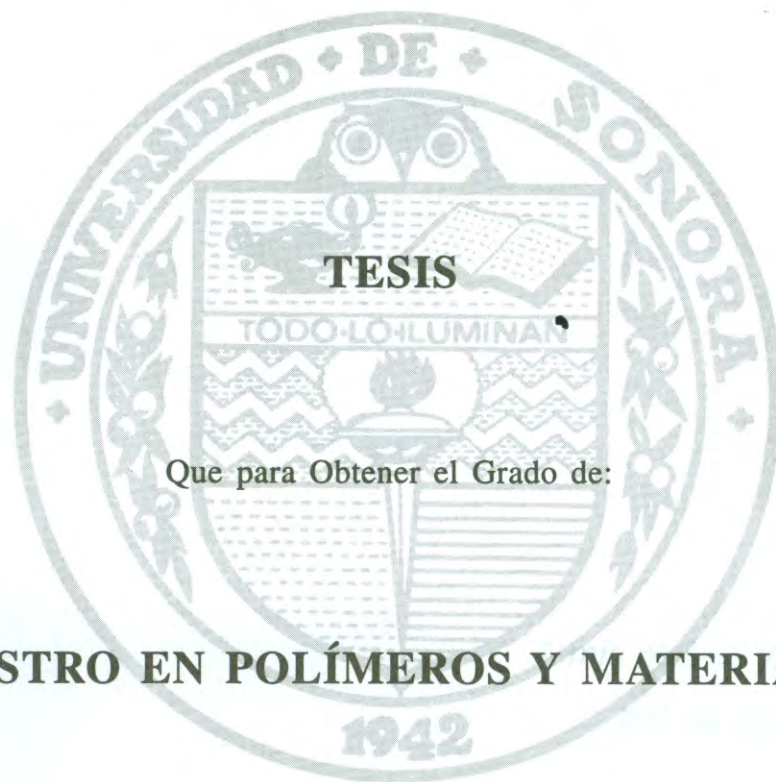


UNIVERSIDAD DE SONORA

DIVISIÓN DE INGENIERÍA

DEPARTAMENTO DE INVESTIGACIÓN EN POLÍMEROS Y MATERIALES

Efecto de la Rigidez Estructural Sobre las Propiedades de Complejación de Ligandos Macrocíclicos Tipo Ciclofano



TESIS

Que para Obtener el Grado de:

MAESTRO EN POLÍMEROS Y MATERIALES

Presenta:

Rocio Sugich Miranda

Universidad de Sonora

Repositorio Institucional UNISON



"El saber de mis hijos
hará mi grandeza"



Excepto si se señala otra cosa, la licencia del ítem se describe como openAccess

ÍNDICE



	Página
INDICE.....	i
LISTA DE FIGURAS.....	iv
LISTA DE TABLAS.....	x
RESUMEN.....	xi
INTRODUCCIÓN.....	1
ANTECEDENTES.....	3
Ligandos macrocíclicos y sus complejos.....	3
Efecto Macrocíclico.....	5
Efecto quelato.....	10
Geometría del anillo quelato y tamaño ideal del ion metá- lico.....	11
Selectividad de ligandos macrocíclicos hacia iones metálicos... Macrocíclicos tipo ciclofano.....	13 18
Complejos metálicos del bloque <i>d</i>	20
Estructura y simetría.....	22
Número de coordinación 4.....	22
Número de coordinación 6.....	23
Teorías sobre la coordinación metálica.....	24
Teoría del campo cristalino (TCC).....	25
Complejos hexacoordinados.....	25
Parámetro de desdoblamiento de campo ligando (Δ_o).....	27
Energía de estabilización de campo ligando.....	27
Correlaciones termoquímicas.....	31
Complejos tetracoordinados.....	32
Complejos con geometría tetraédrica.....	32
Complejos con geometría plano cuadrada.....	33



	Página
Teoría de campo ligando (TCL).....	35
Enlace σ	35
Enlace π	38
Serie de Irving-Williams.....	41
Espectros electrónicos de los complejos metálicos.....	43
Transiciones $d-d$	44
Microestados de la configuración.....	45
Términos espectroscópicos de un ion libre.....	46
Términos moleculares.....	48
Efecto de Jahn-Teller.....	50
Bandas de transferencia de carga.....	55
Reglas de selección e intensidades.....	57
Regla de selección de Laporte.....	58
Regla de selección de espín.....	58
PARTE EXPERIMENTAL.....	60
Diseño experimental.....	60
Materiales.....	63
Métodos.....	63
Espectroscopia UV-Visible.....	63
Efecto de la concentración de iones Cu^{2+}	63
Efecto del pH.....	64
Resultados y discusión.....	65
Ciclofanos 1 y 2.....	65
Complejos metálicos de los ciclofanos 1 y 2.....	71
Efecto de la concentración de iones Cu^{2+}	71
Transiciones $\pi-\pi^*$	71
Transiciones de transferencia de carga.....	72
Transiciones $d-d$	76

