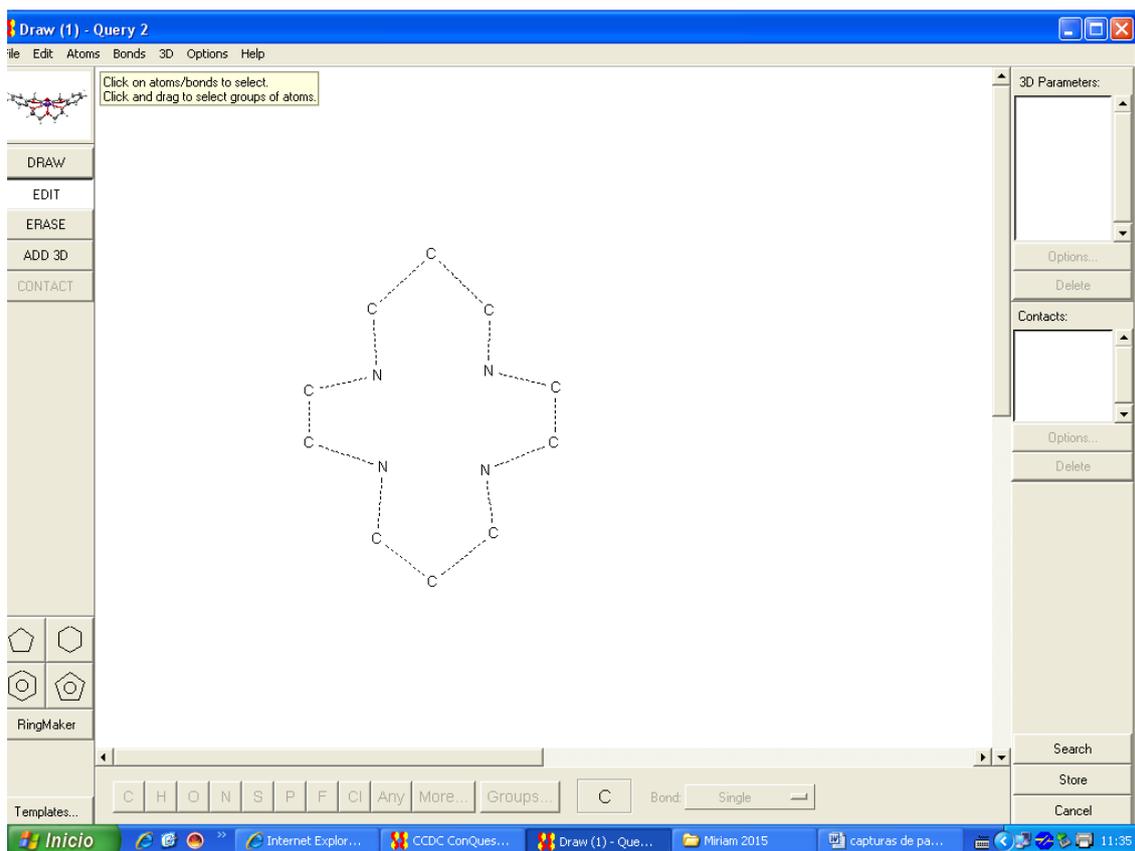


Figura 1

Para la realización de la búsqueda no habrá restricción alguna ya que el primer objetivo del proyecto es la búsqueda de todas las posibles conformaciones que cumplan la condición del esquema anterior.

Con el objetivo de no extendernos demasiado en el funcionamiento del programa anterior, resumimos el procedimiento para construir el esquema que permitirá realizar la búsqueda que deseamos:

- 1º Selección del metal, cualesquiera, en nuestro caso.
- 2º Introducción de los elementos restantes del macrociclo: C y O, etc.
- 3º Unir estos elementos hasta formar el esquema. En la pantalla del ordenador (Figura 2) se visualiza de la siguiente manera:

**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.

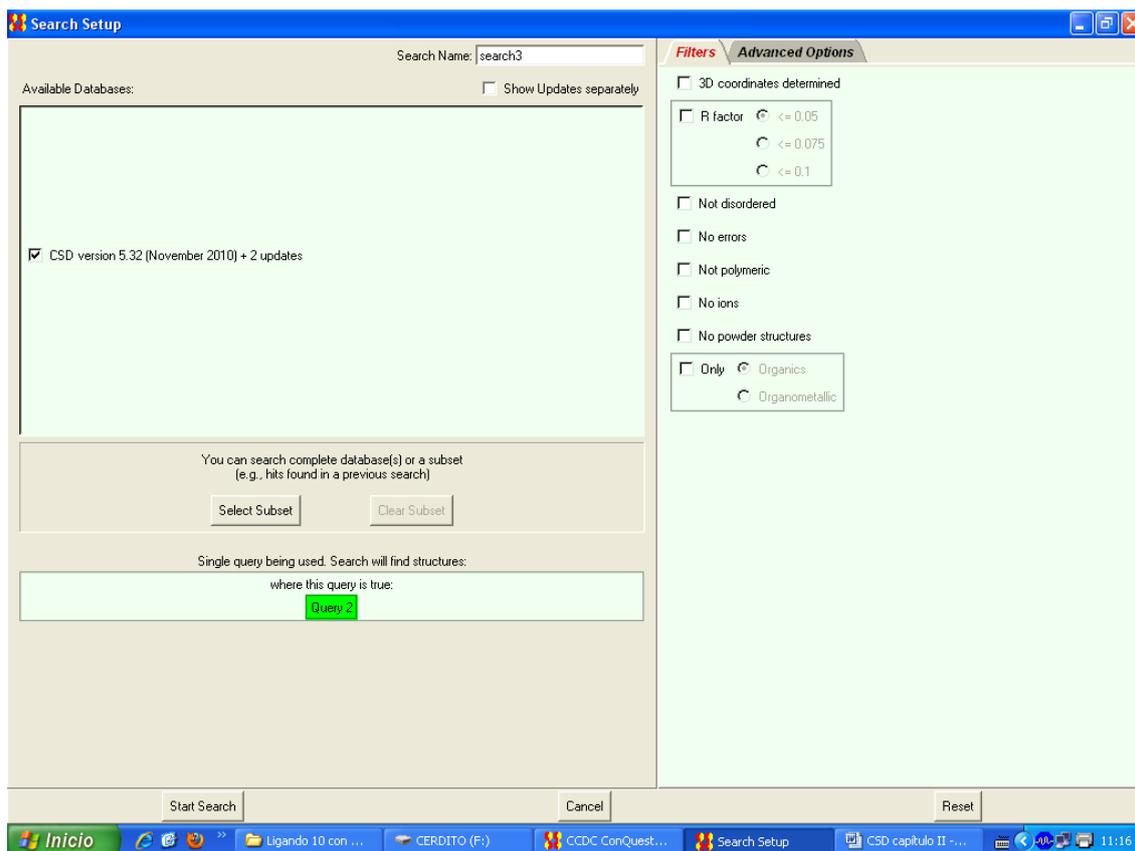


Figura 3

Aunque no vamos a imponer restricciones, como hemos explicado anteriormente, cabe destacar posibilidad de implantar restricciones de búsqueda basadas en las condiciones de calidad con que se ha definido la estructura pudiendo restringirla a valores del factor R cualesquiera o inferiores a 0.1, 0.075 ó 0.05, a compuestos con la estructura 3D determinada o no, eliminar o mantener las estructuras iónicas, etc.

6º) Obtención de resultados. Se muestran del modo que se observa en la Figura 4:

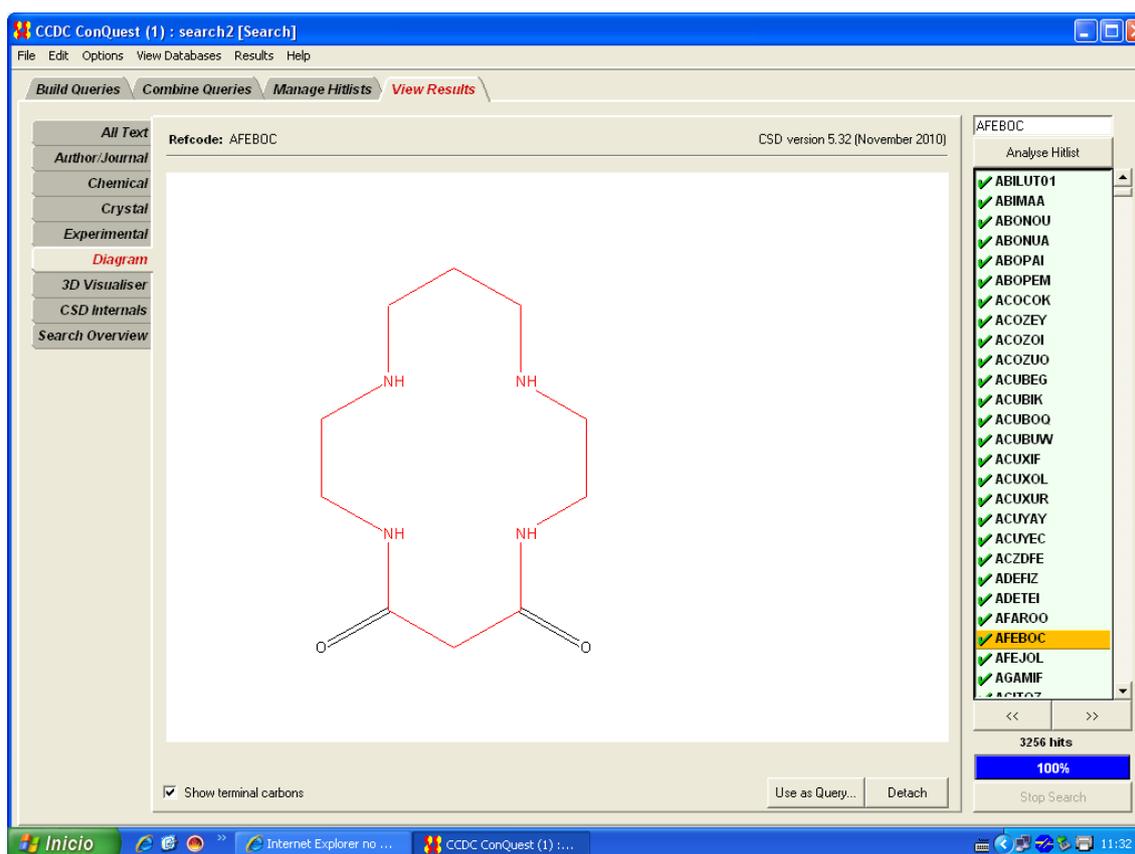


Figura 4

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

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

7º) Finalmente, se guardan los datos utilizando un fichero con extensión .cqs.

La utilidad de tener archivada la búsqueda es amplia 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 ágiles 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:

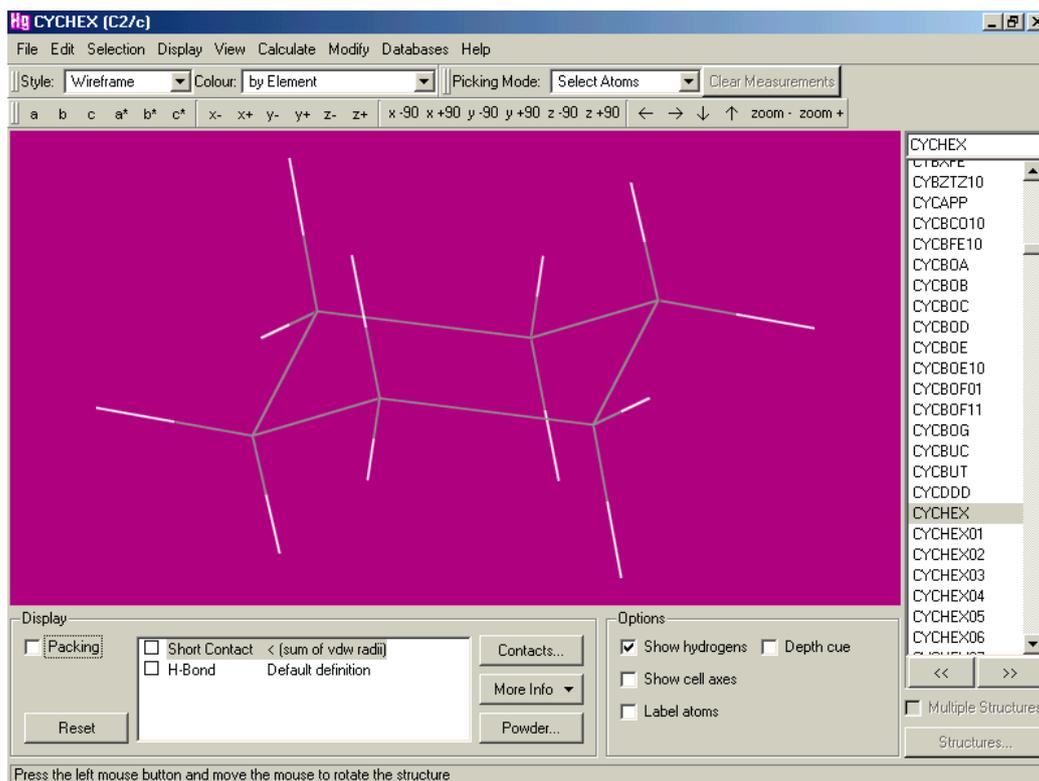
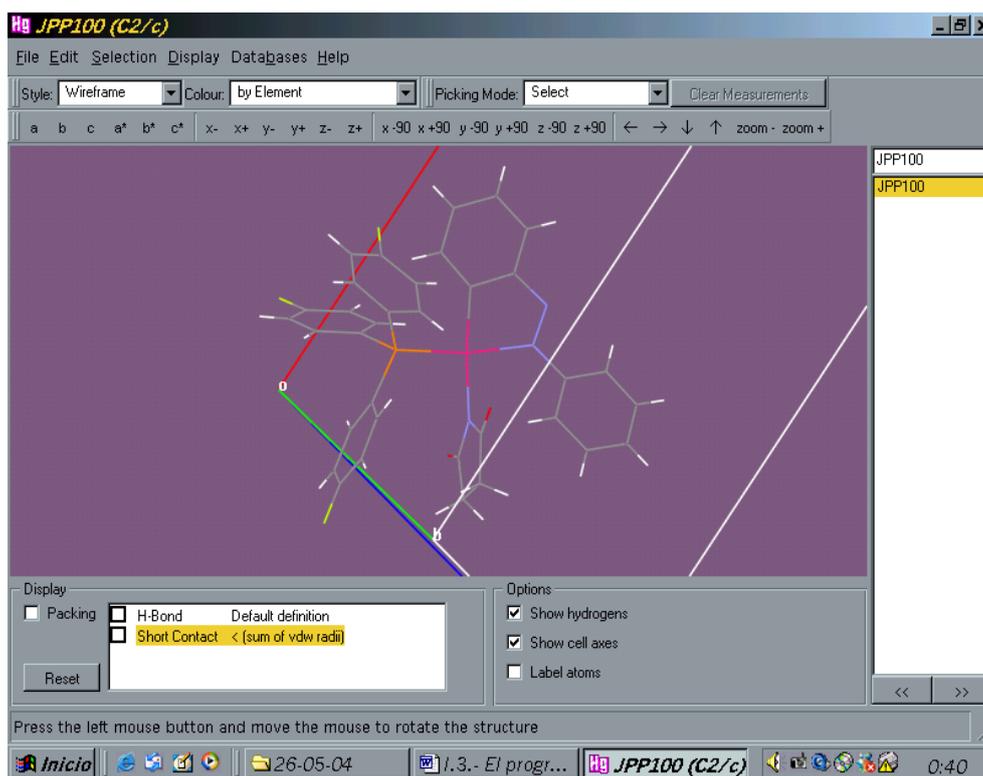


Figura 5

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.

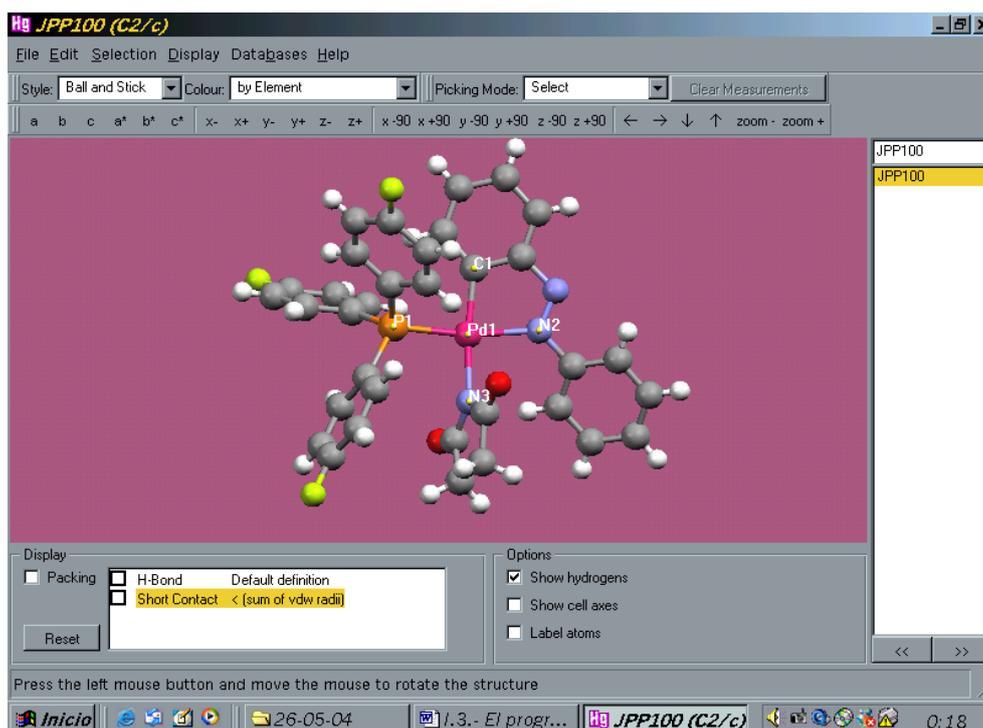


Figura 7

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

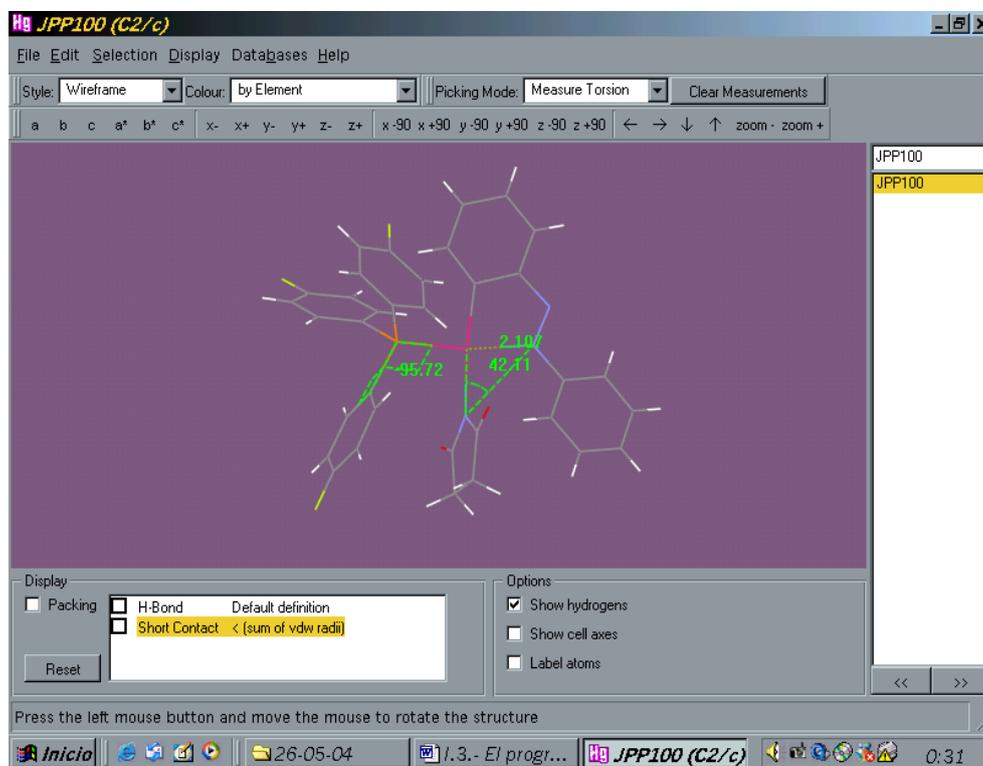


Figura 8

- 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.

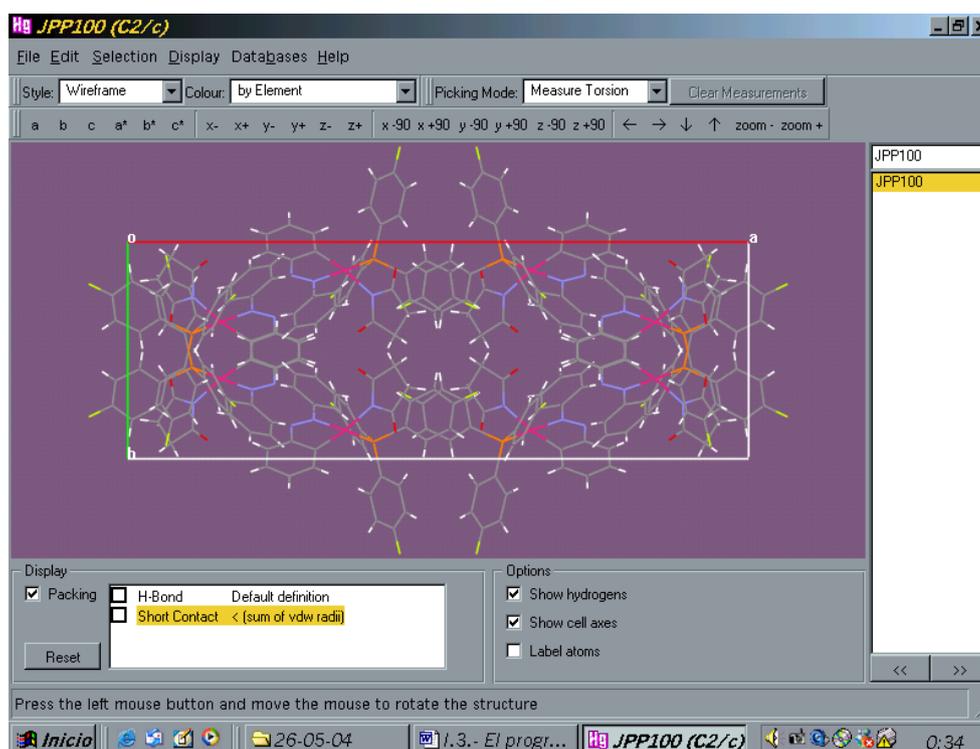


Figura 9

- 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.2.- SELECCIÓN DE LAS ESTRUCTURAS

La herramienta *ConQuest* posibilita la obtención los datos estructurales de cada uno de los compuestos seleccionados, y los presenta de la manera en que se visualiza en la figura 10 para el compuesto de *refcode* DIRMEW:

DIRMEW								
Reference:	J.D.Owen, J.A.Bandy, D.G.Parsons, M.R.Truter, C.H.L.Kennard (1984) <i>J.Chem.Soc.,Perkin Trans.2</i> ,129							
Formula:	C ₁₈ H ₃₂ O ₆							
Compound Name:	(cis-1,6,12,17-trans-9,20)-9,20-Dihydroxy-7,11,18,22-tetraoxatricyclo(16.4.0.0 ^{12,17})docosane							
Synonym:	Dicyclohexano-14-crown-4 3,14-diol							
Space Group:	Pn21a	Cell:	a	8.764(1)	b	18.298(2)	c	11.868(2)
Space Group No.:	33	(Å,°)	α	90.00	β	90.00	γ	90.00
R-Factor (%):	7.20	Temperature(K):	295	Density(g/cm³):	1.202			

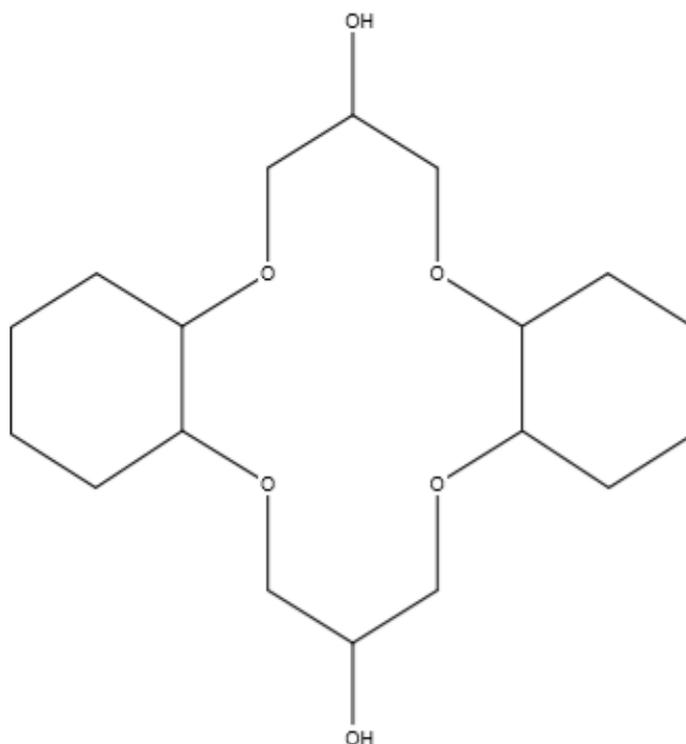


Figura 10.- Presentación de datos para la estructura de *refcode* DIRMEW.