	Página
Efecto del pH.....	78
Transiciones de transferencia de carga.....	78
Transiciones $\pi-\pi^*$	80
Transiciones $d-d$	82
Ciclofano 3.....	83
Complejos Metálicos de ciclofano3.....	84
Ciclofano 4.....	86
Complejos metálicos de ciclofano 4.....	86
Transiciones $\pi-\pi^*$	86
Bandas de transferencia de carga.....	86
Transiciones $d-d$	87
CONCLUSIONES.....	90
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	92

LISTA DE FIGURAS

Figura	Página
1 Estructuras representativas de algunos ligandos macrocíclicos.....	4
2 Estructura de algunos compuestos poliaza de cadena cerrada y abierta.	6
3 Conformación de los ligandos macrocíclicos y de cadena abierta en el estado libre.....	9
4 Ligandos utilizados para observar el rol de la preorganización en el efecto macrocíclico.....	9
5 Efecto quelato. Comparación de estabilidades de complejos.....	10
6 Relación entre la conformación de silla del ciclohexano y los requerimientos geométricos de un ion metálico para formar un anillo quelato de tensión mínima. (A) Conformación de silla del ciclohexano. (B) requerimientos para un mínimo de tensión del anillo quelato de seis miembros de 1,3-propanodiamina. (C) requerimientos para el anillo quelato de cinco miembros de etilendiamina.....	12
7 Cambios en la estabilidad del complejo ($\Delta \log K$) con respecto a 12-ane- N_4 , conforme aumenta el anillo macrocíclico en la serie de ligandos de 12-ane N_4 hasta 16-ane N_4 para una variedad de iones metálicos. $\Delta \log K$ es la diferencia de $\log K_1$ del complejo del macrocíclico en particular menos $\log K_1$ del complejo de 12-ane N_4 . El tamaño de los iones metálicos se indican con círculos de tamaño proporcional al radio ionico.....	14
8 Conformaciones importantes de complejos de macrocíclicos tetraaza. Como ejemplo se dibujan los confórmeros de 14-ane N_4 (a) <i>trans</i> -III (++--), (b) <i>trans</i> -I (++++) y (c) <i>cis</i> -V (+--). Los nombres de los confórmeros son los que Bosnich y colaboradores le asignaron en sus trabajos ⁽¹⁾ . Los signos + y - indican cual de los átomos de hidrógeno N-H está por encima del plano del macrocíclico.....	15

LISTA DE FIGURAS (Cont.)

Figura		Página
9	Variación en la tensión total como función de la energía minimizada de la longitud de enlace M-N inicial (línea sólida) y final (línea punteada) calculada para los conformeros <i>trans</i> -I (++++) y <i>trans</i> -III (++--) de complejos de 12-aneN ₄	16
10	Variación en la tensión total como función de la energía minimizada de la longitud de enlace M-N inicial (línea sólida) y final (línea punteada) calculada para los conformeros <i>trans</i> -I (++++) y <i>trans</i> -III (++--) de complejos de 14-aneN ₄ . Las flechas indican la longitud de enlace libre de tensión de Cu(II) (adoptando la conformación <i>trans</i> -III) y Hg(II) (adoptando la conformación <i>trans</i> -I).....	16
11	Cambio en la estabilidad del complejo, $\Delta \log K$ producido por el incremento del tamaño del anillo quelato: de cuatro anillos de cinco miembros en complejos de 12-aneN ₄ a tres anillos de cinco y uno de seis miembros en complejos de 13-aneN ₄ graficados en función del radio iónico del metal.....	17
12	Estructuras representativas de ciclofanos.....	18
13	Estructura de macrocíclicos de tipo ciclofano.....	19
14	(a) Estructura del complejo Metal-etilendiamina. (b) Estructura simplificada del mismo compuesto.....	21
15	Ion etilendiaminotetraacetato (EDTA).....	21
16	Isómeros geométricos del complejo [PtCl ₂ (NH ₃) ₂].....	23
17	Distorsiones de un octaedro regular: (a) y (b) tetragonal (simetría D_{4h}); (C) rómbica (D_{2h}) y (d) trigonal (D_{3d}). La última puede transformarse a prisma trigonal por rotación de 60° de las caras que contienen las flechas.....	24

LISTA DE FIGURAS (Cont.)