Los datos estructurales radican en:

- Fórmula empírica
- Nombre del compuesto
- *Refcode*

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

II.2.1.- ESTUDIO DE LA BÚSQUEDA

La búsqueda de los macrociclos 1,4,8,11-tetraoxaciclotetradecano y 1,4,8,11-tetratiaciclotetradecano sin complejar y complejados con cualquier metal ha dado los siguientes resultados:

63 estructuras de 1,4,8,11-tetraoxaciclotetradecano sin complejar.

45 estructuras de 1,4,8,11-tetratiaciclotetradecano sin complejar.

32 estructuras de 1,4,8,11-tetraoxaciclotetradecano complejado.

76 estructuras de 1,4,8,11-tetratiaciclotetradecano complejado.

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

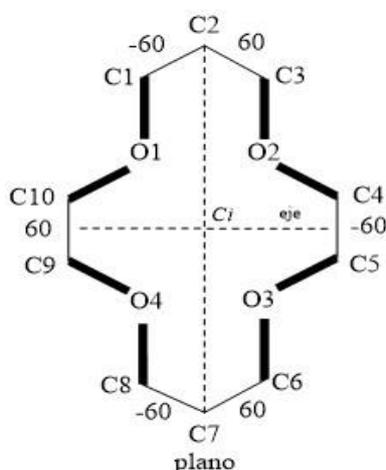
CAPÍTULO III

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

III.1.- ESTRUCTURAS TEÓRICAS

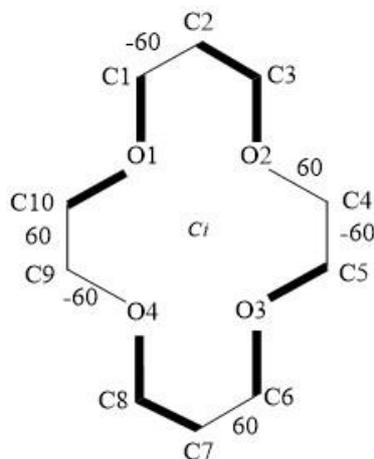
Dada su hipotética flexibilidad, el macrociclo 1,4,8,11-tetraoxaciclotetradecano puede admitir, en principio, distintas conformaciones:

- 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) en torno a los 4 átomos de oxígeno:



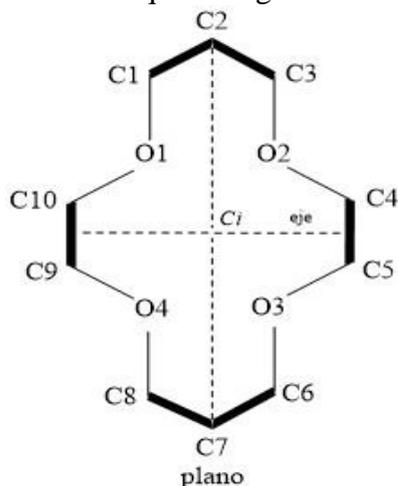
Los elementos de simetría para esta conformación del macrociclo son un centro de inversión, un eje y un plano.

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

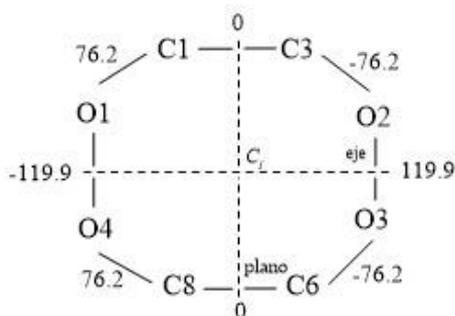


Esta conformación solo incluye un centro de inversión.

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

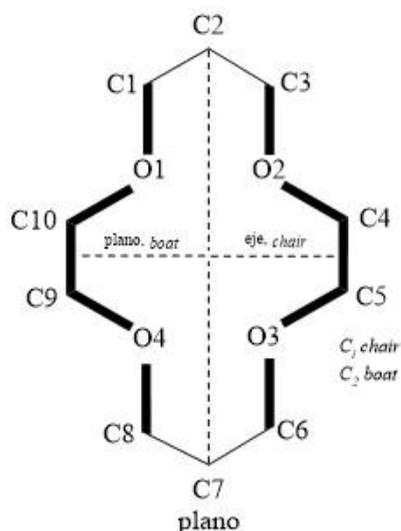


En ella existe un anillo de ocho miembros, formado por enlaces ficticios entre átomos del macrociclo (con ángulos de torsión impropios), correspondiente a una conformación que podría ser la *chair* del ciclooctano (0, -76.2, 119.9, -76.2, 0, 76.2, -119.9, 76.2):



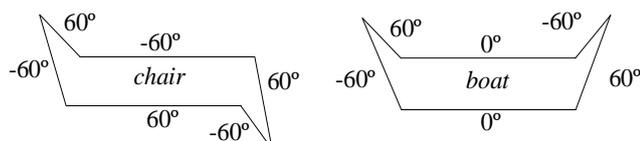
Al igual que la primera presenta un centro de inversión, un eje y un plano.

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



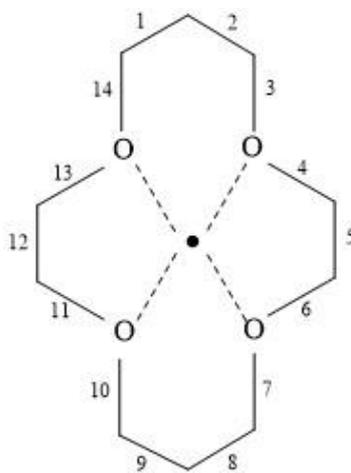
Los átomos de carbono C1, C2, C3 y C6, C7, C8, localizados a ambos lados de la planaridad del macrociclo, constituyen un anillo de 6 miembros con ángulos de torsión impropios, pudiendo dar lugar a la conformación *chair* (60° , -60° , 60° , -60° , 60° , -60°) o a la *boat* (60° , -60° , 0° , 60° , -60°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

La estructura de los dos casos descritos es una estructura “larga” debido a que es plana en su totalidad, exceptuando dos grupos de 3 átomos de carbono que tiene:



Durante el estudio que vamos a llevar a cabo, con certeza aparecerán nuevas conformaciones en las que los valores de los ángulos de torsión serán muy distintos a los de estas conformaciones tan peculiares.

Añadiendo a la medida de los 14 valores de sus ángulos de torsión, también realizaremos la medida de los dos anillos de 6 miembros que afloran ya por la posición del átomo de metal en el centro del anillo macrocíclico o por el cálculo de un centroide que simboliza a los 4 átomos de nitrógeno. Para que la lectura de los datos se lleve a cabo ágilmente, numeraremos los 14 ángulos de torsión siguiendo el esquema de la figura:

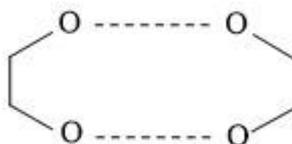


Como consecuencia de dicha numeración aparece un problema: el centroide constituye el lugar geométrico de los cuatro átomos de oxígeno por lo que su medida es poco certera en cuanto a la medida de planaridad se refiere, ya que en el supuesto de que los átomos no constituyan un plano su valor puede ser compensado por las posiciones de los átomos que están por encima del plano formado con las de los que están por debajo.

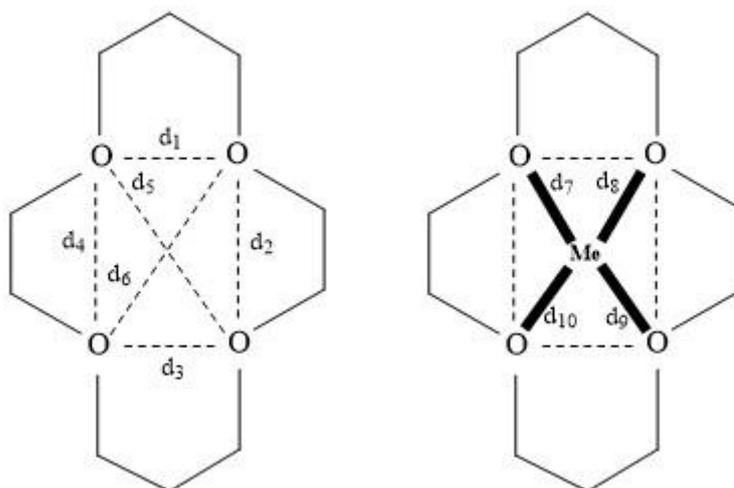
Un modo simple de resolver este inconveniente para el cálculo de la planaridad es medir la distancia de cada átomo respecto al plano formado por los otros tres. La planaridad sólo se da cuando todos los valores de esas distancias son cero, por tanto, cuando bajos sean los valores estaremos más próximos de la planaridad.

Sin embargo, cuando la posición del metal en el macrociclo complejo viene fijada por las distancias metal-O y son, lógicamente, consecuencia de los enlaces químicos formados al generarse el complejo, el inconveniente descrito anteriormente no sucede. Pese a lo comentado, el plano definido por la posición de los cuatro átomos de oxígeno padece del mismo problema que se plantea con el centroide por lo que es conveniente medir también las cuatro distancias metal-plano de 3 oxígenos (excluyendo en cada caso uno de los átomos de oxígeno).

Medir los ángulos de torsión del anillo de 8 miembros que se generan en torno a los 4 átomos de oxígeno también puede servir de ayuda:



Las 6 distancias medidas entre los 4 átomos de oxígeno (es decir, distancias O-O) permiten conocer el tamaño del hueco del macrociclo. También vamos a medir las distancias metal-O en las estructuras:



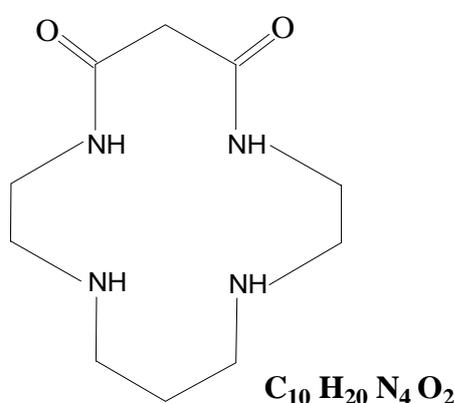
En los macrociclos complejados en los que los cuatro átomos de oxígeno forman un plano la distancia metal-plano nos dará una información química muy importante. Además, en ese caso, es posible hallar el área del romboide formado que se calcula multiplicando las diagonales.

III.2. – ESTRUCTURAS EXPERIMENTALES

III.2.1. – **ESTRUCTURAS EXPERIMENTALES: Proyecto Fin de Grado de Miriam Zamora Izquierdo**

En el Proyecto Fin de Grado llevado a cabo por Miriam Zamora Izquierdo en junio de 2016, se realiza el estudio de 759 estructuras de 1,4,8,11-tetraazaciclotetradecano sin complejar.

Para estudiar dichas estructuras, se utiliza un *modus operandi* que consiste en aplicar todas las técnicas de medida disponibles a un macrociclo que cumplía todas las exigencias, pero reducido número de muestras:



1,4,8,11-tetraaza-5,7-ciclotetradecano

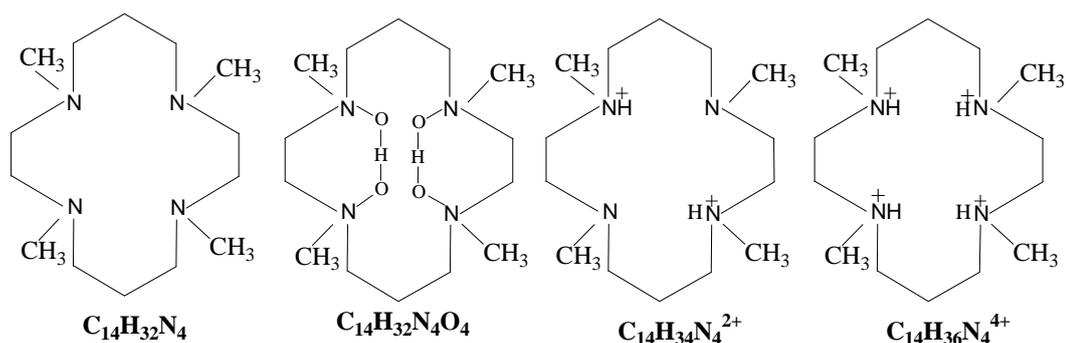
Siguiendo el *modus operandi* descrito anteriormente, en el macrociclo 1,4,8,11-tetraaza-5,7-ciclotetradecano, se midieron:

- 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*.

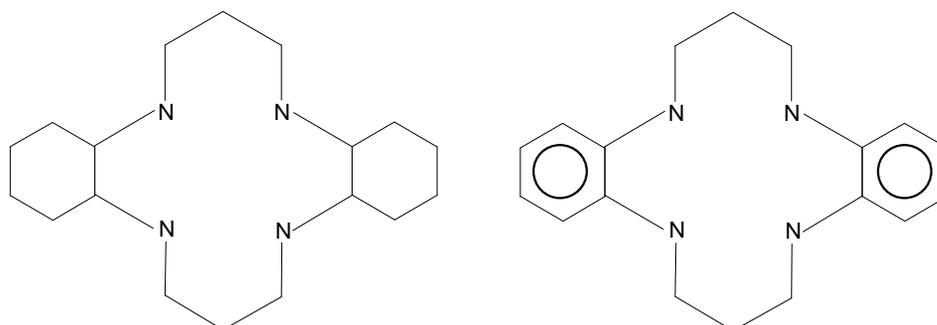
El conjunto de estas mediciones permite establecer que la medida de la planaridad (ángulos de torsión próximos a 0° y 180°) es una herramienta adecuada para conseguir los objetivos buscados.

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

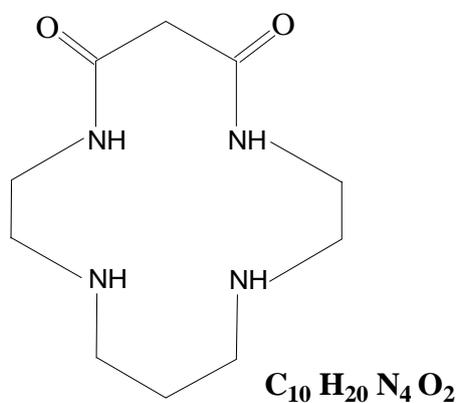
- Macrociclo $C_{10}H_{24}N_4$ y sus cationes $C_{10}H_{26}N_4^{2+}$ y $C_{10}H_{28}^{4+}$.
- Macrociclo con **sustituyentes en átomos de nitrógeno:**



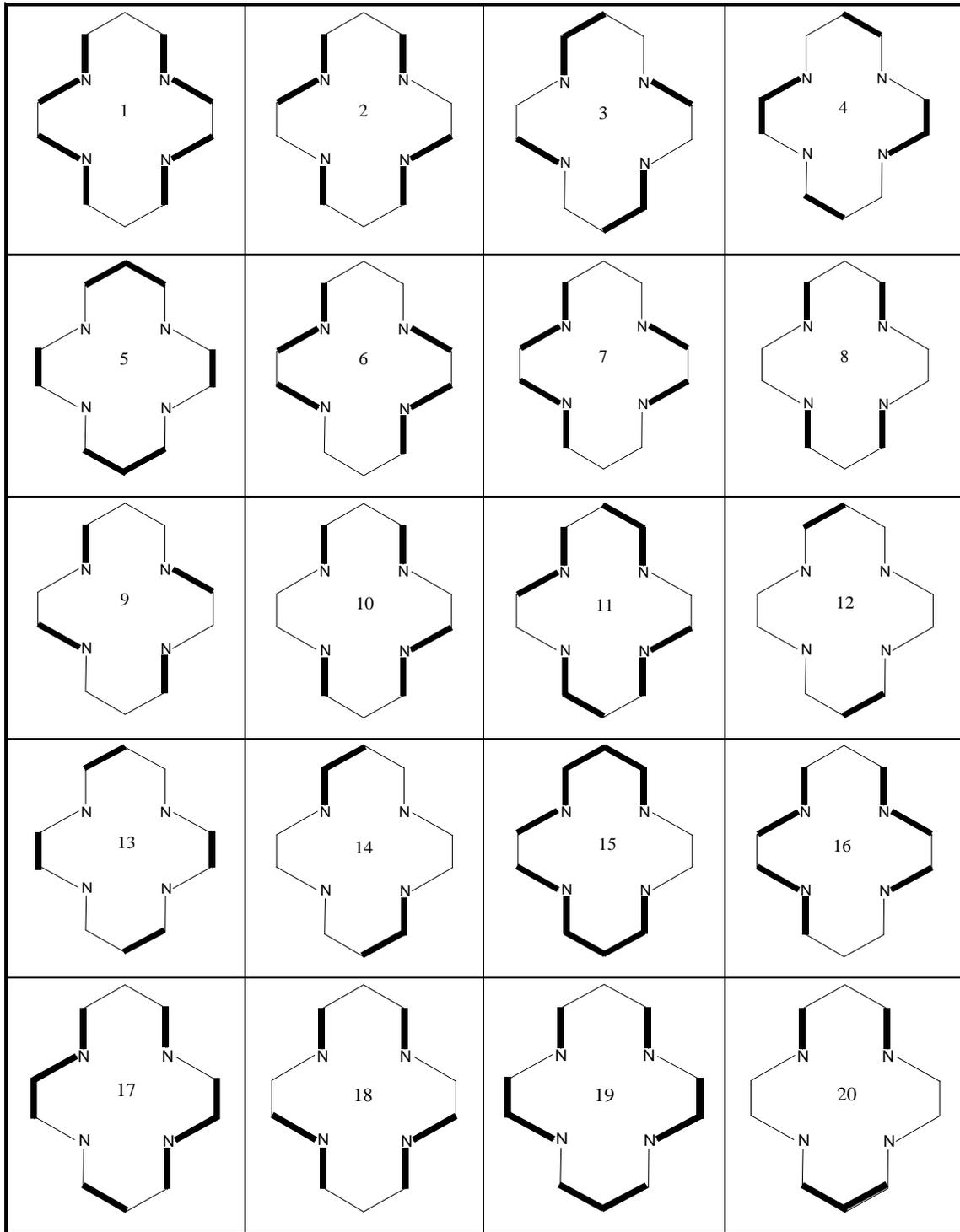
- Macrociclo con **ciclohexano** o con **benceno adosado**:



- Macrociclo del **inicio del estudio**:



De esta manera, haciendo uso de la herramienta de la planaridad, se hallaron 20 conformaciones diferentes para cada macrociclo, coincidiendo algunas de ellas con las conformaciones predichas teóricamente.

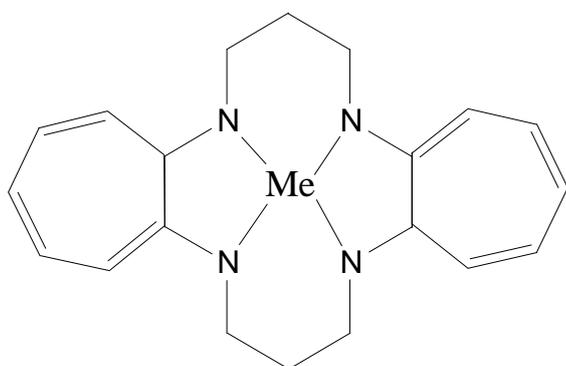


III.2.2. – ESTRUCTURAS EXPERIMENTALES: Proyecto Fin de Grado de Álvaro Pérez Guerao

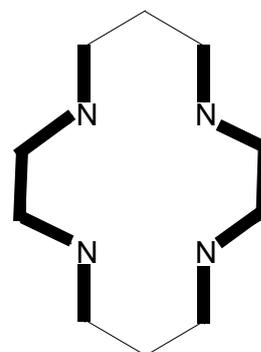
En el Proyecto Fin de Grado llevado a cabo por Álvaro Pérez Guerao en septiembre de 2017, se realiza el estudio de 284 estructuras de 1,4,8,11-tetraazaciclotetradecano complejadas con metales de la segunda y tercera serie de transición.

En el trabajo, las estructuras son estudiadas según las funciones adosadas y los sustituyentes unidos al macrociclo. También, se procede siguiendo el mismo *modus operandi* del apartado III.2.1.

Con el estudio del macrociclo con cicloheptatrieno adosado complejado con metal ($C_{20}H_{22}N_4Me$), se encuentra una conformación que no recogida en las 20 conformaciones halladas en el anterior proyecto pero que sí había sido estudiada teóricamente: **conformación 21**.



$C_{20}H_{22}N_4Me$

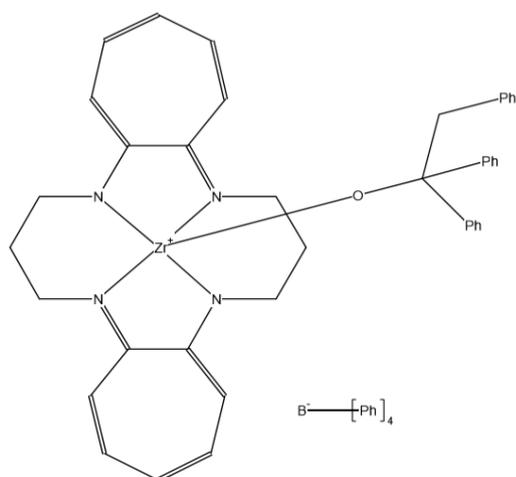
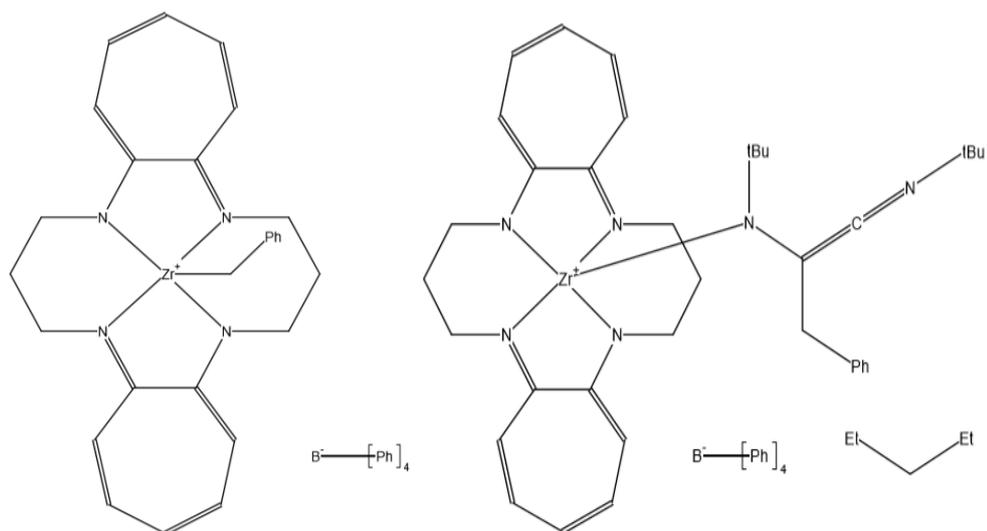


Conformación 21

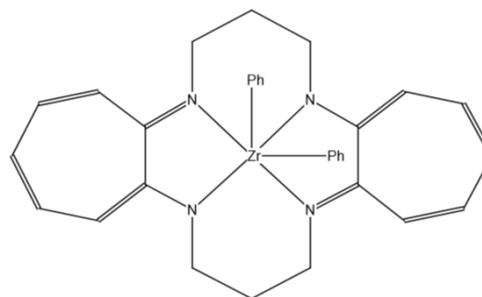
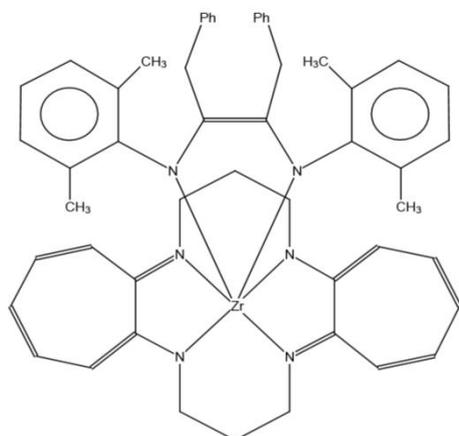
Nuevamente, a partir de los ángulos de torsión se establecen cuales son planos utilizando la planaridad como herramienta.

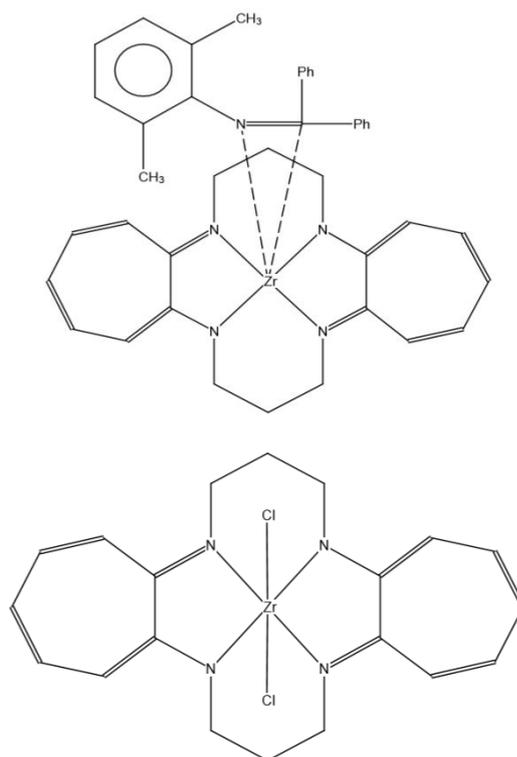
Atendiendo los resultados obtenidos en el estudio, los complejos encontrados son de circonio y hafnio variando entre pentacoordinados, hexacoordinados y octocoordinados. Con esta premisa, las estructuras se clasifican en función del metal y grado de coordinación:

- Complejos de circonio pentacoordinados: $C_{27}H_{29}N_4Zr^+ C_{24}H_{20}B^-$, $C_{37}H_{47}N_6Zr^+ C_{24}H_{20}B^-$, $C_{40}H_{39}N_4OZr^+ C_{24}H_{20}B^-$.

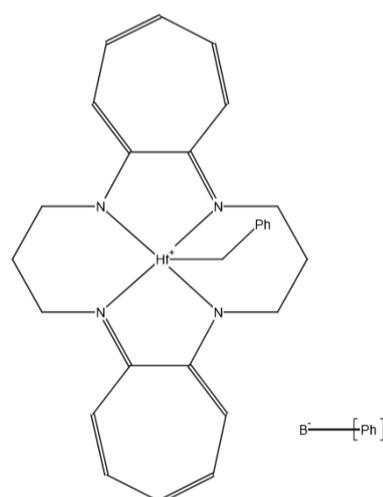
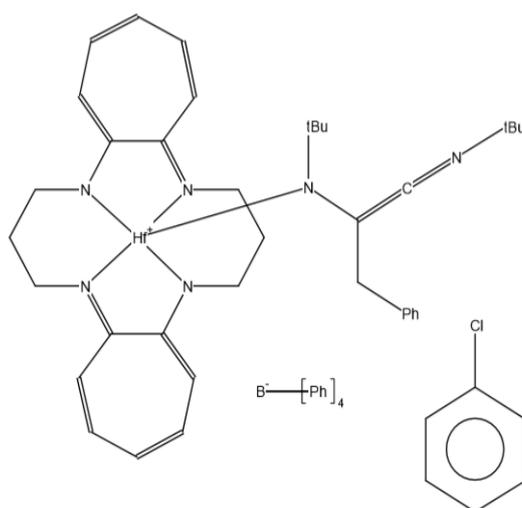


- Complejos de circonio hexacoordinados (ángulo de mordedura < 90°):
C₅₂H₅₄N₆Zr, **C₃₂H₃₂N₄Zr**, **C₄₁H₄₁N₅Zr**, **C₂₀H₂₂N₄Cl₂Zr...**

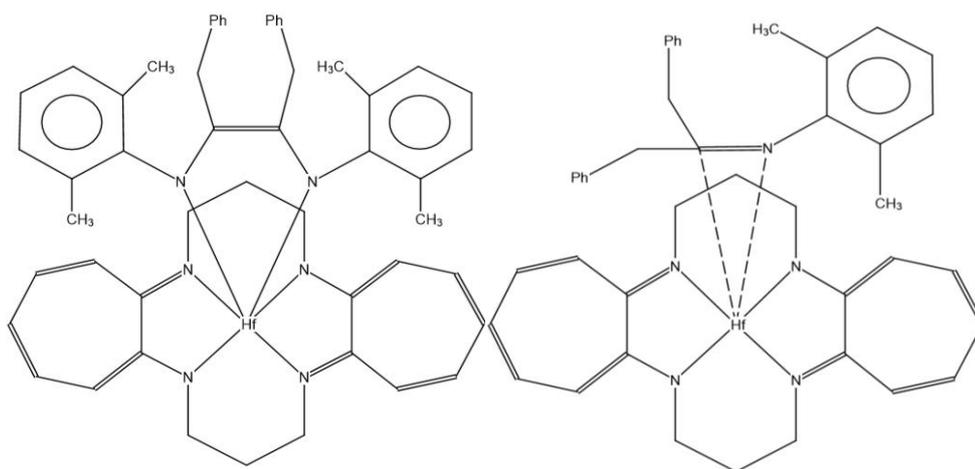




- Complejos de hafnio pentacoordinados: $\text{C}_{37}\text{H}_{47}\text{N}_6\text{Hf}^+ \text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{B}^-$, $\text{C}_{27}\text{H}_{29}\text{N}_4\text{Hf}^+ \text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{B}^-$.

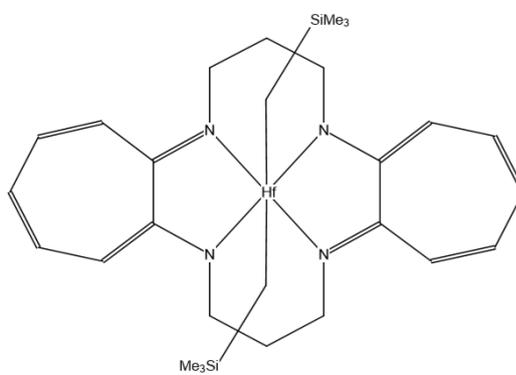


- Complejos de hafnio hexacoordinados (ángulo de mordedura $< 90^\circ$): $\text{C}_{52}\text{H}_{54}\text{N}_6\text{Hf}$, $\text{C}_{43}\text{H}_{45}\text{N}_5\text{Hf}$, $\text{C}_{28}\text{H}_{44}\text{N}_4\text{Si}_2\text{Hf}$, $\text{C}_{34}\text{H}_{36}\text{N}_4\text{Hf}$

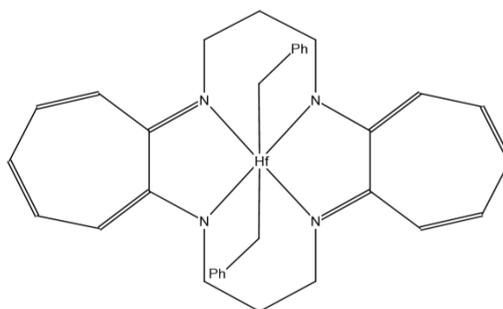


C₅₂H₅₄N₆Hf

C₄₃H₄₅N₅Hf

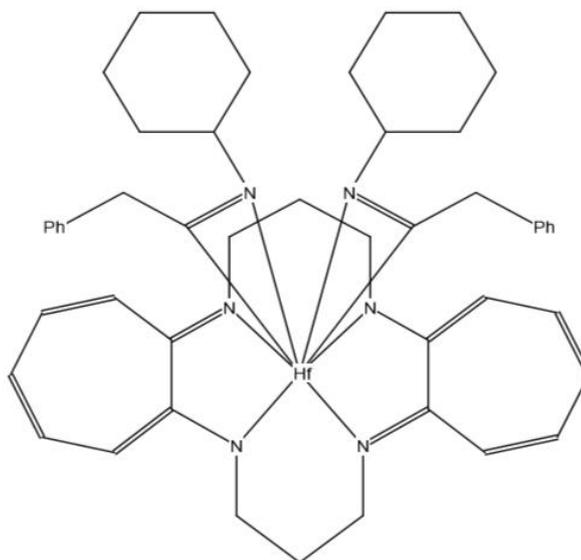


C₂₈H₄₄N₄Si₂Hf



C₃₄H₃₆N₄Hf

- Complejos de hafnio octocoordinado: **C₄₈H₅₈N₆Hf**

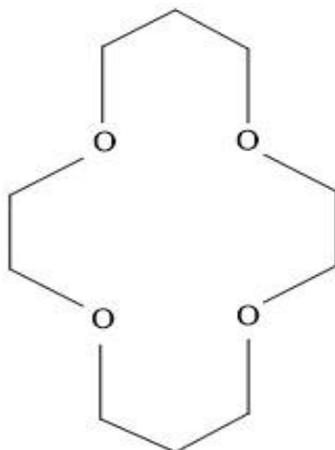


Procediendo de la misma forma que con la **conformación 21**, es decir, haciendo uso en el estudio de la herramienta de la planaridad y realizando las mediciones que constituyen el *modus operandi* descrito, se han encontrado en las 6 conformaciones experimentales más.

CAPÍTULO IV

IV.1.-ESTUDIO DE COMPUESTOS DEL MACROCICLO 1,4,8,11-TETRAOXA-
CICLOTETRA-
DECANO SIN COMPLEJAR

El esquema más simple, de fórmula $C_{10}H_{20}O_4$, es



Existe un solo compuesto con esta fórmula, de *refcode* TOXCTD.

Para racionalizar el trabajo vamos a ordenar los compuestos encontrados de menor a mayor número de átomos de carbono, lo que implica de alguna manera clasificarlos de menor a mayor presencia de sustituyentes en el macrociclo. Posteriormente los reordenaremos por las funciones químicas presentes y, finalmente, por su planaridad, objeto de nuestro estudio.

La fórmula de los 63 compuestos encontrados, sus *refcode* y grupo espacial son:

Fórmula	<i>refcode</i>	Grupo espacial
$C_{10}H_{20}O_4$	TOXCTD	P21/n (14)
$C_{12}H_{18}O_6N_2$	LAMTEZ	P21/n (14)
$C_{12}H_{24}O_6$	KINBIS	Aba2 (41)
$(C_{14}H_{20}O_4)_2 Na^+ ClO_4^-$	POWZUW	C2/c (15)
$C_{16}H_{16}O_4$	YIZTEG	P21/c (14)
$C_{16}H_{24}O_6$	GASLUI	P21212 (18)
$C_{16}H_{24}O_8$	GASLOC	C2 (5)
$C_{16}H_{26}O_4N_2$	ZIXCIS	P21/n (14)

$C_{18}H_{18}O_8$ 2 C_3H_7NO	YITFAJ	P21/n (14)
$C_{18}H_{20}O_4$	VOWTIK01	P21 (4)
$C_{18}H_{20}O_5$	CEXQEB	Pnma (62)
$C_{18}H_{20}O_5$ H_2O	TEVFAB	Cmc2 (36)
$C_{18}H_{20}O_5$ 1.25 H_2O 0.13 CH_3OH	JECCUP	I-4 (82)
$C_{18}H_{20}O_5$ 1.5 H_2O	BEGVAL	I-4 (82)
$C_{18}H_{20}O_6$	CEXQUR	C2/c (15)
$C_{18}H_{20}O_6$ H_2O	VOYSIL10	Cmc21 (36)
$C_{18}H_{20}O_6$ H_2O	VOYSOR10	Cmc21 (36)
$C_{18}H_{26}O_4$	WOCPEJ	P21/n (14)
$C_{18}H_{32}O_4$	GEFJIK	Pbc21 (29)
$C_{18}H_{32}O_4$	GEFJOQ	P21/a (14)
$C_{18}H_{32}O_6$	DIRLUL	P21/n (14)
$C_{18}H_{32}O_6$	DIRMAS	P21/c (14)
$C_{18}H_{32}O_6$	DIRMEW	Pn21a (33)
$C_{19}H_{20}O_4$	VURCUG	P21/n (14)
$C_{19}H_{22}O_4$	VURDAN	P21/c (14)
$C_{19}H_{22}O_5$	CEXQIF	P21 (4)
$C_{19}H_{22}O_5$	CEXROM	P21/c (14)
$C_{19}H_{22}O_5$	CEXQOL	Cmc21 (36)
$C_{19}H_{36}O_4$	VURCAM	Pc (7)
$C_{19}H_{38}O_4$	VURCIU	C2/c (15)
$C_{20}H_{20}O_8$	YITDUB	P-1 (2)
$C_{20}H_{22}O_4N_2$	WIYLOF	P212121 (19)
$C_{20}H_{24}O_5$	CEXTAA	P21/c (14)
$C_{22}H_{24}O_8$	ZEBZOV	Pca21 (29)
$C_{22}H_{26}O_7$	ORCPHA	R-3 (148)
$C_{22}H_{26}O_7$ $C_{10}H_8O_2$ H_2O	CYPNPH	P21/a (14)
$C_{24}H_{30}O_8$	ORCPHB	R-3 (148)
$C_{24}H_{30}O_8$ NH_4^+ I^- 2 H_2O	DAGLEC	C2/c (15)
$C_{24}H_{25}O_5N$	GILZUX	P2/c (13)
$C_{25}H_{22}O_8N_3F_3$ 0.5 C_6H_{14}	VEKDAQ	P21/n (14)

$C_{26}H_{34}O_4$	POWZEG	P21 (4)
$C_{26}H_{34}O_4$	POWZIK	C2/c (15)
$C_{26}H_{34}O_9$	BACNIC10	P21/c (14)
$C_{27}H_{44}O_4$	ZOFWAS	P21/c (14)
$C_{27}H_{44}O_4$	ZOFWIA	P21/c (14)
$C_{27}H_{44}O_4$	ZOFWOG	C2/c (15)
$C_{27}H_{46}O_4$	ZOFWEW	P1 (1)
$C_{28}H_{30}O_8$	OCLPHA	P21/c (14)
$C_{28}H_{42}O_8$	CHBZOA10	P21/a (14)
$C_{28}H_{42}O_8$	CHBZOB20	P-1 (2)
$C_{28}H_{42}O_8$	CHBZOC01	P21/n (14)
$C_{28}H_{42}O_8$	BIVDAL	P21/a (14)
$C_{30}H_{22}O_{10} \cdot 2 H_2O$	VIZTEE	P1 (1)
$C_{32}H_{16}O_{12}N_4$	ANUKOK	P21(4)
$C_{32}H_{16}O_{12}N_4 \cdot C_3H_7NO$	ANUKUQ	Cc (9)
$C_{32}H_{16}O_{12}N_4 \cdot C_4H_9NO$	ANULAX	Cc (9)
$C_{32}H_{16}O_{12}N_4 \cdot C_5H_9NO$	ANULEB	Cc (9)
$C_{32}H_{16}O_{12}N_4 \cdot C_6H_5NO_2$	ANULIF	P-1 (2)
$C_{34}H_{32}O_6$	BESCUF	P43212 (96)
$C_{42}H_{52}O_8$	SUDTOA	P21/c (14)
$C_{48}H_{54}O_8 \cdot C_3H_6O$	WEFTAC10	P21/c (14)
$C_{91}H_{26}O_{16}$ (fullereno) CH_2Cl_2	HAFXOD	P-1 (2)
$C_{158}H_{160}O_8N_2 \cdot 5.5 CHCl_3$	RODLUT	P21/n (14)

La distribución por grupos espaciales es:

- P21/c (14) con 25 estructuras (40.3%)
- C2/c (15) con 6 estructuras (9.7%)
- P-1 (2) con 4 estructuras (6.5%)
- P21 (4) con 4 estructuras (6.5%)
- Cmc2 (36) con 4 estructuras (6.5%)
- Cc (9) con 3 estructuras (4.8%)
- P1 (1) con 2 estructuras (3.2%)
- Pbc21 (29) con 2 estructuras (3.2%)

- I-4 (82) con 2 estructuras (3.2%)
- R-3 (148) con 2 estructuras (3.2%)
- C2 (5) con una estructura (1.6%)
- Pc (7) con una estructura (1.6%)
- P2/c (13) con una estructura (1.6%)
- P21212 (18) con una estructura (1.6%)
- P212121 (19) con una estructura (1.6%)
- Pn21a (33) con una estructura (1.6%)
- Aba2 (41) con una estructura (1.6%)
- Pnma (62) con una estructura (1.6%)
- P43212 (96) con una estructura (1.6%).

El grupo espacial más abundante es, con mucho, el monoclinico P21/n, con el 40% de las estructuras.

Es llamativo el hecho de que algunos grupos espaciales aparezcan en muy pocos casos pero en estructuras similares como ocurre con:

- Cc (9) en los compuestos de *refcode* ANUKUQ, ANULAX y ANULEB, todos de fórmula $C_{32}H_{16}O_{12}N_4$.
- Cmc2 (36) en los compuestos VOYSIL10 y VOYSOR10, de fórmula $C_{18}H_{20}O_6$.
- I-4 (82) en los compuestos JECCUP y BEGVAL, de fórmula $C_{18}H_{20}O_5$.

Estas estructuras y otras con comportamientos similares se estudiarán más adelante.

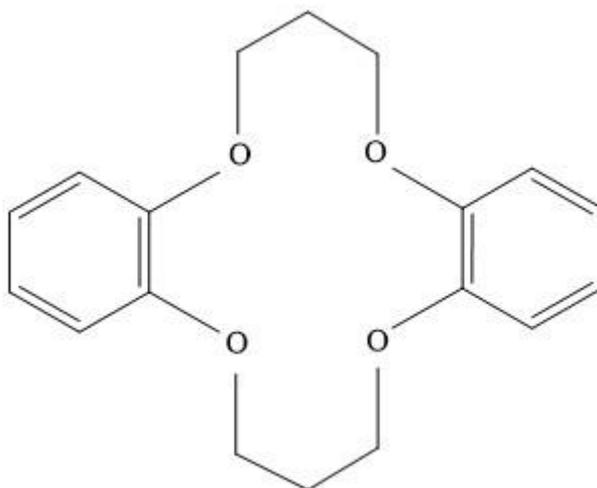
Las funciones más abundantes son:

- macrociclo con **dos bencenos adosados**, 22 estructuras
- macrociclo con **dos ciclohexanos adosados**, 9 estructuras
- un macrociclo **sin sustituyentes** y 3 con **sustituyentes en C2 y C7**.

El resto son más difíciles de clasificar por su variedad. Llegado a este punto, el estudio de la planaridad nos ayudará a arrojar luz en algunos casos.

Macrociclo con dos bencenos adosados

La estructura más sencilla, de fórmula $C_{18}H_{20}O_4$ se muestra en la figura:



En este estudio hay una, de *refcode* VOWTIK01.

Hay 4 que llevan un grupo $-OH$ en el carbono C2, de fórmula $C_{18}H_{20}O_5$

Hay 3 que llevan un grupo $-OH$ en C2 y C7, de fórmula $C_{18}H_{20}O_5$

Hay 8 más con una función en C2.

Esto hace un total de 16 estructuras.

Con la excepción de dos de ellas, de *refcode* CEXTAA y VEKDAQ, todas presentan características similares:

- **conformación tipo 21** y estructura *boat* muy poco deformada (menos de 5°) en el anillo de 6 miembros formado en la parte no plana del macrociclo.

- distancias d_1-d_6 muy parecidas.

En los 6 macrociclos que tienen un plano que pasa por C2 y C7, las dos últimas distancias son iguales.

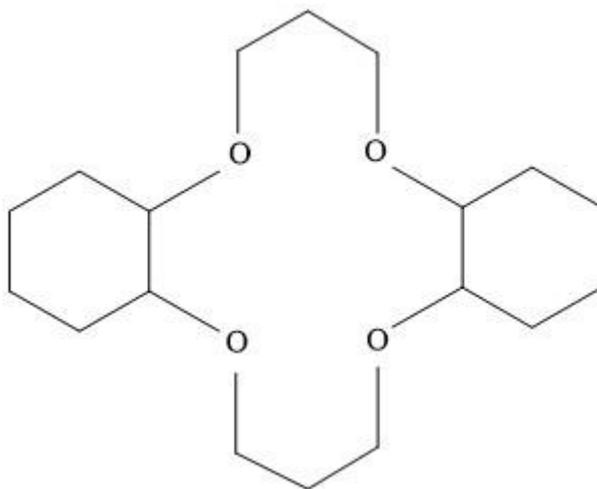
Las 6 estructuras restantes corresponden al macrociclo sin sustituyentes pero con una cadena de éter-corona de 3 ó 4 átomos de oxígeno entre los átomos C2 y C7.

Solo una de ellas, de *refcode* DAGLEC, tiene las mismas características de las anteriores: **conformación tipo 21**, estructura *boat* deformada 3° y distancias d_1-d_6 similares.

Las 5 restantes presentan planaridad muy similar pero diferente de la **conformación tipo 21** y sus distancias d_1-d_6 son distintas a las de los macrociclos anteriores, más grandes, sobre todo d_5 y d_6 .

Macrocielo con dos ciclohexanos adosados

La estructura más sencilla, de fórmula $C_{18}H_{32}O_4$ se muestra en la figura:



En este estudio hay 2, de *refcode* GEFJOQ y GEFJIK, cuya diferencia es que son *cis-syn-cis* y *cis-anti-cis*, respectivamente.

Hay 3, con sendos grupos $-OH$ en C2 y C7, de fórmula $C_{18}H_{32}O_6$, de *refcode* DIRMAS, DIRMEW y DIRLUL.

Hay 4, de fórmula $C_{28}H_{42}O_8$, que tienen una cadena éter-corona entre los átomos C2 y C7 del macrocielo: *refcode* CHBZOA10, CHBZOB20, CHBZOC01 y BIVDAL.

En todas ellas, como hasta ahora, los anillos de 6 miembros adosados al macrocielo son configuración *chair* del ciclohexano.

Las distancias de estos 3 grupos de compuestos son:

<i>Refcode</i>	d_1	d_2	d_3	d_4	d_5	d_6
GEFJOQ <i>cis-syn-cis</i>	3.433	2.841	3.513	2.862	3.620	5.205
GEFJIK <i>cis-anti-cis</i>	3.544	2.798	3.564	2.844	4.403	4.668
DIRMAS <i>cis-</i>	3.517	2.846	3.491	2.875	3.469	5.360
DIRMEW <i>cis- trans-</i>	3.462	2.841	3.487	2.826	3.286	5.422
DIRLUL <i>cis- trans-</i>	3.467	2.810	3.561	2.809	4.197	4.779
CHBZOA10 <i>RSSR</i>	4.141	2.891	3.629	2.812	4.669	4.876
CHBZOB20 <i>RSRS</i>	4.272	2.975	3.431	2.764	4.710	4.799
CHBZOC01 <i>SRSR</i>	4.243	2.953	3.192	2.892	4.462	4.785
BIVDAL <i>SRSR</i>	4.236	2.935	3.314	2.840	4.357	4.939
Valor promedio*	3.812	2.877	3.465	2.836	4.130	4.981

*La distancia promedio, a efectos de futuras comparaciones, la hemos calculado teniendo en cuenta todos los datos a pesar de que hay grandes discrepancias en algunos de los valores.

En el primer grupo hay diferencias entre los dos macrociclos en d_5 y d_6 .

En el segundo grupo los macrociclos *cis-* y *cis- trans-* (DIRMEW) tienen distancias similares entre sí y diferentes en d_5 y d_6 respecto al macrociclo *cis- trans-* (DIRLUL).

En el tercer grupo las distancias de los 4 macrociclos son similares entre ellos en general y respecto a los grupos anteriores las distancias d_1 y d_5 son bastante más largas.

La planaridad de los 5 primeros macrociclos es **conformación tipo 2**.

Los restantes macrociclos presentan una planaridad en la que ninguna estructura está entre las 27 estudiadas en TFG anteriores. Los valores de los ángulos de torsión son:

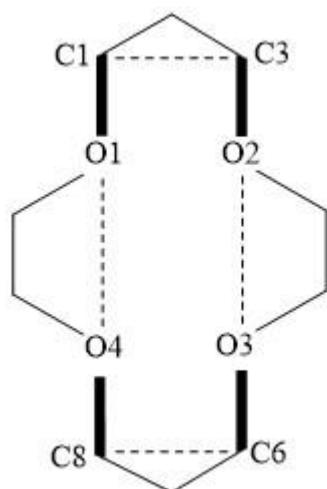
Ángulos de torsión	CHBZOA10 RSSR	CHBZOB20 RSRS	CHBZOC01 SRSR	BIVDAL SRSR
τ_1	-170.58	177.67	-48.11	-52.99
τ_2	44.13	-70.29	-174.63	-179.89
τ_3	-99.64	110.62	-95.92	-92.60
τ_4	152.36	-158.39	-80.43	-80.59
τ_5	-61.21	70.76	63.62	63.44
τ_6	-66.18	-84.24	116.20	120.97
τ_7	-163.04	-165.64	-76.68	-75.67
τ_8	-58.55	-54.30	-50.85	-49.34
τ_9	-71.12	-64.46	-45.97	-55.37
τ_{10}	-175.79	148.02	-161.00	-162.66
τ_{11}	-89.29	-172.10	-60.78	-59.86
τ_{12}	-56.30	49.77	-60.24	-58.47
τ_{13}	107.30	49.97	159.36	165.97
τ_{14}	-156.32	-176.37	-88.80	-88.75

Los ángulos de torsión solo coinciden en el caso de las dos estructuras SRSR.

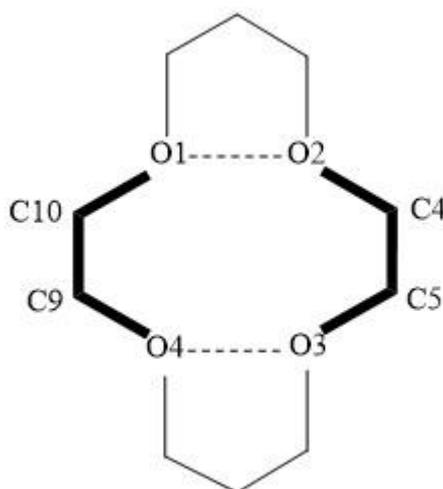
En las 5 estructuras **conformación tipo 2**, para intentar diferenciar unas de otras (debemos tener en cuenta que son los autores de los *papers* quienes asignan las conformaciones) vamos a estudiar los ángulos de torsión de sendas estructuras de ciclooctano impropias que se hallan en el interior del anillo macrocíclico:

Anillo 1 $\cdots\text{O1-C1}\cdots\text{C3-O2}\cdots\text{O3-C6}\cdots\text{C8}\cdots\text{O4}\cdots\text{O1}$

Anillo 2 $\text{O1}\cdots\text{O2-C4-C5-O3}\cdots\text{O4-C9-C10-O1}\cdots$



Anillo 1



Anillo 2

Los ángulos de torsión, configuración del ciclooctano y deformación se recogen en la tabla siguiente:

<i>refcode</i>	τ_1	τ_2	τ_3	τ_4	τ_5	τ_6	τ_7	τ_8	Configuración	Def.
GEFJOQ <i>cis-syn-cis</i>	-111.63	98.84	-111.61	84.73	-112.92	96.45	-112.87	86.68	1.0000 CR	18°
	65.50	-117.71	75.35	-30.04	64.20	-115.78	74.73	-30.27	1.0000 TCC	38°
GEFJIK <i>cis-anti-cis</i>	116.03	-100.60	15.30	73.61	-117.64	100.25	-15.82	-73.40	1.0000 C	14°
	-57.16	98.06	-80.29	1.51	56.85	-98.64	81.59	-1.15	1.0000 C	15°
DIRMAS <i>cis-</i>	113.05	-90.85	118.94	-99.36	114.45	-91.36	116.28	-95.56	1.0000 CR	21°
	-64.60	119.05	-80.45	35.71	-63.82	119.86	-79.35	30.56	1.0000 TCC	36°
DIR-MEW <i>cis-trans-</i>	111.93	-86.03	118.43	-106.44	111.65	-85.94	119.57	-105.31	1.0000 CR	23°
	-61.14	121.27	-84.72	39.39	-65.55	121.16	-79.19	35.54	0.9998 TCC	38°
DIRLUL <i>cis-trans-</i>	116.31	-98.23	10.03	77.77	-114.50	96.10	-15.89	-75.25	1.0000 C	13°
	-56.96	102.85	-77.01	-3.24	54.19	-99.58	83.57	2.59	1.0000 C	13°

Las dos primeras estructuras son muy diferentes entre sí lo que confirma la asignación realizada por los autores para estos dos isómeros.

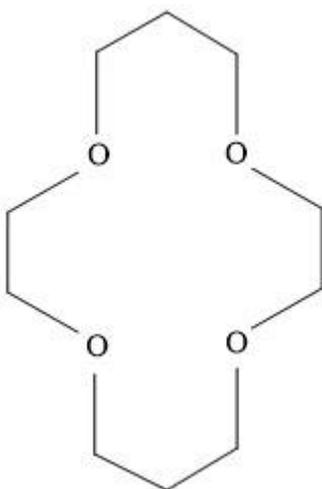
En los otros 3 isómeros las dos estructuras *cis-trans-* tienen configuración diferente, lo que contradice la asignación asignada en la CSD.

Globalmente se dan dos grupos de distribución de estos anillos de 8 miembros con ángulo de torsión impropios:

- CR y TCC en GEFJOQ, DIRMAS y DIRMEW.
- C y C en GEFJIK y DIRLUL.

Macrociclo sin sustituyente y con sustituyentes en C2 y C7

El macrociclo sin sustituyente, de fórmula $C_{10}H_{20}O_4$ y *refcode* TOXCTD, es la estructura más sencilla posible para este tipo de compuestos como se muestra en la figura:



Las 3 restantes llevan sustituyentes en C2 y C7:

- un macrociclo, KINBIS, con un grupo $-OH$ en ambos carbonos, de fórmula $C_{12}H_{24}O_6$, y presenta simetría C_2 .
- un macrociclo, ZIXCIS, con sendos grupos $-CH_3$ y $-CH_2-CN$ en ambos carbonos, de fórmula $C_{16}H_{26}N_2O_4$, y presenta simetría C_i .
- un macrociclo, SUDTOA, con dos grupos $-C-O-C-Ar$ en ambos carbonos, de fórmula $C_{42}H_{52}O_8$, y presenta simetría C_i .

Las distancias se recogen en la tabla siguiente:

<i>refcode</i>	d_1	d_2	d_3	d_4	d_5	d_6
TOXCTD	3.654	3.001	3.670	3.054	3.899	5.409
KINBIS <i>syn-</i>	3.644	3.025	3.644	3.025	3.848	5.426
ZIXCIS <i>trans-</i>	3.426	2.894	3.426	2.894	4.251	4.707
SUDTOA	3.471	2.892	3.471	2.892	4.116	4.886
Valor promedio*	3.549	2.953	3.553	2.966	4.029	5.107

*La distancia promedio, a efectos de futuras comparaciones, la hemos calculado teniendo en cuenta todos los datos a pesar de que hay grandes discrepancias en algunos de los valores.

Los dos primeros compuestos tienen distancias muy similares y lo mismo sucede entre los dos últimos.

Respecto a la planaridad todas son **conformación tipo 2**.

Vamos a utilizar de nuevo las medidas de ángulos de torsión impropios en el anillo macrocíclico:

<i>refcode</i>	τ_1	τ_2	τ_3	τ_4	τ_5	τ_6	τ_7	τ_8	Configuración	Def.
TOXCTD	-122.17	96.22	-111.73	90.91	-122.54	97.28	-110.07	90.86	1.0000 CR	22°
	79.39	-114.93	73.94	-36.94	72.60	-112.85	77.45	-37.46	1.0000 TCC	35°
KINBIS	121.60	-94.94	112.53	-93.68	121.60	-94.94	112.53	-93.68	1.0000 CR	22°
	-76.93	115.28	-73.87	35.91	-76.93	115.28	-73.87	35.91	1.0000 TCC	37°
ZIXCIS	-109.79	98.60	-11.33	-77.38	109.79	-98.60	11.33	77.38	1.0000 C	14°
	61.89	-104.42	81.41	-0.79	-61.89	104.42	-81.41	0.79	1.0000 C	11°
SUDTOA	-110.83	94.31	-8.76	-81.04	110.83	-94.31	8.76	81.04	1.0000 C	11°
	59.37	-106.07	82.13	-0.28	-59.37	106.07	-82.13	0.28	1.0000 C	12°

Al igual que ocurría con las distancias los dos compuestos primeros tienen ángulos de torsión impropios similares y lo mismo sucede con los dos últimos.

Una vez terminado el estudio de los macrociclos con las funciones más abundantes podemos completar el estudio añadiendo estructuras que presentan alguna de las 27 conformaciones encontradas en distintos TFG.

Con la **conformación tipo 2**, recién acabada de estudiar hay otros dos macrociclos, con estructuras muy diferentes a la de los anteriores con esta conformación:

- uno de *refcode* GASLUI, que tiene dos ciclopentanos adosados en C2-C3 y C7-C8 con unión a -O en C2 y C7, respectivamente, de fórmula $C_{16}H_{24}O_6$ y con simetría C_2 .
- otro de *refcode* ZOFWIA, con dos ciclohexanos adosados en cada una de las posiciones C4-C5 y C9-C10 y un =CH₂ unido al átomo C2, de fórmula $C_{27}H_{44}O_8$. Los cuatro anillos de ciclohexano presentan, como siempre hasta ahora, conformación *chair* del ciclohexano.

Las distancias son:

<i>refcode</i>	d_1	d_2	d_3	d_4	d_5	d_6
GASLUI	3.392	2.984	3.392	2.984	3.818	5.053
ZOFWIA	3.688	2.786	3.669	2.796	3.813	5.296

Los ángulos de torsión impropios son:

<i>refcode</i>	τ_1	τ_2	τ_3	τ_4	τ_5	τ_6	τ_7	τ_8	Configuración	Def.
GASLUI	-106.10	92.41	-122.79	96.57	-106.10	92.41	-122.79	96.57	1.0000 CR	21°
	77.62	-110.71	76.90	-42.37	77.62	-110.71	76.90	-42.37	1.0000 TCC	33°
ZO-FWIA	-122.05	94.83	-95.53	78.42	-123.25	95.52	-94.95	77.16	0.7040 CR 0.2891 CC 0.0068 TCC	19°
	61.79	-115.91	70.18	-27.83	60.42	-116.07	69.71	-26.15	1.0000 TCC	38°

Con estos datos los dos macrociclos son muy similares.

Con la **conformación tipo 11**, hay 4 macrociclos:

- uno de *refcode* VURCIU, con grupos $-\text{CH}_3$ en C2, C4, C4, C5, C5, C9, C9, C10 y C10, de fórmula **C₁₉H₃₈O₄**.
- uno con 4 ciclopentanos unidos a C4, C5, C9 y C10, respectivamente, y un grupo $=\text{CH}_2$ unido a C2, de *refcode* ZOFWAS, y fórmula **C₂₇H₄₄O₄**, con simetría C_i .
- uno con 4 ciclopentanos unidos a C4, C5, C9 y C10, respectivamente, y un grupo $-\text{CH}_3$ unido a C2, de *refcode* ZOFWEW, y fórmula **C₂₇H₄₆O₄**.
- uno con 4 ciclohexanos adosados dos a dos y con $-\text{CH}_3$ en el átomo C2, de *refcode* ZOFWOG, y fórmula **C₂₇H₄₆O₄**, con simetría C_i . Los anillos de 6 miembros tienen la configuración *chair* del ciclohexano.

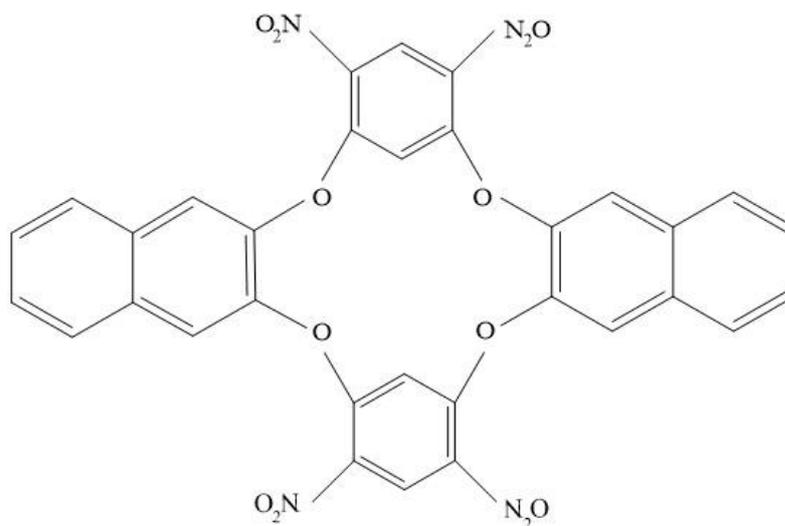
Las distancias son:

<i>refcode</i>	d_1	d_2	d_3	d_4	d_5	d_6
VURCIU	4.160	2.981	4.178	3.019	4.446	5.744
ZOFWAS	4.202	2.947	4.202	2.947	4.484	5.708
ZOFWEW	4.221	2.864	4.023	2.877	4.816	5.220
ZOFWOG	4.258	2.731	4.258	2.731	4.270	5.740
Valor promedio	4.210	2.881	4.165	2.894	4.504	5.603

Las distancias son muy parecidas con discrepancias en el macrociclo de *refcode* ZOFWEW.

Hay 5 estructuras de fórmula $C_{32}H_{16}O_{12}N_4$ con dos naftalenos adosados (en posición similar a la de los bencenos adosados) y con sendos anillos bencénicos de los que forman parte los átomos de carbono C1, C2 y C3 en uno de ellos y C6, C7 y C8 en otro, lo que le confiere una planaridad muy singular al macrociclo como veremos más adelante. Las estructuras solo se diferencian en el disolvente.

En la figura siguiente se recoge la estructura del macrociclo sin disolvente:



Los *refcode* y disolvente son:

- ANUKOK, sin disolvente
- ANUKUQ, con C_3H_7NO
- ANULAX, con C_4H_9NO
- ANULEB, con C_5H_9NO
- ANULIF, con $C_6H_5NO_2$

Las distancias del anillo macrocíclico y la conformación del anillo de 8 miembros con ángulos de torsión impropios (con su deformación en grados) en los que se ven implicados los 4 átomos de oxígeno son:

<i>refcode</i>	d_1	d_2	d_3	d_4	d_5	d_6	Conformación Deformación (°)
ANUKOK	4.759	2.764	4.790	2.760	5.456	5.574	1.0000 B 13°
ANUKUQ	4.840	2.779	4.819	2.815	5.009	6.029	1.0000 B 18°
ANULAX	4.839	2.801	4.836	2.812	4.979	6.053	1.0000 B 18°
ANULEB	4.845	2.792	4.831	2.808	5.004	6.039	1.0000 B 18°

ANULIF	4.834	2.788	4.814	2.808	4.759	6.138	0.9999 B 22°
Valor promedio	4.823	2.785	4.818	2.801	4.997	6,065	---

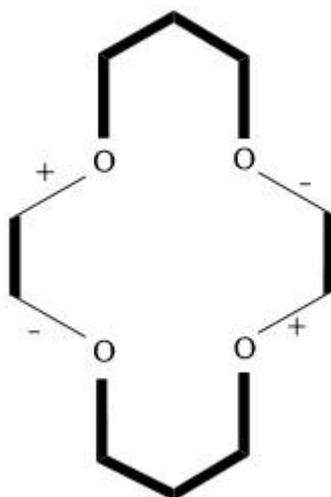
Las distancias del macrociclo sin disolvente son algo diferentes a las del resto, muy similares.

El anillo de 8 miembros con ángulos de torsión impropios es muy similar en todos los macrociclos.

Los valores de los 4 ángulos de torsión alejados de la planaridad se recogen en la tabla siguiente:

<i>refcode</i>	τ_4	τ_6	τ_{11}	τ_{13}
ANUKOK	94.60	-78.53	75.02	-99.71
ANUKUQ	65.09	-104.02	64.92	-102.31
ANULAX	-65.55	105.41	-63.95	106.92
ANULEB	-63.84	102.25	-62.74	103.36
ANULIF	-53.52	111.66	-59.30	108.09

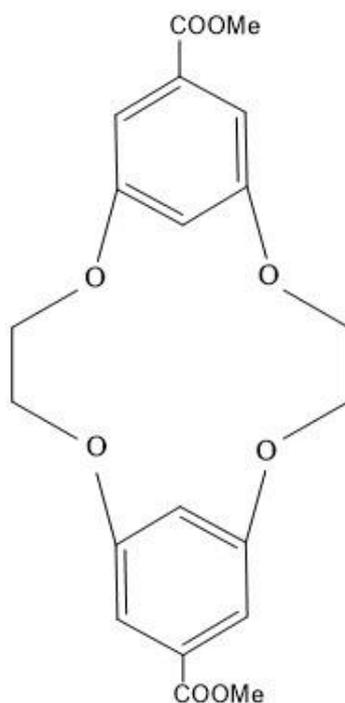
Esta estructura no se encuentra entre las 27 encontradas en los anteriores TFG por lo que la proponemos como **conformación tipo 28**:



Hay 2 macrociclos que también presentan esta nueva conformación tipo: se trata de dos estructuras similares a las anteriores, pero sin los dos naftalenos adosados:

- una de *refcode* YITFAJ, de fórmula $C_{18}H_{16}O_8$ 2 C₃H₇NO, con simetría C_i
- otra de *refcode* YITDUB, de fórmula $C_{20}H_{20}O_8$.

En la figura siguiente se recoge la estructura del macrociclo sin disolvente:



Las distancias de estos dos compuestos son:

<i>refcode</i>	d_1	d_2	d_3	d_4	d_5	d_6
YITFAJ	4.870	3.675	4.870	3.675	6.056	6.145
YITPUB	4.864	3.671	4.863	3.673	6.048	6.140
Valor promedio	4.867	3.673	4.867	3.674	6.052	6.143

Las distancias d_2 , d_4 y d_5 son mayores que las de los macrociclos anteriores.

Vamos a comparar el valor promedio de las distancias de los distintos anillos macrocíclicos encontrados:

Tipo de macrociclo	d_1	d_2	d_3	d_4	d_5	d_6
Benceno adosado	3.812	2.877	3.465	2.836	4.130	4.981
Sin sustituyentes	3.549	2.953	3.553	2.966	4.029	5.107
Conformación tipo 11	4.210	2.881	4.165	2.894	4.504	5.603
Naftaleno adosado	4.823	2.785	4.818	2.801	4.997	6.065

En general, exceptuando los valores de las distancias d_2 y d_4 , los restantes son bastante diferentes para los distintos tipos de macrociclos.

Vamos a profundizar en el aspecto de la planaridad ya que un total de 38 macrociclos (60.3%) presenta alguna de las 27+1 conformaciones tipo, distribuyéndose de la siguiente manera:

- 1 estructura de la **conformación tipo 1**
- 11 estructuras de la **conformación tipo 2**
- 4 estructuras de la **conformación tipo 11**
- 15 estructuras de la **conformación tipo 21**
- 7 estructuras de la **conformación tipo 28** (nueva en este TFG, ya estudiada en esta sección)

Con estos datos, abordamos el estudio de las dos más abundantes (las restantes sean estudiado ya, de alguna manera):

- **conformación tipo 2**, 11 estructuras
- **conformación tipo 21**, 15 estructuras.

En la **conformación tipo 2** observamos que aparecen 3 grupos de macrociclos según sus distancias en el anillo (algunos de ellos se han estudiado anteriormente). En las tablas siguientes se recogen según su abundancia:

<i>refcode</i>	d_1	d_2	d_3	d_4	d_5	d_6
GASLUI	3.392	2.984	3.392	2.984	3.818	5.053
GEFJOQ	3.433	2.841	3.513	2.862	3.620	5.205
DIRMAS	3.517	2.846	3.491	2.875	3.469	5.360
DIRMEW	3.462	2.841	3.487	2.826	3.286	5.422
ZOFWIA	3.688	2.786	3.669	2.796	3.813	5.296
Valor promedio	3.498	2.860	3.510	2.869	3.601	5.267

<i>refcode</i>	d_1	d_2	d_3	d_4	d_5	d_6
GEFJIK	3.544	2.798	3.564	2.844	4.403	4.668
DIRLUL	3.467	2.810	3.561	2.809	4.197	4.779
ZIXCIS	3.426	2.894	3.426	2.894	4.251	4.707
SUDTOA	3.471	2.892	3.471	2.892	4.116	4.886
Valor promedio	3.477	2.849	3.506	2.860	4.242	4.760

<i>refcode</i>	d_1	d_2	d_3	d_4	d_5	d_6
TOXCTD	3.654	3.001	3.670	3.054	3.899	5.409
KINBIS	3.644	3.025	3.644	3.025	3.848	5.426
Valor promedio	3.649	3.013	3.057	3.040	3.874	5.418

Para intentar aclarar esta situación recurrimos a los ángulos de torsión impropios para originar dos anillos de ciclooctano que, como anteriormente, denominamos **Anillo 1** y **Anillo 2**:

<i>refcode</i>	Anillo 1	Anillo 2
GASLUI	1.0000 CR 21°	1.0000 TCC 33°
GEFJOQ	1.0000 CR 18°	1.0000 TCC 38°
DIRMAS	1.0000 CR 21°	1.0000 TCC 36°
DIRMEW	1.0000 CR 23°	0.9998 TCC 38°
ZOFWIA	0.7040 CR 19°	1.0000 TCC 38°
GEFJIK	1.0000 C 14°	1.0000 C 15°
DIRLUL	1.0000 C 13°	1.0000 C 13°
ZIXCIS	1.0000 C 14°	1.0000 C 11°
SUDTOA	1.0000 C 11°	1.0000 C 12°
TOXCTD	1.0000 CR 22°	1.0000 TCC 35°
KINBIS	1.0000 CR 22°	1.0000 TCC 37°

Desde este punto de vista solo hay dos grupos, ya que el primero y el tercero son muy parecidos.

Otro aspecto más a tener en cuenta es el signo de los valores de los ángulos de torsión que no tienen planaridad. La distribución es a ambos lados del anillo es:

GAS-LUI	GEFJOQ	DIR-MAS	DIR-MEW	ZO-FWIA	GEFJIK	DIRLUL	ZIXCIS	SUDTOA	TO-XCTD	KIN-BIS
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
+	-	+	-	+	+	-	+	-	+	-
-	+	-	+	-	+	-	+	-	-	+
-	-	-	-	-	+	+	+	+	-	-

La situación se vuelve a repetir y los grupos primero y tercero son similares.

En la **conformación tipo 21**, 15 estructuras, todas las estructuras son de la función benceno adosado y tienen un tamaño parecido. Las distancias y sus valores promedio (a efectos de posibles comparaciones), así como la configuración del ciclooctano, **Anillo 1**, se recogen en la tabla siguiente:

<i>refcode</i>	d_1	d_2	d_3	d_4	d_5	d_6	Anillo 1
VOWTIK01	2.915	2.578	2.856	2.560	3.847	3.879	1.0000 B 5°
CEXQEB	2.862	2.553	2.807	2.533	3.815	3.815	1.0000 B 5°
TEVFAB	2.783	2.553	2.913	2.553	3.824	3.824	1.0000 B 3°
JECCUP	2.828	2.493	2.758	2.487	3.731	3.751	1.0000 B 2°
BEGVAL	2.841	2.549	2.789	2.552	3.789	3.808	1.0000 B 1°
CEXQUR	2.831	2.547	2.800	2.555	3.786	3.812	1.0000 B 6°
VOYSIL10	2.873	2.562	2.784	2.562	3.816	3.816	1.0000 B 3°
VOYSOR10	2.932	2.548	2.823	2.548	3.843	3.843	1.0000 B 2°
VURCUG	2.949	2.550	2.849	2.563	3.858	3.873	1.0000 B 4°
VURDAN	2.834	2.566	2.864	2.578	3.816	3.859	1.0000 B 3°
CEXQIF	2.825	2.562	2.778	2.552	3.791	3.795	1.0000 B 3°
CEXROM	2.905	2.569	2.844	2.561	3.840	3.865	1.0000 B 5°
CEXQOL	2.777	2.555	2.852	2.555	3.801	3.801	1.0000 B 7°
GILZUX	2.937	2.556	2.874	2.563	3.861	3.882	1.0000 B 6°
DAGLEC	2.793	2.589	2.849	2.574	3.767	3.878	1.0000 B 3°
Valor promedio	2.799	2.555	2.829	2.553	3.812	3.833	1.0000 B 4°

La configuración del **Anillo 1**, es la misma para todos los macrociclos, 1.0000 B, y su deformación es muy baja: 4°.

Las distancias promedio de estos tipos de conformaciones son muy diferentes. En la tabla siguiente se añaden también los datos de otras conformaciones estudiadas con anterioridad:

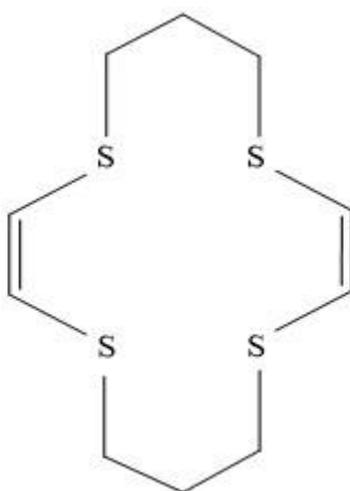
Conformación	d_1	d_2	d_3	d_4	d_5	d_6
Tipo 2 (11)	3.498	2.860	3.510	2.869	3.601	5.267
	3.477	2.849	3.506	2.860	4.242	4.760

	3.649	3.013	3.057	3.040	3.874	5.418
Tipo 11 (4)	4.210	2.881	4.165	2.874	4.504	5.603
Tipo 21 (15)	2.799	2.555	2.829	2.553	3.812	3.833
Tipo 28 (7)	4.823	2.785	4.818	2.801	4.997	6.065
	4.867	3.673	4.867	3.674	6.052	6.143

En general, **cada conformación tipo tiene distancias diferentes a las demás**, como era de esperar.

IV.2.-ESTUDIO DE COMPUESTOS DEL MACROCICLO 1,4,8,11-TETRATIA-CICLOTETRA-DECANO SIN COMPLEJAR

El esquema más simple, de fórmula $C_{10}H_{20}S_4$, es



En esta búsqueda ha aparecido un compuesto de fórmula $C_{10}H_{12}S_4$, *refcode* MASGUI, que tiene un triple enlace entre C4-C5 y otro entre C9-C10, lo que le convierte en el compuesto que tiene la fórmula molecular más baja.

Para racionalizar el trabajo vamos a proceder de la misma forma que en el apartado anterior. Vamos a ordenar los compuestos encontrados de menor a mayor número de átomos de carbono, lo que implica de alguna manera clasificarlos de menor a mayor presencia de sustituyentes en el macrociclo. Posteriormente los reordenaremos por las funciones químicas presentes y, finalmente, por su planaridad, objeto de nuestro estudio.

La fórmula de los 45 compuestos encontrados, sus *refcode* y grupo espacial son:

Fórmula	<i>refcode</i>	Grupo espacial
$C_{10}H_{12}S_4$	MASGUI	P21/c (14)
$C_{10}H_{16}S_4$	ISEVEI	P21/n (14)
$C_{10}H_{16}S_4$	MUHBAS	Pbca (61)
$C_{10}H_{16}S_4O_2$	YACGEQ	P21 (4)

$C_{10}H_{16}S_4O_2$	YACGIU	R-3 (148)
$C_{10}H_{16}S_4Cl_4Hg_2$	ISEVOS	C2/c (15)
$C_{10}H_{18}S_4O$	NEDPER	P21 (4)
$(C_{10}H_{18}S_4O_1Ag^+)_n \ n \ C_1F_3O_3S_1^-$	SODNAA	P212121 (19)
$C_{10}H_{18}S_4Cl_2$	HIWYAN	P21/n (14)
$C_{10}H_{20}S_4$	TTHCTD01	P21/n (14)
$C_{10}H_{20}S_4 \ I_2$	RUKKEN01	Pbca (61)
$C_{10}H_{20}S_4O_2$	NIZPUH	C2/c (15)
$(C_{10}H_{20}S_4Cl_3As)_n$	MIYYOI	P21/n (14)
$C_{10}H_{20}S_4Cl_3Ga$	CAXJIX	C2/c (15)
$C_{10}H_{20}S_4Cl_4Ge_2 \ 0.7 \ CH_2Cl_2$	QOMBEA	Pbcm (57)
$C_{10}H_{20}S_4Cl_{10}Nb_2 \ C_6H_6$	TTDNBC10	P21/n (14)
$C_{10}H_{20}S_4Br_2I_2$	BIBQUY	P21/n (14)
$C_{10}H_{20}S_4Br_2Ge$	QOMBIE	P2/n (13)
$(C_{10}H_{20}S_4Br_4Sn)_n \ 0.67 \ n \ CH_2Cl_2$	AQARED	P-1 (2)
$(C_{10}H_{20}S_4Br_6Sb_2)_n$	QOFLUS	P21/n (14)
$C_{10}H_{20}S_4I_4$	RUKKIR	P21/a (14)
$C_{10}H_{20}S_4I_2$	REMSAD	P-1 (2)
$C_{10}H_{22}S_4N^+ \ Cl^-$	QAFRIY	P21/c (14)
$C_{10}H_{28}S_4N_4^{4+} \ 4 \ C_9H_{11}O_3S^-$	YASXIA	P-1 (2)
$C_{11}H_{20}S_4$	SEKYEM	P-1 (2)
$C_{12}H_{16}S_4N_2$	ZEBWUY	P-1 (2)
$C_{12}H_{22}S_4$	SUGVUL	P212121 (19)
$C_{12}H_{26}S_4Hg_2^{2+} \ 2 \ BF_4^-$	ELIZAA	P21/n (14)
$C_{14}H_{20}S_4O_2$	NIZQAO	P21/n (14)
$C_{14}H_{26}S_4$	SUGVAR	P21/c (14)
$C_{16}H_{22}S_4O_4N_4$	POBQAY	P21/c (14)
$C_{16}H_{26}S_4$	XEBLUM	P21/c (14)
$C_{18}H_{20}S_4O_2 \ C_{18}H_{20}S_4O_3$	NIZQES	P-1 (2)
$C_{16}H_{23}S_4O_2N \ 0.5 \ CH_2Cl_2$	QAFROE	P21/c (14)
$C_{20}H_{12}S_4O_{10}Co_4$	BEZBAK	Pbca (61)
$C_{20}H_{40}S_8Cl_8Te_2$	MEKFEP	P21/n (14)

$(C_{20}H_{40}S_8I_4Hg_2)_n$	DOHBOR	Pnam (62)
$C_{22}H_{56}S_4Al_4$	FIHWEY	P-1 (2)
$C_{25}H_{28}S_4O_2$	RUTFER	P21/c (14)
$C_{26}H_{32}S_4O_6$	PORHIN	P-1 (2)
$C_{26}H_{32}S_4O_6$	PORHOT	C2/c (15)
$C_{28}H_{43}S_6O_4SiCo$	RUXMUS	Pca21 (29)
$(C_{30}H_{40}S_4F_{14}O_4Ag_2)_n$	ADUQUL	P-1 (2)
$C_{34}H_{28}S_4$	PEQCET01	P-1 (2)
$C_{46}H_{74}S_8O_8Si_2Co_2$ 0.88 CH ₄ O	RUXNON	P-1 (2)

La distribución de grupos espaciales es:

- P21/n (14) con 18 estructuras (40.0%)
- P-1 (2) con 11 estructuras (24.4%)
- C2/c (15) con 4 estructuras (8.9%)
- Pbcn (61) con 3 estructuras (6.7%)
- P212121 (19) con 2 estructuras (4.3%)
- P21 (4) con 2 estructuras (4.4%)
- Pca21 (29) con 1 estructura (2.2%)
- Pbcm (57) con 1 estructura (2.2%)
- R-3 (148) con 1 estructura (2.2%)
- P2/n (13) con 1 estructura (2.2%)
- Pnam (62) con 1 estructura (2.2%)

Los grupos espaciales más abundantes son el monoclinico P21/c con 18 macrociclos y el triclínico P-1 (2) con 11 macrociclos sumando entre ambos casi dos tercios de las estructuras.

El grupo espacial más abundante para los macrociclos de oxígeno también es el monoclinico P21/c con un porcentaje similar, 40.3%, siendo muy abundantes: C2/c (9.7%), P-1 (6.5%) y P21 (6.5%).

Por tanto, la distribución de grupos espaciales es bastante similar en ambos casos.

Vamos a clasificar los macrociclos según las funciones orgánicas que tengan adosadas:

- macrociclos sin funciones adosadas, 5 estructuras

- macrociclos con funciones unidas a los átomos de carbono, 22 estructuras
- macrociclos con funciones unidas a los átomos de azufre, 18 estructuras.

Macrociclos sin funciones adosadas

Este estudio lo conforman 5 estructuras sin sustituyentes. La estructura más sencilla es la de *refcode* MASGUI, de fórmula $C_{10}H_{12}S_4$, ya citada anteriormente. Con doble enlace entre C4-C5 y C9-C10 hay dos estructuras de fórmula $C_{10}H_{16}S_4$, isómeras E,Z y Z,Z, ISEVEI y MUHBAS, respectivamente. Con la fórmula usual del macrociclo sin sustituyentes, $C_{10}H_{20}S_4$, hay dos estructuras de *refcode* TTHCTD01 y RUKKEN01 que se diferencian en que esta última tiene I_2 como disolvente.

Las distancias de estos macrociclos, conformación y simetría (si la tienen), se recogen en la tabla siguiente:

<i>refcode</i>	d_1	d_2	d_3	d_4	d_5	d_6	Conformación	Simetría
MASGUI enlace triple	5.545	4.569	5.545	4.569	7.171	7.199	---	C_i
ISEVEI enlace doble	4.963	4.389	4.833	3.326	5.656	6.668	---	---
MUHBAS enlace doble	4.737	3,334	4.737	3.334	4.847	6.604	---	C_i
TTHCTD01	5.591	4.425	5.591	4.425	6.887	7.365	Tipo 5	C_i
RUKKEN01	5.624	4.423	5.632	4.453	7.133	7.201	Tipo 5	---
Valor promedio*	5.292	4.228	5.268	4.021	6.339	7.007	---	---

*La distancia promedio, a efectos de futuras comparaciones, la hemos calculado teniendo en cuenta todos los datos a pesar de que hay grandes discrepancias.

Las distancias en los dos isómeros con doble enlace son algo diferentes. Los dos compuestos con el macrociclo sencillo tienen distancias similares y su planaridad es **conformación tipo 5**.

El único macrociclo de oxígeno que no lleva sustituyentes, de *refcode* TOXCTD, ya estudiado, tiene unas distancias muchísimo menores.

Macrociclos con funciones unidas a los distintos carbonos

Hay un total de 22 estructuras. Las vamos a racionalizar estudiando el orden creciente en el número de sustituyentes.

- Con un sustituyente en el átomo C2

Hay 5 estructuras que presentan un grupo:

=CH₂, *refcode* SEKYEM

-NH₃⁺ con Cl⁻ como contraión, *refcode* QAFRIY

=O, *refcode* NEDPER

=N-NH-R, *refcode* POBQAY

-N-ftal, *refcode* QAFROE

Las distancias y tipo de conformación son:

<i>refcode</i>	d_1	d_2	d_3	d_4	d_5	d_6	conformación
SEKYEM	5.648	4.462	5.727	4.465	7.187	7.273	Tipo 5
QAFRIY	4.892	4.448	5.600	3.379	6.026	6.580	---
NEDPER	5.613	4.448	5.606	4.444	6.948	7.360	Tipo 5
POBQAY	5.013	4.350	4.844	4.436	5.308	7.035	---
QAFROE	5.542	4.443	5.648	4.434	7.019	7.260	Tipo 5

Las distancias de los compuestos de *refcode* SEKYEM, NEDPER y QAFROE son similares y en lo referente a la planaridad los tres presentan **conformación tipo 5**. Estas distancias son similares a la de los compuestos anteriores con este tipo de conformación. Posteriormente estudiaremos los macrociclos desde este punto de vista.

- Con un sustituyente en el átomo C2 y otro en el átomo C7

Hay 6 estructuras que presentan un grupo:

-OH en cada átomo de carbono y dos dobles enlaces en C4-C5 y C9-C10, de fórmula **C₁₀H₁₆S₄O₂**, isómeros *-cis* (YACGED) y *-trans* (YACGIU)

-OH en cada átomo de carbono, de fórmula **C₁₀H₂₀S₄O₂**, de *refcode* NIZPUH

-OR en cada átomo de carbono, de fórmula $C_{26}H_{32}S_4O_6$, isómeros *-cis* (PORHOT) y *-trans* (PORHIN)

-Cl en cada átomo de carbono, de fórmula $C_{10}H_{18}S_4Cl_2$, de *refcode* HIWYAN.

Las distancias, tipo de conformación y simetría (si la hay) son:

<i>refcode</i>	d_1	d_2	d_3	d_4	d_5	d_6	conformación	Simetría
YACGEQ <i>-cis</i>	4.975	3.361	3.444	3.290	4.645	5.889	---	---
YACGIU <i>-trans</i>	4.903	3.230	4.903	3.230	5.243	6.438	Tipo 4	C_i
NIZPUH	4.938	4.399	4.938	4.399	5.593	7.495	Tipo 4	C_i
PORHOT <i>-cis</i>	4.834	3.351	4.834	3.351	4.925	6.407	Tipo 12	Eje C_2
PORHIN <i>-trans</i>	5.632	4.448	5.632	4.448	7.159	7.194	Tipo 5	C_i
HIWYAN	4.815	3.307	4.815	3.307	5.244	6.384	Tipo 3	C_i

Las distancias en las estructuras *-cis* y las *-trans* son diferentes en ambos casos y, en general, son bastante distintas entre todos los macrociclos.

El resto de las estructuras de este grupo, con funciones más complejas no permite agruparlas para su estudio y pocas de ellas presentan una de las 28 conformaciones encontradas hasta ahora en los diferentes TFG (incluido este para la conformación tipo 28, recién obtenida).

Macrociclos con funciones unidas a los átomos de azufre

Se han encontrado 18 macrociclos con dos o más sustituyentes sobre los átomos de azufre. Con sustituyentes en dos azufres hay:

- 1 macrociclo con *-As-R* unidos a los átomos S1 y S2, formando cadena, *refcode* MIYYOI, de fórmula $(C_{10}H_{20}S_4AsCl)_n$

- 10 macrociclos con funciones unidas a S1 y S3.

Además, hay 7 macrociclos con funciones unidas a los 4 átomos de azufre S1, S2, S3 y S4.

Vamos a estudiar los dos grupos más numerosos.

- Funciones unidas a los átomos de azufre S1 y S3

Hay 2 macrociclos con funciones –I-I en el caso del compuesto de *refcode* BIBQUY y –I-Br en el caso de RUKKIR.

Los 8 casos restantes forman cadenas. Los ordenamos de menor a mayor complejidad. Las fórmulas todos estos macrociclos están al inicio de esta sección.

Las distancias, tipo de conformación y simetría (si la hay) son:

<i>refcode</i>	d_1	d_2	d_3	d_4	d_5	d_6	conforma- ción	Sime- tría
BIBQUY	5.674	4.439	5.674	4.439	7.099	7.309	Tipo 5	C_i
RUKKIR	5.666	4.424	5.666	4.424	7.091	7.285	Tipo 5	C_i
CAXJIW	4.950	3.640	4.950	3.640	5.768	6.498	---	C_i
AQAREP	5.564	4.437	5.564	4.437	6.694	7.516	Tipo 5	C_i
QOFLOS	5.571	4.414	5.571	4.414	6.790	7.413	Tipo 5	C_i
TTDNBC10	5.498	4.399	5.498	4.399	6.891	7.187	Tipo 5	C_i
QOMBIE	4.876	3.315	4.876	3.315	5.484	6.281	Tipo 3	C_i
EZILAA	5.654	4.420	5.654	4.420	7.091	7.262	Tipo 5	C_i
DOHBOR	5.564	4.468	5.564	4.468	6.983	7.284	Tipo 5	C_i
MEKFEP	5.647	4.466	5.647	4.466	7.171	7.229	Tipo 5	C_i
Valor prome- dio*	5.605	4.433	5.605	4.433	6.975	7.310	---	---

* Calculado para los macrociclos de **conformación tipo 5**

Los dos macrociclos que no son **conformación tipo 5** tienen valores de distancias muy parecidos entre sí y bastante menores que el resto de compuestos.

- Funciones unidas a los átomos de azufre S1, S2, S3 y S4

Hay un total de 7 macrociclos, de los cuales 3 tres de ellos forman cadenas y de los 4 restantes:

Hay 3 macrociclos que presentan la misma función unida a los cuatro átomos de azufre:

- la estructura de *refcode* YASXIA y de fórmula $C_{10}H_{28}S_4N_4^{4+} 4 C_9H_{11}O_3S^-$, tiene una planaridad que corresponde con la **conformación tipo 1**. El sustituyente unido a los azufres es $=NH_2^+$.

- la estructura de *refcode* REMSAD y de fórmula $C_{10}H_{20}S_4I_2$, tiene una planaridad que corresponde con la **conformación tipo 3**. El sustituyente unido a los azufres es $-I_2$.

- la estructura, de *refcode* FIHWEY y de fórmula $C_{22}H_{56}S_4Al_4$, tiene una planaridad que corresponde con la **conformación tipo 2**. El sustituyente unido a los azufres es $-Al-(CH_3)_3$.

Y 1 macrociclo, de *refcode* ISEVOS, de fórmula $C_{10}H_{16}S_4Cl_4Hg_2$ que tiene una función bidentada unida a cada pareja de azufres C4-C5 y C9-C10. La estructura es casi plana.

Estas últimas estructuras tienen simetría C_i .

Las distancias son:

<i>Refcode</i>	d_1	d_2	d_3	d_4	d_5	d_6
YASXIA*	---	---	---	---	3.996	5.386
REMSAD	4.813	3.276	4.813	3.276	5.602	6.034
FIHWEY	4.177	3.366	4.177	3.366	4.286	6.260
ISEVOS	5.561	3.415	5.561	3.415	6.450	6.600

*la estructura presenta dos posiciones para algunos átomos del macrociclo

Las distancias de los 3 macrociclos son diferentes.

Finalmente, las 3 estructuras que forman cadenas son la estructura de *refcode*:

- SODNAA, cadena en la que un átomo de plata hace de puente, de fórmula $(C_{10}H_{18}S_4OAg)_n^+ n (CF_3O_3S)^-$. La planaridad es **conformación tipo 5**.

- QOMBEA cadena en la que un átomo de germanio hace de puente, de fórmula $(C_{10}H_{20}S_4Cl_4Ge)_n 0.7 n CH_2Cl_2$. La planaridad es **conformación tipo 3**. Tiene simetría C_i .

- ADUQUL, cadena de $-AgR$ bidentada unida a S2-S3 y S1-S4, de fórmula $(C_{30}H_{40}S_4F_{14}O_4Ag_2)_n$. La planaridad es **conformación tipo 2**. Tiene simetría C_i .

Las distancias son:

<i>Refcode</i>	d_1	d_2	d_3	d_4	d_5	d_6
SODNAA	5.636	4.452	5.564	4.431	6.930	7.190

QOMBEA	4.896	3.354	4.896	3.354	5.909	5.961
ADUQUL	4.217	3.504	4.217	3.504	4.556	6.273

Las 3 distancias son muy diferentes, lo que parece confirmar que cada conformación tipo tiene sus peculiaridades.

Para terminar el estudio de las distancias de todos los macrociclos de azufre exponemos en la tabla siguiente los valores promedio de aquellos casos en los que se ha podido efectuar:

Tipo de macrociclo	d_1	d_2	d_3	d_4	d_5	d_6
Sin sustituyentes	5.292	4.228	5.268	4.021	6.339	7.007
Con sustituyentes en S1 y S3	5.605	4.433	5.605	4.433	6.975	7.310

Las distancias promedio son algo diferentes en ambos conjuntos de datos y muchísimo mayores que en los macrociclos de oxígeno estudiados en la sección anterior que volvemos a recoger a continuación para efectuar las comparaciones:

Tipo de macrociclo	d_1	d_2	d_3	d_4	d_5	d_6
Benceno adosado	3.812	2.877	3.465	2.836	4.130	4.981
Sin sustituyentes	3.549	2.953	3.553	2.966	4.029	5.107
Conformación tipo 11	4.210	2.881	4.165	2.894	4.504	5.603
Naftaleno adosado	4.823	2.785	4.818	2.801	4.997	6.065

Para terminar vamos a estudiar el aspecto de la planaridad con mayor profundidad ya que un total de 31 macrociclos (68.9%) presenta alguna de las 27 conformaciones tipo encontradas en los anteriores TFG, distribuyéndose de la siguiente manera:

- 1 estructura de la **conformación tipo 1**
- 2 estructuras de la **conformación tipo 2**
- 4 estructuras de la **conformación tipo 3**
- 4 estructuras de la **conformación tipo 4**
- 19 estructuras de la **conformación tipo 5 (42.2%) de la totalidad de los macrociclos**
- 1 estructura de la **conformación tipo 12**

El resto de macrociclos presentan planaridades que no se corresponden con las conformaciones ya estudiadas.

La **conformación tipo 5** es la única que presenta un volumen de datos que permite estudiarla con mayor detenimiento. De hecho, en algunos de los macrociclos anteriores se han medido distancias en la que todos ellos eran de este tipo de conformación.

En la tabla recogemos los datos iniciales de los macrociclos de **conformación tipo 5** añadiendo la conformación encontrada para los anillos de ángulo de torsión impropios denominados Anillo 1 y Anillo 2 en una sección anterior:

Fórmula	<i>refcode</i>	Grupo espacial	Anillo 1	Anillo 2
$C_{10}H_{18}S_4O$	NEDPER	P21 (4)	0.9965 TC 33°	0.7752 B 12°
$(C_{10}H_{18}S_4O_1Ag^+)_n$	SODNAA	P212121 (19)	1.0000 B 17°	1.0000 B 16°
$C_{10}H_{20}S_4$	TTHCTD01	P21/n (14)	1.0000 C 35°	0.8671 C 44°
$C_{10}H_{20}S_4 I_2$	RUKKEN01	Pbca (61)	1.0000 C 30°	0.9689 B 13°
$(C_{10}H_{20}S_4Cl_3As)_n$	MIYYOI	P21/n (14)	1.0000 B 10°	1.0000 B 13°
$C_{10}H_{20}S_4Cl_{10}Nb_2$	TTDNBC10	P21/n (14)	0.9923 C 31°	1.0000 C 28°
$C_{10}H_{20}S_4Br_2I_2$	BIBQUY	P21/n (14)	0.5248 TC 35°	0.8914 B 13°
$(C_{10}H_{20}S_4Br_4Sn)_n$	AQARED	P-1 (2)	---	---
$(C_{10}H_{20}S_4Br_6Sb_2)_n$	QOFLUS	P21/n (14)	1.0000 C 37°	0.9281 C 34°
$C_{10}H_{20}S_4I_4$	RUKKIR	P21/a (14)	0.8915 B	1.0000 C 32°
$C_{11}H_{20}S_4$	SEKYEM	P-1 (2)	1.0000 C 33°	1.0000 C 32°
$C_{12}H_{22}S_4$	SUGVUL	P212121 (19)	1.0000 C 34°	0.8260 B 10°
$C_{12}H_{26}S_4Hg_2^{2+}$	ELIZAA	P21/n (14)	1.0000 C 33°	0.8857 B 13°
$C_{14}H_{26}S_4$	SUGVAR	P21/c (14)	0.9870 C 33°	1.0000 TBC
$C_{16}H_{23}S_4O_2N$	QAFROE	P21/c (14)	1.0000 C 30°	1.0000 B 10°
$C_{20}H_{40}S_8Cl_8Te_2$	MEKFEP	P21/n (14)	1.0000 C 32°	1.0000 C 32°
$(C_{20}H_{40}S_8I_4Hg_2)_n$	DOHBOR	Pnam (62)	1.0000 C 29°	0.7323 C 32°
$C_{25}H_{28}S_4O_2$	RUTFER	P21/c (14)	1.0000 B 7°	1.0000 C 31°
$C_{26}H_{32}S_4O_6$	PORHIN	P-1 (2)	1.0000 C 31°	0.8863 B 13°

Con los datos obtenidos podemos formar los siguientes grupos y el número de casos:

C	C	6
C	B	5
B	C	2
B	B	2
TC	B	2
C	TBC	1

Este aspecto estructural no influye en el tamaño del macrociclo pues **todos los compuestos tienen valores similares.**

En la tabla siguiente se recogen los valores promedio para todas las conformaciones encontradas:

Conformación tipo	Núm.	d_1	d_2	d_3	d_4	d_5	d_6
1	1	---	---	---	---	3.996	5.386
2	2	4.197	3.435	4.197	3.435	4.421	6.267
3	4	4.850	3.313	4.850	3.313	5.560	6.165
4	2	4.929	4.398	4.929	4.398	5.715	7.388
	2	4.874	3.188	4.892	3.181	5.056	6.494
5	19	5.605	4.433	5.605	4.433	6.975	7.310
12	1	4.834	3.351	4.834	3.351	4.925	6.407

Todas las conformaciones presentan algunas distancias que las hacen diferente a las demás. En negrita hemos recogido los valores de la **conformación tipo 5**, la más abundante, y que, además, es la de mayor tamaño.

La inmensa mayoría de estos macrociclos presentan simetría C_i .

Los macrociclos de oxígeno, ya estudiados, presentan conformaciones tipo muy diferentes siendo las más abundantes las **tipo 2, 11 y 21** y su tamaño es menor.

IV.3.-ESTUDIO DE COMPUESTOS DEL MACROCICLO 1,4,8,11-TETRAOXACICLOTETRADECANO COMPLEJADOS CON CUALQUIER METAL

Se han encontrado un total de 32 complejos distribuidos entre los siguientes metales:

- * 19 de litio
- * 8 de sodio
- * 1 de potasio
- * 1 de rubidio
- * 1 de magnesio
- * 2 de lantano.

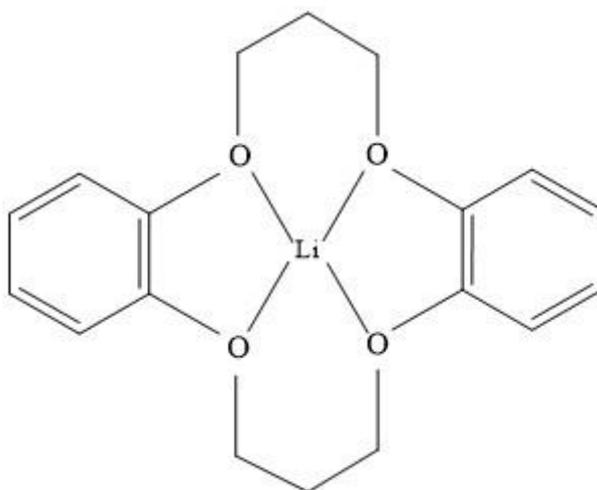
Vamos a proceder al estudio de los mismos siguiendo su posición en la Tabla Periódica que, además, coincide bastante con su abundancia.

Complejos de litio

La mayoría de los 19 complejos son pentadentados, 17. Los dos restantes son hexadentados y, además, con el ligando nitrato actuando como bidentado.

Pentadentados

La función más abundante, con 8 compuestos, es aquella que lleva el grupo fenilado como se observa en la figura:



El átomo dador del quinto ligando es nitrógeno u oxígeno. En el caso del nitrógeno siempre son $-\text{NCS}$, 4 complejos con fórmula mínima $\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{O}_4\text{NSLi}$, y los 4 restantes de oxígeno son $-\text{OH}_2$, $-\text{O}-\text{NO}_2$, $-\text{O}-\text{CO}\cdots$ y $-\text{O}-\text{PO}\cdots$.

En la tabla siguiente se recogen los datos más relevantes:

<i>Refcode</i>	Fórmula	Grupo espacial	σ	Distancia Li-plano O
BOVKOM	$\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{O}_4\text{NSLi}$	Pnma (62)	0.000	0.793
KOCXEF	$\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{O}_5\text{NSLi}$	P21/c (14)	0.183	0.683
KOCXOP	$\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{O}_5\text{NSLi}$	P-1 (2)	0.025	0.740
KOCXIJ	$\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{O}_6\text{NSLi}$	P21/n (14)	0.032	0.708
CETWED	$\text{C}_{20}\text{H}_{23}\text{O}_8\text{Li} \cdot 6.5 \text{H}_2\text{O}$	C2/c (15)	0.103	0.845
KOCXUV	$\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{O}_8\text{NLi}$	P-1 (2)	0.118	0.784
JITREJ	$\text{C}_{40}\text{H}_{42}\text{O}_{12}\text{Li}_2 \cdot 2 \text{C}_2\text{H}_6\text{O}$	P21/n (14)	0.038	0.867
SOJKEH	$\text{C}_{50}\text{H}_{52}\text{O}_{12}\text{P}_2\text{Li}_2 \cdot 2 \text{C}_2\text{H}_6\text{O}$	P-1 (2)	0.001	0.870

El único compuesto que presenta simetría, BOVKOM, tiene un plano que pasa por C2-C7 y el valor del parámetro sigma es cero. Los valores de este parámetro son bajos y no difieren mucho entre ambos tipos de compuestos. Lo mismo ocurre con la distancia Li-plano formado por los átomos de oxígeno, muy similares.

En la tabla siguiente se recogen las distancias del macrociclo, las O-Li y la Li-ligando:

<i>Refcode</i>	d_1	d_2	d_3	d_4	d_5	d_6	d_7	d_8	d_9	d_{10}	Li-lig
BOVKOM	2.801	2.522	2.795	2.522	3.767	3.767	2.054	2.054	2.033	2.033	1.964
KOCXEF	2.765	2.534	2.798	2.542	3.669	3.843	2.009	2.006	1.970	2.018	2.006
KOCXOP	2.784	2.530	2.777	2.538	3.736	3.787	2.016	2.035	2.009	2.025	1.984
KOCXIJ	2.777	2.565	2.837	2.555	3.796	3.801	1.996	2.006	2.068	2.038	2.002
Valor promedio	2.782	2.538	2.802	2.539	3.742	3.800	2.019	2.026	2.020	2.029	1.989
CETWED	2.759	2.551	2.800	2.529	3.699	3.826	2.038	2.077	2.068	2.070	1.907
KOCXUV	2.798	2.536	2.773	2.532	3.699	3.824	2.046	2.048	2.017	2.044	1.936
JITREJ	2.748	2.537	2.763	2.526	3.710	3.773	2.040	2.060	2.067	2.080	1.824
SOJKEH	2.797	2.544	2.785	2.531	3.764	3.780	2.062	2.081	2.084	2.082	1.813

Valor promedio	2.776	2.542	2.780	2.530	3.718	3.800	2.047	2.067	2.059	2.069	1.870
----------------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------

Las 6 distancias del macrociclo, d_1 a d_6 son muy similares en ambos tipos de complejos; no así las 4 distancias O-Li, que son mayores en los complejos con el ligando oxigenado. La distancia Li-N es mayor que la Li-O.

Las 8 estructuras son del tipo **conformación 21** y el ciclohexano formado por los átomos de carbono $\cdots C1-C2-C3\cdots C6-C7-C8\cdots$ es *boat*. En la tabla siguiente se recogen los valores de sus ángulos de torsión impropios:

<i>Refcode</i>	ρ_1	ρ_2	ρ_3	ρ_4	ρ_5	ρ_6
BOVKOM	66.09	-66.09	-0.21	66.58	-66.58	0.21
KOCXEF	-64.57	56.50	18.42	-69.68	61.42	12.70
KOCXOP	63.91	-63.35	-0.48	66.25	-65.34	-0.26
KOCXIJ	60.64	-60.64	0.20	59.26	-59.37	-1.35
CETWED	-65.26	62.45	4.09	-64.99	62.74	4.99
KOCXUV	-64.81	60.27	8.07	-67.00	63.02	7.32
JITREJ	-64.70	62.33	3.36	-65.77	63.63	3.94
SOJKEH	-61.18	61.08	0.44	-66.12	66.04	-0.62

En general, los valores son próximos a los teóricos 60, -60, 0, 60, -60, 0.

Los 9 compuestos pentacoordinados restantes presentan diferentes sustituyentes en el anillo macrocíclico pero en todos ellos (excepto el complejo de *refcode* POWZOQ) el ligando unido al átomo de litio es -NCS.

Hay 3 compuestos con sustituyentes en C2 y C7; otros 3 con sustituyentes en C2, C4, C4, C5, C5, C9, C9, C10 y C10; otro con dos anillos ciclohexano en C4-C5 y C9-C10; otro con anillo bencénico en C4-C5 y anillo de ciclohexano en C9-C10. El complejo que no es -NCS, tiene como ligando -O-2,4,6-trinitrobenzeno, y presenta dos anillos ciclohexano en C9-C10.

En las tablas siguientes se recogen los datos más relevantes:

<i>Refcode</i>	Fórmula	Grupo espacial	σ	Distancia Li-plano O
KINBOY	C ₁₃ H ₂₀ O ₄ NSLi	P-1 (2)	0.034	0.763
SUDTIU	<i>cis</i> -C ₁₅ H ₂₀ O ₄ NSCl ₄ Li	C2/c (15)	0.201	0.753
SUDTAM	<i>trans</i> -C ₁₅ H ₂₀ O ₄ NSCl ₄ Li	Pnma (62)	0.000	0.651
VURCOA	C ₂₀ H ₃₆ O ₄ NSLi	P21/c	0.028	0.663
ZOFWUM	C ₂₈ H ₄₆ O ₄ NSLi	Pbca (61)	0.016	0.649
ZOFXAT	C ₂₈ H ₄₆ O ₄ NSLi	P-1 (2)	0.030	0.666
GEFJUW	C ₁₉ H ₃₂ O ₄ NSLi	Pnma (62)	0.000	0.540
WOCPIN	C ₁₉ H ₂₆ O ₄ NSLi	P21/c (14)	0.125	0.729
POWZOQ	C ₂₄ H ₃₄ O ₁₁ N ₃ Li	P21/c (14)	0.043	0.694

El complejo *cis*-C₁₅H₂₀O₄NSCl₄Li tiene simetría C₂ y el *trans*-C₁₅H₂₀O₄NSCl₄Li presenta un plano que pasa por los átomos C2-C7 y el valor del parámetro σ vuelve a ser cero.

Los complejos de *refcode* ZOFWUM y ZOFXAT se diferencian en la disposición de los anillos de ciclohexano unidos a los átomos C4, C5, C9 y C10.

Los valores del parámetro σ son bajos, con alguna excepción.

La distancia Li-plano formado por los átomos de oxígeno es muy similar en todos los complejos.

En la tabla siguiente se recogen las distancias del macrociclo, las O-Li y la Li-ligando:

<i>Refcode</i>	d_1	d_2	d_3	d_4	d_5	d_6	d_7	d_8	d_9	d_{10}	Li-lig
KINBOY	2.849	2.695	2.678	2.616	3.746	3.916	2.003	2.057	2.049	2.149	1.989
SUDTIU	2.812	2.638	2.812	2.638	3.614	4.073	1.986	2.148	1.986	2.148	1.960
SUDTAM	2.814	2.633	2.838	2.633	3.862	3.862	2.080	2.080	1.997	1.997	1.989
VURCOA	2.816	2.525	2.929	2.526	3.814	3.834	2.034	2.038	1.995	2.031	1.996
ZOFWUM	2.838	2.555	2.938	2.548	3.832	3.874	2.039	2.083	2.001	2.013	2.029
ZOFXAT	2.804	2.560	3.060	2.962	3.851	4.184	2.069	2.042	2.001	2.397	2.024
GEFJUW	2.805	2.634	2.905	2.634	3.884	3.844	1.958	1.958	2.074	2.074	2.029
WOCPIN	2.748	2.529	2.913	2.603	3.707	3.924	1.972	2.086	2.052	2.068	1.968
Valor promedio	2.811	2.596	2.884	2.645	3.789	3.939	2.018	2.062	2.019	2.110	1.998
POWZOQ	2.934	2.586	2.730	2.653	3.803	3.906	2.009	2.009	2.024	2.168	1.927

Aunque solo hay un compuesto con ligando de oxígeno, POWZOQ, se puede realizar alguna comparación con los 8 de ligando de nitrógeno: algunas distancias son diferentes, sobre todo d_1 , d_3 y d_{10} . La distancia Li-O es menor que la media de distancias Li-N.

Todas las estructuras, excepto la de *refcode* WOCPIN, son del tipo **conformación 1**.

Hexadentados

Las 2 estructuras presentan un anillo fenilo adosado en los átomos C9-C10 y el ligando es nitrato bidentado. La diferencia entre ambas estructuras es que una de ellas tiene sendos grupos metilo en C4 y C5.

En las tablas siguientes se recogen los datos más relevantes

<i>Refcode</i>	Fórmula	Grupo espacial	Distancia Li-plano O	Ángulo de mordedura	Distancias O-Li
CEKMEK	C ₁₄ H ₂₀ O ₇ NLi	P21/n (14)	0.769	57.58	2.068/2.281
CELHAC	C ₁₆ H ₂₄ O ₇ NLi	P21 (4)	0.849	51.80	2.073/2.300

Las distancias y el ángulo de mordedura son muy similares en ambos complejos.

<i>Refcode</i>	d_1	d_2	d_3	d_4	d_5	d_6	d_7	d_8	d_9	d_{10}
CEKMEK	2.844	2.594	2.832	2.533	3.647	3.905	2.041	2.051	2.097	2.012
CELHAC	2.758	2.547	2.795	2.546	3.737	3.791	2.107	2.021	2.046	2.089

En general, las distancias son bastante similares.

En lo referente a la planaridad ambas estructuras tienen una conformación tipo bastante parecida pero no es ninguna de las 27 encontradas en anteriores TFG.

Complejos de sodio

Hay 8 estructuras de las que 6 de ellas llevan el grupo fenilo adosado al igual que sucedía en los complejos de litio, aunque son algo diferentes en lo referente a la coordi-

nación ya que 3 de ellas son hexacoordinadas y otras 3 heptacoordinadas. De las 2 restantes una de ellas, heptacoordinada, lleva ciclohexanos adosados con una cadena de éter-corona que une los átomos C2 y C7 y ClO_4^- como contraión; la otra, tetracoordinada, consta de dos estructuras similares con un fenilo adosado unidas por un átomo de sodio que hace de puente con el ClO_4^- como contraión.

En la tabla siguiente se recogen los datos más interesantes:

Refcode	Fórmula	Grupo espacial	Distancia Na-plano O	Distancias ligando-Na	Ángulo lig-Na-lig
JEGFIK	$(\text{C}_{21}\text{H}_{25}\text{O}_7\text{Na})_n$ H ₂ O	P21/c (14)	1.479	2.298/2.370	88.23
SOJKIL	$\text{C}_{25}\text{H}_{30}\text{O}_8\text{PNa}$	P-1 (2)	1.495	2.325/2.421	88.11
JEGFEG	$\text{C}_{40}\text{H}_{46}\text{O}_{14}\text{Na}_2$ CH ₄ O	2 P21/c (14)	1.466	2.271/2.313	85.10
ABEPOM	$\text{C}_{21}\text{H}_{24}\text{O}_{10}\text{ReNa}$	P21/c (14)	1.500	2.323/2.374/2.559	--
JEGFUW	$\text{C}_{24}\text{H}_{33}\text{O}_9\text{Na}$ C ₂ H ₆ O	3 Pca21 (29)	1.613	2.338/2.376/2.424	--
GAWCIQ	$\text{C}_{27}\text{H}_{34}\text{O}_9\text{PNa}$ C ₂ H ₆ O	P21/n (14)	1.518	2.386/2.420/2.536	--
JATMUM	$\text{C}_{56}\text{H}_{86}\text{O}_{17}\text{Na}^{2+}$ ClO_4^-	2 Pn (7)	1.533	2.604/2.729/2.876	--
POWZUM	$\text{C}_{28}\text{H}_{40}\text{O}_8\text{Na}^+$ ClO_4^-	C2/c (15)	1.552	--	--

Las distancias Na-plano átomos de oxígeno son similares y bastante más elevadas que en los complejos de litio estudiados anteriormente.

Refcode	d_1	d_2	d_3	d_4	d_5	d_6	d_7	d_8	d_9	d_{10}
JEGFIK	2.810	2.587	2.924	2.555	3.719	3.956	2.495	2.422	2.395	2.399
SOJKIL	2.850	2.591	2.893	2.584	3.792	3.925	2.440	2.450	2.421	2.462
JEGFEG	2.879	2.581	2.803	2.580	3.756	3.903	2.460	2.389	2.414	2.389
ABEPOM	2.852	2.577	2.852	2.561	3.742	3.921	2.406	2.409	2.485	2.441

JEGFUW	2.765	2.543	2.840	2.522	3.764	3.790	2.495	2.448	2.478	2.515
GAWCIQ	2.760	2.579	2.868	2.555	3.800	3.816	2.405	2.416	2.490	2.430
Valor promedio	2.819	2.576	2.863	2.560	3.762	3.885	2.450	2.422	2.447	2.439
JATMUM	2.906	2.597	2.923	2.672	3.614	4.198	2.396	2.505	2.486	2.572
POWZUM	2.942	2.602	3.074	2.795	3.938	4.127	2.670	2.646	2.467	2.439

Casi todas las distancias de los 6 compuestos con bencenos adosados son similares. Las de los otros dos restantes son algo diferentes entre ellos y bastante diferentes en casi todos valores respecto de los primeros compuestos.

Los 6 compuestos con anillo bencénico adosado presentan la **conformación tipo 21**, al igual que sucedía con los complejos de litio con dicha función, con distancias similares. Asimismo el ciclohexano formado por los átomos de carbono $\cdots\text{C1-C2-C3}\cdots\text{C6-C7-C8}\cdots$ es *boat* también.

El compuesto de *refcode* JATMUM tiene **conformación tipo 6** y el de *refcode* POWZUM **conformación 18**.

Complejos de los metales restantes

Los complejos de metales que quedan por estudiar son 5 distribuidos así:

- * 1 de potasio
- * 1 de rubidio
- * 1 de magnesio
- * 2 de lantano.

El compuesto de potasio, *refcode* BIXLAV, es un macrociclo pentacoordinado formado por dos ciclohexanos adosados y un ligando $-\text{O}-\text{ClO}_3$ que presenta, además, una cadena interna de éter-corona entre los carbonos C2 y C7. Si consideramos la unión de los átomos de oxígeno al de potasio el complejo es nonacoordinado.

El complejo de rubidio, *refcode* BACNOI10, nonacoordinado, está formado por un anillo macrocíclico de benceno adosado y cadena de éter-corona entre los átomos C2 y C7 complejado con rubidio y con carga global positiva, otro de estructura similar, neutro, y un contraión de trinitrofenol con carga negativa en el oxígeno del fenol.

El complejo de magnesio de *refcode* BUGWEF, pentacoordinado, está formado por un macrociclo con ciclohexanos adosados y una molécula de agua unida al átomo de magnesio. Además tiene una cadena de éter-corona de tres átomos de oxígeno que se unen

también al átomo de magnesio haciéndolo octacoordinado. La carga dipositiva del conjunto se neutraliza con dos aniones perclorato.

Finalmente, hay dos complejos de lantano:

Uno, de *refcode* CERKUF, formado por dos macrociclos similares con benceno adosado, hexacoordinados, en los que hay dos ligandos unidos al magnesio. Hay una cadena interna de éter-corona con 4 átomos de oxígeno, que unidos también al magnesio hacen al conjunto decacoordinado. Cada macrociclo aporta una carga positiva, compensada por la presencia de sendos iones cloruro.

Otro, de *refcode* DIGJOS, dodecacoordinado, formado por dos anillos bencénicos adosados y diversos ligandos, nitrato bidentado entre ellos. En realidad hay dos macrociclos de lantano, similares, con una carga positiva cada uno neutralizada por un contraión, que también contiene lantano, de dos cargas negativas.

En las tablas siguientes se recogen los datos más importantes:

<i>Refcode</i>	d_1	d_2	d_3	d_4	d_5	d_6	d_7	d_8	d_9	d_{10}
BIXLAV (K)	2.952	2.719	2.885	2.739	3.517	4.413	2.816	2.740	2.669	3.145
BACNOI-10 (1) (Rb)	2.854	2.532	2.885	2.568	3.750	3.903	3.005	3.228	3.135	3.117
BACNOI-10 (2) (Rb)	2.825	2.565	2.845	2.595	3.824	3.841	3.176	3.025	3.053	3.147
BUGWEF (Mg)	2.835	2.545	2.814	2.531	3.396	4.140	2.241	2.203	2.231	2.198
CERKUF (La)	2.769	2.568	2.728	2.557	3.608	3.885	2.693	2.681	2.734	2.679
DIGJOS (La)	2.830	2.661	2.843	2.678	3.329	4.345	2.644	2.806	2.657	2.772

Las distancias entre las dos estructuras de BACNOI-10 son similares por lo que se podría haber estudiado una sola estructura.

Las distancias d_1 - d_6 son, en general, diferentes para los distintos complejos.

Los valores promedio para las distancias d_7 - d_{10} son:

BIXLAV (**K**) 2.843 Å

BACNOI-10 (1) (**Rb**) 3.121 Å

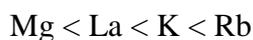
BACNOI-10 (2) (**Rb**) 3.100 Å

BUGWEF (**Mg**) 2.218 Å

CERKUF (**La**) 2.697 Å

DIGJOS (**La**) 2.720 Å

El orden de las distancias, de menor a mayor, es



<i>Refcode</i>	Fórmula	Grupo espacial	Distancia metal-plano O	Distancias ligando de O-metal	Coordinación
BIXLAV	C ₂₈ H ₄₂ O ₁₂ ClK	P21/c (14)	2.011	2.923 2.717/2.809 2.853/2.759	penta- nona-
BACNOI-10 (1)	C ₂₆ H ₃₄ O ₉ Rb ⁺	P21/c (14)	2.489	2.951/3.005/3.228 3.135/3.117	nona-
BACNOI-10 (2)	C ₃₂ H ₃₈ O ₁₇ N ₃ Rb		2.434	2.917/3.275/3.225 3.160/2.981	nona-
BUGWEF	C ₂₂ H ₄₀ O ₈ Mg ²⁺	P21/c (14)	1.263	2.057 2.241/2.203/2.231	penta-/octa-
CERKUF	C ₂₄ H ₃₁ O ₉ ClLa ²⁺	P-1 (2)	1.936	2.751/2.761 2.575/2.633 2.656/2.537	hexa- deca-
DIGJOS	C ₂₈ H ₄₂ O ₁₄ La ⁺	P-1 (2)	1.906	2.649/2.672 2.600/2.742 2.540/2.706 2.817/2.526	dodeca-

Los valores promedio para las restantes distancias ligando de oxígeno-metal son:

BIXLAV (**K**) **2.923**/2.785 Å

BACNOI-10 (1) (**Rb**) 3.087 Å

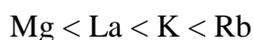
BACNOI-10 (2) (**Rb**) 3.111 Å

BUGWEF (**Mg**) **2.057**/2.225 Å

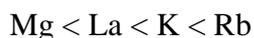
CERKUF (**La**) **2.756**/2.600 Å

DIGJOS (**La**) **2.657** Å

El orden de las distancias, al igual que en el caso anterior, es



Las distancias metal-plano de oxígeno son elevadas. El orden de valores se vuelve a repetir:



Por tanto, **todas las distancias medidas en estos complejos, en el orden de menor a mayor, son:**



El estudio global de planaridad de estos compuestos, analizada superficialmente hasta ahora, nos da los siguientes resultados para los 32 complejos estudiados:

- 8 complejos con **conformación tipo 1**
- 4 complejos con **conformación tipo 6**
- 1 complejos con **conformación tipo 18**
- 16 complejos con **conformación tipo 21**

Son un total de 29 por lo que a 3 de ellos no se le ha podido asignar conformación.

Los 8 complejos con **conformación tipo 1** son pentacoordinados de litio, ya estudiados. Las distancias promedio, a efectos de posibles comparaciones, son:

	d_1	d_2	d_3	d_4	d_5	d_6
Conformación tipo 1	2.811	2.596	2.884	2.645	3.789	3.939

Los 4 complejos con **conformación tipo 6** son adosados de ciclohexano con diferentes metales. En la tabla siguiente se recogen las distancias y los valores promedio de las mismas:

<i>Refcode</i>	d_1	d_2	d_3	d_4	d_5	d_6
JATMUM (Na)	2.906	2.597	2.923	2.672	3.614	4.198
BIXLAV (K)	2.952	2.719	2.885	2.739	3.517	4.413
BUGWEF (Mg)	2.835	2.545	2.814	2.531	3.396	4.140
DIGJOS (La)	2.830	2.661	2.843	2.678	3.329	4.345
Valores promedio*	2.881	2.631	2.866	2.655	3.464	4.274

***conformación tipo 6**

Aunque los valores no son muy uniformes, creemos que son válidos a efectos de posibles comparaciones.

El único complejo de **conformación tipo 18** tiene estas distancias:

	d_1	d_2	d_3	d_4	d_5	d_6
Conformación tipo 18	2.942	2.602	3.074	2.795	3.938	4.127

Los 16 complejos de **conformación tipo 21** son todos de anillos bencénicos adosados. La mitad son de litio y la otra mitad de sodio. Los valores promedio para ambos grupos y el valor global son:

	d_1	d_2	d_3	d_4	d_5	d_6
Complejos de litio	2.811	2.596	2.884	2.645	3.789	3.939
Complejos de sodio	2.819	2.576	2.863	2.560	3.762	3.885
Valores promedio	2.815	2.586	2.874	2.603	3.776	3.912

Las distancias para ambos metales son, en general, bastante parecidas.

La tabla siguiente recoge los valores promedio para las 4 conformaciones tipo encontradas:

Conformación	d_1	d_2	d_3	d_4	d_5	d_6
Tipo 1 (8)	2.811	2.596	2.884	2.645	3.789	3.939
Tipo 6 (4)	2.881	2.631	2.866	2.655	3.464	4.274
Tipo 18 (1)	2.942	2.602	3.074	2.795	3.938	4.127
Tipo 21 (16)	2.815	2.586	2.874	2.603	3.776	3.912

Las distancias son del mismo orden, sin grandes discrepancias, por lo que no se puede extraer conclusión alguna.

IV.4.-ESTUDIO DE COMPUESTOS DEL MACROCICLO 1,4,8,11-TETRATIA-CICLOTETRA-DECANO COMPLEJADOS CON CUALQUIER METAL

Se han encontrado un total de 76 complejos distribuidos entre los siguientes metales:

- * 24 de cobre
- * 21 de rutenio
- * 10 de paladio
- * 9 de níquel
- * 2 de rodio
- * 2 de mercurio
- * 1 de cromo
- * 1 de tecnecio
- * 1 de cobalto
- * 1 de iridio
- * 1 de platino
- * 1 de plata
- * 1 de aluminio
- * 1 de indio.

De entrada podemos señalar que los metales complejados con este macrociclo de azufre **son completamente distintos** de los que lo hacen con el macrociclo de oxígeno, metales de la parte izquierda de la Tabla Periódica. Por tanto, en principio, no podremos hacer comparaciones entre ellos.

Vamos a comenzar el estudio por los metales más abundantes.

Complejos de cobre

Entre los 24 complejos con este metal, según el índice de coordinación, encontramos:

- 6 tetracoordinados
- 12 pentacoordinados
- 6 hexacoordinados.

Complejos tetracoordinados

Los 6 complejos se forman con 6 macrociclos distintos:

- sin sustituyentes, de fórmula $C_{10}H_{20}S_4Cu^{2+} 2 ClO_4^-$, *refcode* THCDCU.
- con un ciclopentano adosado, $C_{13}H_{24}S_4Cu^+ ClO_4^-$, HEGCOQ.
- con un ciclohexano adosado, $C_{14}H_{26}S_4Cu^+ ClO_4^- \cdot 0.25 H_2O$, ZIPHOV.
- con dos ciclopentanos adosados, $C_{16}H_{28}S_4Cu^+ ClO_4^-$, XEBLOG.
- con dos ciclohexanos adosados, $C_{18}H_{32}S_4Cu^+ ClO_4^-$, QO XKAP.
- con sendos sustituyentes en los átomos C2 y C7, $C_{26}H_{32}S_4O_6Cu^+ BF_4^- \cdot 0.5 CH_3NO_2$, IPOGAV.

Los datos más importantes se recogen en las tablas siguientes:

<i>Refcode</i>	d_1	d_2	d_3	d_4	d_5	d_6	Grupo espacial	simetría	Distancia Cu-plano S
THCDCU	3.255	3.256	3.255	3.256	4.591	4.617	P21/c (14)	C_i	0.000
HEGCOQ	3.784	3.353	3.775	3.399	3.997	4.013	P21 (4)	---	0.013
ZIPHOV	3.728	3.358	3.775	3.338	3,867	4.026	P21/n (14)	---	0.079
XEBLOG	3.774	3.409	3.786	3.415	4.020	4.044	P-1 (2)	---	0.007
QO XKAP	3.771	3.332	3.752	3.339	3.941	4.004	P21/n (14)	---	0.026
IPOGAV	3.730	3.352	3.736	3.354	4.008	4.015	P-1	---	0.008
Valor promedio	3.757	3.361	3.765	3.369	3.967	4.020	---	---	0.027

El valor promedio se ha calculado sin tener en cuenta el complejo de *refcode* THCDCU.

El complejo de *refcode* THCDCU, que tiene simetría C_i y, por tanto, su distancia Cu-plano de S es 0.000 Å, presenta distancias d_1 a d_6 distintas al resto de complejos. En estos, las distancias d_1 a d_6 son muy parecidas en todos ellos y sus distancias Cu-plano de S son muy bajas.

Las distancias cobre-átomo de azufre del macrociclo, así como la **conformación tipo** se recogen en la tabla siguiente:

<i>Refcode</i>	d_7	d_8	d_9	d_{10}	Conformación tipo
THCDCU	2.296	2.309	2.296	2.309	1
HEGCOQ	2.293	2.267	2.280	2.296	7
ZIPHOV	2.254	2.257	2.276	2.259	6
XEBLOG	2.295	2.304	2.281	2.305	6
QOXKAP	2.267	2.268	2.262	2.265	6
IPOGAV	2.269	2.271	2.278	2.268	7
Valor promedio	2.279	2.279	2.279	2.284	---

Las 4 distancias son muy similares, entre 2.25 y 2.31 Å. El valor promedio es prácticamente el mismo.

Complejos pentacoordinados

Hay 12 complejos y su distribución en función del ligando unido a cobre tenemos:

- 7 con –OH₂
- 3 con –O-ClO₃
- 1 con –O-NO₂
- 1 con –Cl.

Los 7 macrociclos de azufre con el ligando –OH₂ tienen las siguientes funciones adicionales:

- función ciclopentano adosado de fórmula **C₁₃H₂₆S₄OCu²⁺ 2 ClO₄⁻**, con dos compuestos *cis-* y *trans-* de *refcode* MEGCAC y MEGCEG.
- función ciclohexano adosado de fórmula **C₁₄H₂₈S₄OCu²⁺ 2 ClO₄⁻**, con dos compuestos *cis-* y *trans-* de *refcode* ZIPHAH y ZIPHEL.
- doble función ciclopentano adosado de fórmula **C₁₆H₃₆S₄OCu²⁺ 2 ClO₄⁻**, *refcode* XEBLIA.
- doble función ciclohexano adosado de fórmula **C₁₈H₃₄S₄OCu²⁺ 2 ClO₄⁻**, con dos compuestos *cis-cis* y *clis-trans* de *refcode* QOXJAO y QOXJUI.

Los 3 macrociclos de azufre con el ligando –O-ClO₃ tienen las siguientes funciones adicionales:

- dos grupos metilo en el átomo C2, de fórmula **C₁₂H₂₄S₄O₄ClCu⁺ ClO₄⁻ CH₃NO₂**, *refcode* VIMDIE.

- doble función ciclopentano adosado de fórmula $C_{16}H_{28}S_4OCICu^+ ClO_4^-$, *refcode* RE-BNAO.

- doble función ciclohexano adosado de fórmula $C_{18}H_{32}S_4OCICu^+ ClO_4^-$, *refcode* QOXJOC.

El macrociclo de azufre con el ligando $-O-NO_2$ tiene de fórmula $C_{10}H_{20}S_4NO_5Cu^+ NO_3^-$, *refcode* PIMWEN.

Finalmente, el macrociclo de azufre con el ligando $-Cl$ tiene un ciclohexano adosado y su fórmula es $C_{14}H_{26}S_4ClCu^+ 0.5 CuCl_4^{2-} H_2O$, *refcode* ZIPHIP.

El complejo de *refcode* XEBLIA presenta simetría C_2 .

Los datos más importantes se recogen en las tablas siguientes:

<i>Refcode</i>	d_1	d_2	d_3	d_4	d_5	d_6	Grupo espacial	σ	Distancia Cu-plano S
MEGCAC _{cis}	3.197	3.237	3.388	3.218	4.605	4.613	P-1 (2)	0.030	0.126
MEGCEG trans	3.486	3.322	3.193	3.255	4.644	4.655	Pna21 (33)	0.028	0.202
ZIPHAH _{cis}	3.288	3.251	3.288	3.281	4.535	4.630	P-1 (2)	0.402	0.282
ZIPHEL _{trans}	3.241	3.271	3.221	3.274	4.539	4.606	P-1 (2)	0.230	0.286
XEBLIA	3.288	3.321	3.288	3.321	4.536	4.730	Fdd2 (43)	0.352	0.246
QOXJAO _{cis-} cis	3.287	3.258	3.304	3.259	4.532	4.639	P-1 (2)	0.395	0.256
QOXJUI _{cis-} trans	3.253	3.246	3.327	3.280	4.576	4.624	P21/n (14)	0.217	0.195
VIMDIE	3.327	3.214	3.266	3.228	4.602	4.610	P21/n (14)	0.084	0.082
REBNAO	3.310	3.312	3.250	3.218	4.604	4.639	P-1 (2)	0.159	0.112
QOXJOC	3.275	3.210	3.362	3.222	4.554	4.599	Pbca (61)	0.312	0.192

PIMWEM	3.189	3.250	3.339	3.257	4.604	4.612	P21/a (14)	0.025	0.219
ZIPHIP	3.221	3.243	3.382	3.223	4.610	4.626	Pbcn (60)	0.073	0.261
Valor promedio	3.280	3.261	3.301	3.253	4.578	4.623	---	0.192	0.205

Las distancias, en general, son similares.

Las distancias cobre-átomo de azufre del macrociclo, así como la **conformación tipo** se recogen en la tabla siguiente:

<i>Refcode</i>	d_7	d_8	d_9	d_{10}	Conformación tipo
MEGCAC <i>cis</i>	2.303	2.329	2.309	2.296	18
MEGCEG <i>trans</i>	2.311	2.340	2.350	2.338	18
ZIPHAH <i>cis</i>	2.328	2.312	2.328	2.319	---
ZIPHEL <i>trans</i>	2.310	2.314	2.308	2.302	8
XEBLIA	2.314	2.365	2.314	2.365	2
QOXJAO <i>cis-cis</i>	2.315	2.316	2.323	2.323	---
QOXJUI <i>cis-trans</i>	2.314	2.320	2.310	2.306	2
VIMDIE	2.291	2.301	2.312	2.318	18
REBNAO	2.288	2.322	2.333	2.317	18
QOXJOC	2.315	2.294	2.315	2.306	18
PIMWEN	2.322	2.329	2.308	2.302	18
ZIPHIP	2.335	2.339	2.317	2.309	18
Valor promedio	2.312	2.323	2.319	2.317	---

Las 4 distancias son muy similares, entre 2.29 y 2.35 Å. El valor promedio es prácticamente el mismo.

Complejos hexacoordinados

Hay 6 complejos y su distribución en función de los dos ligandos unidos a cobre tenemos:

- 1 complejo con dos grupos $-\text{OH}\cdots$ con enlace de hidrógeno a C2 en un caso y a C7 en otro, de fórmula $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{S}_4\text{O}_2\text{Cu}^{2+} 2 \text{ClO}_4^-$, *refcode* PIMWIR.
- 2 complejos con dos ligandos $-\text{OH}_2$. Ambos tienen la misma fórmula: $\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{S}_4\text{O}_2\text{Cu}^{2+} 2 \text{ClO}_4^-$ pero uno es *anti-cis-cis*, QOXJES, y el otro *meso-trans-trans*, QOXJIW.
- 3 complejos con dos ligandos $-\text{O}-\text{ClO}_3$. Todos tienen la misma fórmula: $\text{C}_{16}\text{H}_{28}\text{S}_4\text{O}_8\text{Cl}_2\text{Cu}$, pero uno es *anti-cis-cis*, REBMOB, otro es *meso-trans-trans*, REB MUH y el último *syn-cis-cis*, XEBLEW. Es un compuesto neutro, lo cual no es muy abundante en estos estudios.

Los 5 primeros compuestos tienen simetría C_i y su distancia Cu-plano átomos de azufre es, lógicamente, 0.000 Å. El ángulo de mordedura es 180° en todos ellos.

El último complejo de la serie, XEBLEW, tiene un ángulo de mordedura de 175.82° y su distancia Cu-plano átomos de azufre es 0.018 Å.

En la tabla siguiente se recogen todas las distancias:

<i>Refcode</i>	d_1	d_2	d_3	d_4	d_5	d_6	d_7	d_8	d_9	d_{10}
PIMWIR	3.264	3.284	3.264	3.284	4.607	4.652	2.304	2.326	2.304	2.326
QOXJES <i>anti-cis-cis</i>	3.236	3.231	3.236	3.231	4.564	4.581	2.282	2.290	2.282	2.290
QOXJIW <i>meso-trans-trans</i>	3.230	3.231	3.230	3.231	4.560	4.577	2.280	2.288	2.280	2.288
REBMOB <i>anti-cis-cis</i>	3.219	3.231	3.219	3.231	4.544	4.577	2.272	2.289	2.272	2.289
REB MUH <i>meso-trans-trans</i>	3.223	3.321	3.223	3.321	4.619	4.636	2.309	2.318	2.309	2.318
XEBLEW <i>syn-cis-cis</i>	3.426	3.206	3.228	3.192	4.613	4.614	2.290	2.293	2.328	2.325
Valor pro- medio	3.234	3.240	3.238	3.240	4.585	4.606	2.290	2.301	2.296	2.306

Las distancias son bastante similares.

Una vez terminado el estudio de los complejos de cobre vamos a comparar los resultados obtenidos en función del grado de coordinación:

- distancias d_1-d_6
- distancias d_7-d_{10}
- distancias metal-plano de azufre
- planaridad.

En la tabla siguiente se recogen los valores promedio para las distancias d_1-d_6 :

Coordinación	d_1	d_2	d_3	d_4	d_5	d_6
Tetra- (6)	3.757	3.361	3.765	3.369	3.967	4.020
Penta- (12)	3.280	3.261	3.301	3.253	4.578	4.623
Hexa- (6)	3.234	3.240	3.238	3.240	4.585	4.606

Las distancias d_1-d_4 son mayores según el orden:

tetra- > penta- > hexa-

Las distancias d_5 y d_6 son menores en los complejos tetracoordinados. En los penta- y hexacoordinados son similares.

En la tabla siguiente se recogen los valores promedio para las distancias d_7-d_{10} :

Coordinación	d_7	d_8	d_9	d_{10}
Tetra- (6)	2.279	2.279	2.279	2.284
Penta- (12)	2.312	2.323	2.319	2.317
Hexa- (6)	2.290	2.301	2.296	2.306

Las distancias d_7-d_{10} son mayores según el orden:

penta- > hexa- > tetra-

Las distancias medias metal-plano de azufre siguen el orden:

penta- (0.205 Å) > tetra- (0.027 Å) > hexa- (0.018 Å*)

*un solo compuesto. Los 5 restantes tienen simetría C_i y su distancia es 0.000 Å.

Recordemos, a efectos de posibles comparaciones, que todos los complejos hexacoordinados son monodentados con ángulo de mordedura de 180° o muy próximo a ese valor. La distancia metal-plano de azufre es cero o muy próxima a cero.

Como resumen de la planaridad exponemos la siguiente tabla:

Coordinación	Conformación tipo (casos)		
Tetra- (6)	1 (1)	6 (3)	7 (2)
Penta- (12)	2 (2)	18 (7)	--
Hexa- (6)	1 (3)	18 (1)	25 (1)

Complejos de rutenio

Los 21 complejos de este metal son hexacoordinados. De ellos 11 son bidentados, 5 con dos ligandos formando ángulo de mordedura próximo a 90° y otros 5 formando ángulo próximo a 180°.

Complejos bidentados

De los 11 complejos

- 8 son –N–N–, de los cuales 7 tienen al PF_6^- como contraión y uno, de fórmula $\text{C}_{21}\text{H}_{28}\text{S}_4\text{N}_2\text{ORu}^{2+} 2 \text{ClO}_4^-$, *refcode* RAQDOE, ángulo de mordedura 87.85°. La distancia Ru-plano de azufre es 0.891 Å.

Los 7 complejos con PF_6^- como contraión tienen los siguientes datos:

<i>refcode</i>	Fórmula catiónica	Ángulo de mordedura	Distancia Ru-plano de S
ULUBUY	$\text{C}_{18}\text{H}_{26}\text{S}_4\text{N}_4\text{Ru}^{2+}$	77.93	0.846
TALROO	$\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{S}_4\text{N}_2\text{Ru}^{2+}$	77.39	0.853
FIGVEY*	$\text{C}_{21}\text{H}_{27}\text{S}_4\text{N}_3\text{O}_3\text{Ru}^+$	86.07	0.847
FIGVUO*	$\text{C}_{21}\text{H}_{27}\text{S}_4\text{N}_3\text{O}_3\text{Ru}^+$	86.99	0.896
FIGVOI*	$\text{C}_{21}\text{H}_{27}\text{S}_4\text{N}_3\text{O}_3\text{Ru}^+$	86.28	0.884
FIGVIC*	$\text{C}_{21}\text{H}_{27}\text{S}_4\text{N}_3\text{O}_3\text{Ru}^+$	86.37	0.835
SEBDAF	$\text{C}_{32}\text{H}_{48}\text{S}_4\text{N}_6\text{S}_8\text{Ru}^{4+}$	79.21	0.858

* Los 4 complejos con la misma fórmula catiónica se diferencian en la posición de los sustituyentes del ligando y/o en el disolvente.

- 1 es –C–N–, de fórmula $\text{C}_{21}\text{H}_{28}\text{S}_4\text{NRu}^+ \text{ClO}_4^-$, *refcode* RAQDIY, ángulo de mordedura 79.47°. La distancia Ru-plano de azufre es 0.862 Å.

- 1 es –C–O–, de fórmula $\text{C}_{20}\text{H}_{29}\text{S}_4\text{O}_2\text{Ru}^+ \text{ClO}_4^-$, *refcode* ZUHZEJ, ángulo de mordedura 79.26°. La distancia Ru-plano de azufre es 0.828 Å.

- 1 es –O–O–, de fórmula $\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{S}_4\text{O}_2\text{Cl}_4\text{Ru} \text{H}_2\text{O}$, *refcode* REHWEL, ángulo de mordedura 79.84°. La distancia Ru-plano de azufre es 0.769 Å.

Las distancias de estos 11 complejos se recogen en la tabla siguiente:

Refcode	d_1	d_2	d_3	d_4	d_5	d_6	d_7	d_8	d_9	d_{10}	Metal-plano
ULUBUY	3.354	3.141	3.380	3.192	3.251	4.689	2.315	2.351	2.339	2.308	0.846
TALROO	3.380	3.160	3.429	3.131	3.213	4.695	2.317	2.340	2.313	2.356	0.853
FIGVEY	3.408	3.154	3.457	3.115	3.331	4.728	2.313	2.371	2.346	2.359	0.847
FIGVUO	3.364	3.230	3.376	3.163	3.337	4.733	2.327	2.370	2.397	2.369	0.896
FIGVOI	3.409	3.169	3.369	3.238	3.335	4.726	2.402	2.355	2.329	2.374	0.884
FIGVIC	3.436	3.138	3.398	3.168	3.308	4.704	2.336	2.347	2.311	2.358	0.835
SEBDAF	3.333	3.183	3.354	3.132	3.257	4.667	2.303	2.339	2.326	2.331	0.858
RAQDOE	3.422	3.209	3.399	3.126	3.273	4.735	2.314	2.374	2.393	2.366	0.891
RAQDIY	3.447	3.081	3.361	3.177	3.276	4.656	2.383	2.333	2.293	2.325	0.862
ZUHZEJ	3.466	3.152	3.367	3.248	3.223	4.637	2.407	2.321	2.275	2.316	0.828
REHWEI	3.507	3.152	3.380	3.104	3.261	4.683	2.277	2.331	2.277	2.354	0.769
Valor promedio	3.411	3.161	3.388	3.163	3.279	4.696	2.336	2.347	2.327	2.347	0.852

Todas las distancias son muy parecidas.

Respecto a la planaridad no hay ninguna estructura entre las **conformaciones tipo** encontradas hasta ahora.

Complejos con ángulo de mordedura próximo a 90°

Hay 5 complejos hexacoordinados de rutenio con dos ligandos cuyo ángulo de mordedura está próximo a 90°.

Las parejas existentes son:

- dos complejos con sendos ligandos –N.
- un complejo con ligandos –N y –Cl.
- un complejo con ligandos –P y –Cl.
- un complejo con sendos ligandos –Cl.

Los datos más importantes se recogen en las tablas siguientes:

refcode	Fórmula	Grupo espacial	Ángulo de mordedura	Distancia Ru-plano de S
DON-HOJ	$C_{22}H_{32}S_4N_4O_2Ru^{2+}$ 2 PF_6^- CH_3NO_2	P21/n (14)	82.38	0.912

DON- HUP	$C_{26}H_{32}S_4N_4O_2Ru^{2+} 2 PF_6^-$	Fdd2 (43)	84.38	0.815
AHE- YER	$C_{25}H_{33}S_4N ClFeRu^+ 2 Cl^- 0.39$ C_2H_6O	P2/n (13)	87.65	0.802
PEDZAZ	$C_{28}H_{35}S_4PClRu^+ ClO_4^-$	P21/n (14)	91.53	0.845
BI- GLAE*	$C_{10}H_{20}S_4Cl_2Ru 2 H_2O$	C2/c (15)	91.21	0.773

* El compuesto de *refcode* BIGLAE tiene simetría C_2 .

La distancia media metal-plano de azufre es **0.829 Å**.

<i>Refcode</i>	d_1	d_2	d_3	d_4	d_5	d_6	d_7	d_8	d_9	d_{10}
DONHOJ	3.304	3.196	3.330	3.200	3.030	4.695	2.316	2.352	2.346	2.316
DONHUP	3.407	3.193	3.374	3.214	3.088	4.641	2.291	2.314	2.297	2.329
AHEYER	3.424	3.095	3.405	3.104	3.319	4.675	2.276	2.336	2.305	2.339
PEDZAZ	3.385	3.178	3.403	3.187	3.312	4.699	2.383	2.343	2.286	2.359
BIGLAE	3.442	3.157	3.442	3.157	3.095	4.662	2.262	2.333	2.262	2.333
Valor promedio	3.392	3.164	3.391	3.172	3.169	4.674	2.306	2.336	2.299	2.335

Las distancias son parecidas.

Hay dos estructuras con **conformación tipo 6** y otra con **tipo 25**.

Complejos con ángulo de mordedura próximo a 180°

Hay 5 complejos hexacoordinados de rutenio con dos ligandos cuyo ángulo de mordedura está próximo a 180°.

Uno de ellos, de *refcode* JOZTIB, formado por dos macrociclos con índice de coordinación diferente unidos por enlace de hidrógeno tiene un ángulo de mordedura de 180° exactamente. Los dos macrociclos tienen distancias y ángulos de torsión muy parecidas por lo que solo medimos uno de ellos. Su fórmula es $C_{28}H_{68}S_8ClRu_2^+ Cl^- 0.5 C_3H_6O H_2O$. El macrociclo estudiado presenta simetría C_2 . La distancia Ru-plano de azufre es 0.044 Å.

Las otras 4 parejas existentes son:

- C-Ru-N, ángulo de mordedura 176.05°, en un compuesto de fórmula $C_{25}H_{34}S_4N_2ORu^{2+} 2ClO_4^-$, *refcode* NONQOY. La distancia Ru-plano de azufre es 0.014 Å.

- H-Ru-Cl, ángulo de mordedura 174.45°, en un compuesto de fórmula $C_{14}H_{29}S_4ClRu$, *refcode* KEGCEE. La distancia Ru-plano de azufre es 0.101 Å.

- C-Ru-Cl, ángulo de mordedura 178.27°, en un compuesto de fórmula $C_{18}H_{27}S_4NCIRu^+ ClO_4^- 0.33 CH_3NO_2$, *refcode* VUHJAO. La distancia Ru-plano de azufre es 0.033 Å.

- C-Ru-Cl, ángulo de mordedura 176.08°, en un compuesto de fórmula $C_{28}H_{38}S_4O_3ClRu^+ ClO_4^-$, *refcode* NONQUE. La distancia Ru-plano de azufre es 0.040 Å.

La distancia media metal-plano de azufre es mucho menor que las anteriores: **0.046 Å**.

Los datos de las distancias se recogen en la tabla siguiente:

<i>Refcode</i>	d_1	d_2	d_3	d_4	d_5	d_6	d_7	d_8	d_9	d_{10}
JOZTIB	3.306	3.176	3.306	3.176	4.584	4.584	2.292	2.293	2.292	2.293
NONQOY	3.428	3.204	3.332	3.197	4.646	4.661	2.324	2.329	2.324	2.333
KEGCEE	3.367	3.199	3.236	3.171	4.581	4.593	2.280	2.292	2.308	2.306
VUKJAO	3.366	3.197	3.439	3.194	4.667	4.669	2.332	2.340	2.336	2.330
NONQUE	3.328	3.199	3.480	3.199	4.668	4.672	2.340	2.346	2.331	2.328
Valor promedio	3.359	3.195	3.359	3.187	4.629	4.636	2.314	2.320	2.318	2.318

Las distancias son parecidas.

Hay una estructura con **conformación tipo 8** y dos con **tipo 18**.

Una vez terminado el estudio de los complejos de rutenio vamos a comparar los resultados obtenidos en función de los distintos tipos de complejos hexacoordinados:

- distancias d_1-d_6
- distancias d_7-d_{10}
- distancias metal-plano de azufre
- planaridad.

En la tabla siguiente se recogen los valores promedio para las distancias d_1-d_6 :

Hexacoordinados	d_1	d_2	d_3	d_4	d_5	d_6
Bidentados (11)	3.411	3.161	3.388	3.163	3.279	4.696
Monodentados ángulo 90° (5)	3.392	3.164	3.391	3.172	3.169	4.674
Monodentados ángulo 180° (5)	3.359	3.195	3.359	3.187	4.629	4.636

Todas las distancias son similares excepto la d_5 de los hexacoordinados con ángulo de mordedura de 180°, que es mucho más elevada.

En la tabla siguiente se recogen los valores promedio para las distancias d_7-d_{10} :

Hexacoordinados	d_7	d_8	d_9	d_{10}
Bidentados (11)	2.336	2.347	2.327	2.347
Monodentados ángulo 90° (5)	2.306	2.336	2.299	2.335
Monodentados ángulo 180° (5)	2.314	2.320	2.318	2.318

Las distancias d_7-d_{10} son muy similares.

Las distancias medias metal-plano de azufre son muy similares en los dos primeros casos (**0.852 Å** y **0.829 Å**) y mucho menor para los monodentados con ángulo de mordedura de 180° (**0.046 Å**).

Como resumen de la planaridad exponemos la siguiente tabla:

Hexacoordinados	Conformación tipo (casos)	
Bidentados (11)	--	--
Monodentados ángulo 90° (5)	6 (2)	25 (1)
Monodentados ángulo 180° (5)	8 (1)	18 (2)

Complejos de paladio

Los 10 complejos encontrados son tetracoordinados.

Los datos más importantes se recogen en las tablas siguientes:

refcode	Fórmula	Grupo espacial	Simetría	Distancia Pd-plano de S
FIYFIC	C₁₀H₂₀S₄Pd²⁺ 2 PF ₆ ⁻	Pna21 (33)	---	0.038
NIDQUM	C₁₀H₂₀S₄Pd²⁺ 2 IBr ₂ ⁻	I2/a (15)	C _i	0.000
KEXYIW	C₁₀H₂₀S₄Pd²⁺ 2 I ₅ ⁻ C ₂ H ₃ N	P-1 (2)	---	0.040

UHA- NUM	$C_{10}H_{20}S_4O_2Pd^{2+} 2 I_3^-$	Pnma (62)	Plano C2- C7	0.052
NIZQOC	$C_{10}H_{20}S_4O_2Pd^{2+} 2 Cl^- 2 H_2O$	P21/a (14)	C_i	0.000
NIZQUI	$C_{10}H_{20}S_4O_2Pd^{2+} 2 PF_6^-$	P21/n (14)	---	0.015
NIZRAR	$C_{18}H_{20}S_4O_2Pd^{2+} PF_6^- Cl^-$	P-1 (2)	---	0.058
POBQOH	$C_{16}H_{22}S_4N_4O_4Pd^{2+} 2 BF_4^- 1.5 C_2H_3N$	P-1 (2)	---	0.026
MESFAR	$C_{26}H_{32}S_4O_6Pd^{2+} 2 BF_4^- CH_2Cl_2$	P-1 (2)	---	0.037
MESFEV	$C_{26}H_{32}S_4O_6Pd^{2+} 2 BF_4^- 3 C_2H_3N$	P-1 (2)	C_i	0.000

La distancia media paladio-plano de azufre es **0.027 Å**.

Los 3 primeros complejos presentan el macrociclo sin sustituyentes como se comprueba en su fórmula catiónica. Los dos siguientes llevan sendos –OH en C2 y C7. El de *refcode* NIZQUI lleva un anillo bencénico adosado. NIZRAR lleva dos anillos bencénicos adosados. POBQOH lleva un sustituyente en C2. Los dos últimos presentan la misma fórmula catiónica con sendos sustituyentes –O-R en C2 y C7, pero tienen distinto disolvente.

<i>Refcode</i>	d_1	d_2	d_3	d_4	d_5	d_6	d_7	d_8	d_9	d_{10}
FIYFIC	3.357	3.220	3.176	3.128	4.520	4.586	2.254	2.296	2.290	2.272
NIDQUM	3.233	3.248	3.248	3.233	4.581	4.584	2.290	2.292	2.290	2.292
KEXYIW	3.207	3.228	3.372	3.222	4.604	4.608	2.314	2.317	2.293	2.293
UHANUM	3.383	3.212	3.237	3.212	4.612	4.612	2.297	2.297	2.318	2.318
NIZQOC	3.221	3.247	3.231	3.247	4.578	4.583	2.289	2.291	2.289	2.291
NIZQUI	3.334	3.195	3.247	3.194	4.571	4.597	2.278	2.301	2.293	2.298
NIZRAR	3.291	3.169	3.294	3.185	4.575	4.576	2.293	2.289	2.283	2.289
POBQOH	3.436	3.193	3.183	3.190	4.586	4.605	2.295	2.308	2.294	2.301
MESFAR	3.190	3.202	3.364	3.196	4.577	4.578	2.301	2.299	2.281	2.281
MESFEV	3.224	3.228	3.224	3.228	4.551	4.575	2.275	2.287	2.275	2.287
Valor promedio	3.288	3.214	3.258	3.204	4.576	4.590	2.289	2.298	2.291	2.292

Las distancias son bastante parecidas por lo que los valores promedio pueden ser útiles a efectos de posibles comparaciones.

De las 10 estructuras presentan planaridad **conformación tipo 1**, 3 compuestos, y **tipo 18**, 4.

Complejos de níquel

Los 9 complejos encontrados son 7 tetracoordinados y 2 hexacoordinados.

De los 7 tetracoordinados:

- el primero, de fórmula $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{S}_4\text{Ni}^{2+} 2 \text{ClO}_4^-$, es el macrociclo sin sustituyentes, presenta simetría C_i y su distancia Ni-plano de azufre es, lógicamente, 0.000 Å. *Refcode* TTCDNI.
- el segundo, de fórmula $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{S}_4\text{Ni}^{2+} 2 \text{ClO}_4^-$, lleva un grupo $-\text{C}=\text{C}-$ unido a C1 y C3. La distancia Ni-plano de azufre es 0.046 Å. *Refcode* SUGWAS.
- el tercero, de fórmula $\text{C}_{14}\text{H}_{26}\text{S}_4\text{Ni}^{2+} 2 \text{ClO}_4^-$, lleva adosado un grupo ciclohexano. La distancia Ni-plano de azufre es 0.047 Å. *Refcode* SUGVEV.
- los 4 siguientes, todos de fórmula $\text{C}_{18}\text{H}_{32}\text{S}_4\text{Ni}^{2+} 2 \text{ClO}_4^-$, presentan distinta isomería: *syn-cis-cis*, *refcode* MAXSIN, distancia Ni-plano de azufre es 0.029 Å. *anti-cis-cis*, *refcode* MAXSUZ, presenta simetría C_i , distancia Ni-plano de azufre 0.000 Å. *meso-trans-trans*, *refcode* MAXSOT, presenta simetría C_i , distancia Ni-plano de azufre 0.000 Å. *di-trans-trans*, *refcode* MAXTAG, distancia Ni-plano de azufre es 0.031 Å.

Los dos hexacoordinados son muy diferentes:

- uno presenta un ángulo de mordedura Cl-Ni-Cl de 85.65°. Se trata de dos macrociclos iguales, sin sustituyentes, unidos por sendos puentes de cloro, de fórmula $\text{C}_{20}\text{H}_{40}\text{S}_8\text{Cl}_2\text{Ni}^{2+} 2 \text{BF}_4^- 6 \text{CH}_3\text{NO}_2$, *refcode* PITVIX. La distancia Ni-plano de azufre es 0.886 Å, muy alta respecto a la de los demás complejos de esta serie.
- el otro tiene un ángulo de mordedura de 178.67°. Es un macrociclo con dos ciclohexanos adosados y dos ligandos $-\text{N}-\text{R}$, *refcode* MAXTEK, de fórmula $\text{C}_{22}\text{H}_{28}\text{S}_4\text{N}_2\text{Ni}^{2+} 2 \text{ClO}_4^-$. La distancia Ni-plano de azufre es 0.033 Å.

En la tabla siguiente se recogen las distancias de estos complejos:

<i>Refcode</i>	d_1	d_2	d_3	d_4	d_5	d_6	d_7	d_8	d_9	d_{10}
----------------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	----------

TTCdni	3.085	3.071	3.085	3.071	4.351	4.356	2.175	2.178	2.175	2.178
SUGWAS	3.281	3.085	3.005	3.100	4.399	4.415	2.206	2.209	2.198	2.212
SUGVEV	3.052	3.075	3.044	3.090	4.330	4.338	2.130	2.154	2.200	2.185
MAXSIN	3.206	3.077	3.012	3.083	4.371	4.379	2.179	2.182	2.195	2.200
MAXSUZ	3.098	3.084	3.098	3.084	4.366	4.376	2.183	2.188	2.183	2.188
MAXSOT	3.079	3.090	3.079	3.090	4.358	4.365	2.179	2.183	2.179	2.183
MAXTAG	3.077	3.109	3.085	3.135	4.363	4.374	2.194	2.185	2.186	2.191
Valor promedio	3.125	3.084	3.058	3.094	4.363	4.372	2.178	2.183	2.188	2.191
PITVIX	3.411	3.289	3.403	3.275	3.214	4.756	2.369	2.380	2.376	2.376
MAXTEK	3.360	3.275	3.253	3.267	4.650	4.652	2.317	2.333	2.334	2.320

Los 7 complejos tetracoordinados tienen distancias muy similares y menores que las de los 2 complejos hexacoordinados. En estos, la distancia d_5 del complejo de *refcode* PITVIX, ángulo de mordedura próximo a 90° es mucho menor que la del compuesto MAXTEK, ángulo de mordedura próximo a 180° .

Esta situación ya se ha dado en los compuestos de rutenio donde los complejos bidentados y los monodentados con ángulo de mordedura próximo a 90° tienen una distancia d_5 mucho menor que los monodentados con ángulo de mordedura próximo a 180° .

En las distancias níquel-plano de azufre también se repite la misma situación: alta (0.886 Å) en el primer compuesto y baja, próxima a cero (0.033 Å) en el segundo.

De las 9 estructuras presentan planaridad **conformación tipo 1**, 5 compuestos, y **tipos 2 y 18**, un compuesto cada una.

Complejos de rodio

Solo hay 2 complejos, uno tetra- y otro hexadentado.

Ambos complejos presentan el macrociclo sin sustituyentes siendo el ligando –Cl el que se une a rodio con un ángulo Cl-Rh-Cl de 92.01° en el compuesto hexacoordinado.

El primero, de *refcode* DAHHEZ, tiene de fórmula $C_{10}H_{20}S_4Rh^+ Cl^- 0.5 C_2H_3N$. La distancia Rh-plano de azufre es 0.132 Å.

El complejo hexacoordinado, KAVXIO, de fórmula $C_{10}H_{20}S_4Cl_2Rh^+ PF_6^-$ presenta simetría C_2 y su distancia Rh-plano de azufre es 0.778 Å.

Las distancias de estos dos compuestos se recogen en la tabla siguiente:

<i>Refcode</i>	d_1	d_2	d_3	d_4	d_5	d_6	d_7	d_8	d_9	d_{10}
DAHHEZ tetra-	3.359	3.164	3.152	3.155	4.535	4.536	2.264	2.262	2.283	2.284
KAVXIO hexa-	3.475	3.188	3.475	3.188	3.070	4.647	2.287	2.327	2.287	2.327

Algunas distancias d_1 - d_6 son diferentes y las d_7 - d_{10} son mayores en el compuesto hexacoordinado. Se repite la situación anterior: complejo hexacoordinado con ángulo de mordedura próximo a 90° presenta la d_5 mucho más baja y distancia rodio-plano de azufre alta: 0.778 Å.

Respecto a la planaridad una es **conformación tipo 6** y la otra **tipo 18**.

Complejos de mercurio

Solo hay 2 complejos, uno penta- y otro hexadentado.

Ambos complejos presentan el macrociclo sin sustituyentes siendo $-\text{OH}_2$ el ligando del complejo pentacoordinado y un ligando $-\text{OR}$ bidentado con un ángulo de mordedura 76.85.

El primero, de *refcode* ATCTHG, tiene de fórmula $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{S}_4 \text{OHg}^{+2} 2 \text{ClO}_4^-$. El valor del parámetro σ es 0.084 y la distancia Hg-plano de azufre es 0.530 Å.

El complejo hexacoordinado, CUYNAL, de fórmula $\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{S}_4\text{N}_6\text{O}_{14}\text{Hg} 0.5\text{CH}_3\text{NO}_2$ tiene una distancia Hg-plano de azufre de 0.930 Å.

Las distancias de estos dos compuestos se recogen en la tabla siguiente:

<i>Refcode</i>	d_1	d_2	d_3	d_4	d_5	d_6	d_7	d_8	d_9	d_{10}
ATCTHG penta-	3.658	3.120	3.824	3.774	5.067	5.083	2.711	2.582	2.508	2.602
CUYNAL hexa-	3.912	3.461	3.786	3.548	4.554	4.915	2.629	2.458	3.050	2.519

Las distancias son distintas en ambos complejos. En ambos casos son mayores que las de los compuestos anteriores.

En el complejo hexacoordinado las distancias d_5 y d_6 son algo diferentes y la distancia mercurio-plano de azufre es alta: 0.930 Å.

En lo referente a la planaridad estas estructuras no se parecen a ninguna de las **conformación tipo** encontradas hasta ahora.

Complejos de los metales restantes

Los complejos de metales que quedan por estudiar son 8 distribuidos así:

- * 1 de cromo
- * 1 de tecnecio
- * 1 de cobalto
- * 1 de iridio
- * 1 de platino
- * 1 de plata
- * 1 de aluminio
- * 1 de indio.

En la tabla siguiente se recogen las características más importantes de cada uno de ellos:

Refcode/metal	Fórmula	Coord.	Ángulo de mordedura	Distancia Metal-plano S	Grupo espacial
YIKVUJ cromo*	$C_{10}H_{20}S_4Cl_2Cr^+ PF_6^-$	hexa-	Cl-Cr-Cl 97.38°	0.929	C2/c (15)
LEKYOP tecnecio	$C_{10}H_{20}S_4NCITc^+ NTcCl_4^-$	hexa-	N-Tc-Cl 176.42°	0.236	P21/n (14)
SODTUA cobalto*	$C_{16}H_{30}S_6Co^{2+} 2 CF_3O_3S^-$	hexa-	S-Co-S 89.40°	0.804	C2/c (15)
KACDUN iridio	$C_{16}H_{30}S_4Cl_2Ir^+ C_{24}H_{20}B^-$	hexa-	Cl-Ir-Cl 176.14°	0.750	P21 (4)
SONNOY platino	$C_{10}H_{20}S_4Pt^{2+} 2 ClO_4^-$	tetra-	---	0.008	P21/n (14)
HUDBIT plata	$C_{22}H_{20}S_4AuCl_{10}Ag$	penta-	$\sigma = 0.019$	0.717	P21/n (14)
ZITWEG aluminio	$C_{10}H_{20}S_4Cl_2Al^+ NCl_4^-$	hexa-	Cl-Al-Cl 98.72°	1.037	P21/n (14)
YOSHAQ indio	$C_{10}H_{20}S_4Cl_2In^+ InCl_4^-$	hexa-	Cl-In-Cl 98.19°	1.187	P-1 (2)

* Tiene simetría C_2

A efectos observar los datos de distancias en estos complejos vamos a reordenarlos en función de la coordinación que presentan y así aparecerán en la tabla siguiente:

- uno tetracoordinado (platino), SONNOY
- uno pentacoordinado (plata), HUDBIT
- cuatro hexacoordinados con ángulo de mordedura próximo a 90° (cromo, cobalto, aluminio e indio), *refcodes* YIKVUJ, SODTUA, ZITWEG y YOSHAQ)

- dos hexacoordinados con ángulo de mordedura próximo a 180° (tecnecio e iridio), *refcodes* LEKYOP y KACDUN.

Las distancias en estos complejos de diversos metales son:

<i>Refcode</i>	d_1	d_2	d_3	d_4	d_5	d_6	d_7	d_8	d_9	d_{10}
SONNOY te- tra- Pt	3.403	3.165	3.204	3.164	4.569	4.577	2.271	2.285	2.301	2.295
HUDBIT penta- Ag	3.991	3.484	3.630	3.488	5.119	5.202	2.640	2.676	2.675	2.740
YIKVUJ hexa- Cr	3.538	3.218	3.538	3.218	3.109	4.786	2.407	2.393	2.407	2.393
SODTUA hexa- Co	3.330	3.235	3.330	3.235	3.204	4.707	2.2792	2.353	2.279	2.353
ZITWEG hexa- Al	3.455	3.281	3.476	3.282	3.089	4.807	2.472	2.433	2.480	2.383
YOSHAQ hexa- In	3.758	3.354	3.673	3.427	3.640	5.180	2.725	2.610	2.681	2.626
LEKYOP hexa- Tc	3.611	3.260	3.425	3.258	4.792	4.797	2.415	2.408	2.406	2.411
KACDUN hexa- Ir	3.462	3.174	3.478	3.164	3.112	4.620	2.268	2.287	2.277	2.343
Valor promedio hexa-	3.526	3.254	3.487	3.264	3.231	4.816	---	---	---	---

Todas las distancias d_1-d_6 excepto d_5 para el compuesto tetracoordinado siguen el orden de mayor a menor distancia:

penta- > hexa- > tetra-

Las distancias promedio d_7-d_{10} por metales son:

platino: 2.288 Å
 plata: 2.683 Å
 cromo: 2.400 Å
 cobalto: 2.316 Å
 aluminio: 2.442 Å
 indio: 2.661 Å
 tecnecio: 2.410 Å
 iridio: 2.294 Å.

plata > indio > aluminio > tecnecio > cromo > cobalto > iridio > platino

De las 8 estructuras presentan planaridad **conformación tipo 6**, 3 compuestos, **tipo 18**, 2 compuestos y **tipo 25**, uno.

El estudio global de planaridad de estos compuestos, analizada superficialmente hasta ahora, nos da los siguientes resultados para los 76 complejos estudiados:

- 13 complejos con **conformación tipo 1**
- 3 complejos con **conformación tipo 2**
- 10 complejos con **conformación tipo 6**
- 2 complejos con **conformación tipo 7**
- 1 complejo con **conformación tipo 8**
- 21 complejos con **conformación tipo 18**
- 2 complejos con **conformación tipo 25**

Son un total de 52 estructuras.

De los 13 complejos con **conformación tipo 1** 8 son tetracoordinados y 5 hexacoordinados. Las distancias son similares en ambos grupos.

Los valores de las distancias promedio son:

	d_1	d_2	d_3	d_4	d_5	d_6
Conformación tipo 1 azufre	3.193	3.199	3.187	3.198	4.513	4.522

Estas distancias son mayores que las correspondientes a los complejos de oxígeno:

	d_1	d_2	d_3	d_4	d_5	d_6
Conformación tipo 1 oxígeno	2.811	2.596	2.884	2.645	3.789	3.939

Los 3 complejos con **conformación tipo 2** presentan los siguientes valores promedio:

	d_1	d_2	d_3	d_4	d_5	d_6
Conformación tipo 2 azufre	3.206	3.225	3.233	3.218	4.492	4.576

Estos valores son similares a los de la conformación tipo 1 de azufre recién estudiada.

De los 10 complejos con **conformación tipo 6** hay 3 tetracoordinados, todos de cobre, y 7 hexacoordinados de diferentes metales. Como algunas distancias son diferentes, separamos los datos promedio en dos tablas:

coordinación	d_1	d_2	d_3	d_4	d_5	d_6
tetra- (3)	3.758	3.366	3.771	3.364	3.943	4.025
hexa- (7)	3.449	3.195	3.444	3.208	3.104	4.693

Son mayores los valores promedio de las distancias de los complejos tetracoordinados.

En la tabla siguiente se recogen los valores de los complejos de oxígeno para esta misma **conformación tipo 6**:

Complejos de oxígeno	d_1	d_2	d_3	d_4	d_5	d_6
Valores promedio	2.881	2.631	2.866	2.655	3.464	4.274

Los valores de las distancias de los complejos de azufre son, en general, mayores que los de oxígeno para la **conformación tipo 6**.

Hay 2 complejos tetracoordinados de cobre que presentan la **conformación tipo 7**.

Los valores promedio son:

Conformación tipo 7	d_1	d_2	d_3	d_4	d_5	d_6
Valores promedio	3.760	3.353	3.755	3.377	4.004	4.014

Hay un complejo hexacoordinado de rutenio que presenta la **conformación tipo 8**.

Sus distancias son:

Conformación tipo 8	d_1	d_2	d_3	d_4	d_5	d_6
JOZTIB	3.316	3.176	3.316	3.176	4.586	4.596

Hay 21 complejos de azufre que presentan la **conformación tipo 18**. La distribución por el grado de coordinación es:

- 9 tetracoordinados
- 8 pentacoordinados
- 4 hexacoordinados.

Los valores promedio para los tres grupos son:

Conformación tipo 18	d_1	d_2	d_3	d_4	d_5	d_6
Tetra- (9)	3.314	3.172	3.189	3.161	4.530	4.544
Penta- (8)	3.284	3.248	3.302	3.224	4.601	4.618
Hexa- (4)	3.448	3.217	3.366	3.212	4.680	4.686

Los valores son bastante parecidos lo que implica que **no influye suficientemente el grado de coordinación en los complejos de azufre con la conformación tipo 18.**

A efectos de comparación, los valores promedio para esta **conformación tipo 18** son:

Complejos de azufre (21)	d_1	d_2	d_3	d_4	d_5	d_6
Conformación tipo 18	3.328	3.210	3.266	3.195	4.586	4.599

El único complejo de oxígeno de **conformación tipo 18** tiene estas distancias:

Complejos de oxígeno (1)	d_1	d_2	d_3	d_4	d_5	d_6
Conformación tipo 18	2.942	2.602	3.074	2.795	3.938	4.127

Todas las distancias son mayores en los complejos de azufre con **conformación tipo 18** respecto al único complejo de oxígeno con la misma **conformación tipo**.

Los 2 complejos de conformación tipo 25 son hexacoordinados muy diferentes entre sí (ángulos de mordedura muy diferentes). Sus distancias son:

Conformación tipo 25	d_1	d_2	d_3	d_4	d_5	d_6
Hexa- 89.40°	3.330	3.235	3.330	3.235	3.204	4.707
Hexa 180°	3.264	3.284	3.264	3.384	4.607	4.652

Los valores son similares excepto la d_5 , que suele ser menor en los complejos con ángulos de mordedura próximos a 90°.

La tabla siguiente recoge los valores promedio para las 3 **conformaciones tipo** con un número significativo de casos:

Conformación azufre	d_1	d_2	d_3	d_4	d_5	d_6
Tipo 1 (13)	3.193	3.199	3.187	3.198	4.513	4.522
Tipo 6 (10)	3.542	3.246	3.542	3.255	---	4.499

Tipo 18 (21)	3.328	3.210	3.266	3.195	4.586	4.599
---------------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------

En algunas distancias, los valores son bastante diferentes.

Para terminar el estudio de planaridad, uno de los objetivos de este TFG, vamos a resumir en una tabla las diferentes **conformaciones tipo** que han aparecido en los 4 grandes grupos que hemos estudiado:

macroci- clo	1	2	3	4	5	6	7	8	11	12	18	21	25	28	To- tal
oxígeno sin comp.	1	11	--	--	--	--	--	--	4	--	--	15	--	7	38
azufre sin comp.	1	2	4	4	19	--	--	--	--	1	--	--	--	--	31
oxígeno comp.	8	--	--	--	--	4	--	--	--	--	1	16	--	--	29
azufre comp.	13	3	--	--	--	10	2	1	--	--	21	--	2	--	52

Se observa claramente que cada grupo estudiado tiene una distribución de planaridad muy diferente.

CAPÍTULO V

V.1.- CONCLUSIONES

El estudio del macrociclo 1,4,8,11-tetraoxaciclotetradecano sin complejar ha llevado a las siguientes conclusiones:

- 1.- El grupo espacial más abundante es el monoclinico P21/n con el 40,3% de las 63 estructuras encontradas.
- 2.- Según las funciones unidas a los macrociclos hay 3 grupos mayoritarios, que son:
 - Con dos bencenos adosados
 - Con dos ciclohexanos adosados
 - Sin sustituyentes y con sustituyentes en C2 y C7
- 3.- En relación a los macrociclos con dos bencenos adosados:
 - Las 16 estructuras con sustituyentes en uno o dos carbonos (C2 o C2 y C7) muestran las mismas características:
 - Distancias d₁-d₆ muy parecidas
 - **Conformación tipo 21** y estructura *boat* muy poco deformada (menos de 5°) en el anillo de 6 miembros y distancias d₁-d₆ muy parecidas.
 - Todos los macrociclos restantes poseen una cadena de éter-corona.
- 4.- En relación a los macrociclos con dos ciclohexanos adosados, resaltar que todas las configuraciones de los anillos son *chair*.

En lo referente a la planaridad

5.- Las **conformaciones tipo** presentes en el estudio, de mayor a menor orden de aparición, son:

tipo 21 > tipo 2 > tipo 28 (nueva) > tipo 11 > tipo 1

6.- Cada **conformación tipo** tiene distancias diferentes a las demás.

El estudio del macrociclo 1,4,8,11-tetratiacicotetradecano sin complejar ha llevado a las siguientes conclusiones:

- 7.- Los grupos espaciales más abundantes son el monoclinico P21/c con 18 macrociclos y el triclinico P-1 (2) con 11 macrociclos siendo la suma de ambos casi las dos terceras partes de las estructuras.
- 8.- La distribución de grupos espaciales en las estructuras de azufre sin complejar es bastante similar a la que siguen las estructuras de oxígeno sin complejar.

En lo referente a la planaridad:

- 9.- El 42,2 % de la totalidad de los macrociclos presentan la **conformación tipo 5**.
- 10.- Las conformaciones encontradas para los anillos de ángulo impropio (**Anillo 1** y **Anillo 2** explicados en el capítulo IV) de los macrociclos con **conformación tipo 5** no influyen en el tamaño de estos, pues tiene valores similares.

El estudio del macrociclo 1,4,8,11-tetraoxaciclotetradecano complejoado ha llevado a las siguientes conclusiones:

En complejos de litio pentadentados:

11.- Las distancias d_1-d_6 son similares en los complejos con ligando oxigenado y en los complejos con ligando nitrogenado.

12.- Las 4 distancias O-Li son mayores en los complejos con el ligando oxigenado.

13.- La distancia Li-N es mayor que la distancia Li-O.

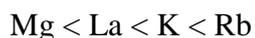
14.- La estructura con plano de simetría tiene un valor de sigma igual a cero.

En complejos de sodio:

15.- Las distancias Na-plano átomos de oxígeno son similares, pero bastante más elevadas que las distancias Li-plano átomos de oxígeno.

En los complejos de los metales restantes:

16.- Todas las distancias medidas en estos complejos, en orden de menor a mayor, son:



En lo referente a la planaridad:

17.- Todos los complejos con **conformación tipo 1** son pentacoordinados de litio, mientras que todos los complejos con **conformación tipo 21** tienen anillos bencénicos adosados.

El estudio del macrociclo 1,4,8,11-tetratiacicotetradecano complejoado ha llevado a las siguientes conclusiones:

18.- Los metales complejados con los macrociclos de azufre son distintos de los complejados con macrociclos de oxígeno.

En complejos de cobre:

19.- Para distancias d_1-d_4 el orden es:

tetra- > penta- > hexa-

20.- Para distancias d_7-d_{10} el orden es:

penta- > hexa- > tetra-

21.- Para distancias medias metal-plano de azufre el orden es:

penta- (0.205 Å) > tetra- (0.027 Å) > hexa- (0.018 Å)

Complejos de rutenio:

22.- La distancias d_7-d_{10} para los compuestos hexacoordinados son muy similares.

Complejos de níquel:

23.- La distancia d_5 del complejo hexacoordinado con ángulo de mordedura próximo a 90° es mucho menor que la misma distancia del complejo hexacoordinado con ángulo de mordedura próximo a 180°.

En lo referente a la planaridad:

24.- Para la **conformación tipo 1**: las distancias d_1-d_6 son mayores en los complejos de azufre que en los de oxígeno.

25.- Para la **conformación tipo 18**: no influye de forma notable el grado de coordinación en los complejos de azufre.