Figura		Página
18	Orientación de los cinco orbitales d con respecto a los ligandos de un complejo octaédrico: (a) los dos orbitales e_g degenerados entre sí; (b) los tres orbitales t_{2g} degenerados entre sí.....	26
19	Energías relativas de orbitales d en campo octaédrico.....	27
20	Diagrama de niveles de energía de orbitales usado en la teoría de campo cristalino.....	28
21	Configuraciones de un complejo d^4 (a) de campo fuerte, de bajo espín t_{2g}^4 (b) de campo débil, de alto espín $t_{2g}^3 e_g^1$	30
22	Entalpías de hidratación de iones M^{2+} de la primera fila del bloque d . Los círculos blancos muestran la tendencia de los valores de ΔH_H cuando la EECL se restó de los valores observados.....	31
23	Efecto de un campo tetraédrico sobre un grupo de orbitales d dividido en dos grupos; el par de orbitales e (que apuntan menos directamente a los ligandos) tienen menor energía que los tres orbitales t_2	32
24	Efecto de la distorsión tetragonal (compresión sobre los ejes x y y y extensión sobre el eje z) sobre la energía de los orbitales d . La configuración corresponde a un complejo d^9	34
25	Parámetros de desdoblamiento de orbitales para un complejo cuadrado plano.....	34
26	Combinaciones de simetría de ligandos con orbitales σ (representados con esferas) en un complejo octaédrico.....	36
27	Niveles de energía de orbitales moleculares de un complejo octaédrico típico. Los orbitales frontera, se indican en el recuadro gris.....	37
28	Traspamiento π que puede ocurrir entre un orbital p de un ligando, perpendicular al eje M-L y un orbital metálico d_x	38

LISTA DE FIGURAS (Cont.)

Figura	Página	
29	Efecto de un enlace π sobre el parámetro de desdoblamiento de campo ligando. (a) ligandos que actúan como donadores π decrecen el valor de Δ_o . (b) ligandos que actúan como aceptores π incrementan el valor de Δ_o	39
30	Variación en los valores de $\log K_1$ para un rango de iones metálicos de transición divalentes.....	42
31	Correlación del radio iónico y EECL con los valores de $\log K_1$ para los complejos de iones metálicos de transición divalentes con 1,2-diaminoetano.....	42
32	Espectro del complejo d^3 $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$	43
33	Patrones de simetría del desdoblamiento de términos del estado basal en simetría octaédrica.....	49
34	Diagrama de Tanabe-Sugano para una configuración d^2	50
35	Espectros UV-Visible de los complejos $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ (d^1) y $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ (d^9).....	51
36	Efecto de la distorsión de Jahn-Teller sobre los orbitales d de complejos octaédricos.....	52
37	Desdoblamiento de los términos de un ion en ambiente octaédrico por la distorsión de Jahn-Teller para una configuración d^9	54
38	Espectro de absorción del complejo $[\text{CrCl}(\text{NH}_3)_5]^{2+}$. El pico correspondiente a la transición ${}^2E \leftarrow {}^4A$ no es visible en esta figura.....	56
39	Resumen de las transiciones de transferencia de carga en un complejo octaédrico.....	57
40	Estructuras de los cuatro ciclofanos utilizados en este trabajo (1-4) y de los ciclofanos que se tomaron como referencia.....	61
41	Espectro electrónico de Ciclofano 1 a diferentes valores de pH.....	66

LISTA DE FIGURAS (Cont.)

Figura		Página
42	Espectro electrónico de Ciclofano 2 a diferentes valores de pH.....	66
43	Desplazamientos químicos (δ) en RMN ^1H con respecto al pD observados para el ciclofano de referencia (o) y ciclofano 1 (x).....	67
44	Desplazamiento químico (δ) en RMN ^1H con respecto al pD observados para el Ciclofano 2	68
45	Espectro de RMN ^1H para el Ciclofano 2 a diferentes valores de pD. Concentración 5mM; referencia: DSS.....	70
46	Región ultravioleta del espectro del Ciclofano 1 a diferentes relaciones de concentración $[\text{Cu}^{2+}]/[\text{Ciclofano}]$ a pH=12.....	72
47	Espectros de absorción de la región ultravioleta de diversos [m.n]para-ciclofanos en etanol al 95%. El espectro inferior corresponde al modelo de referencia de cadena abierta.....	73
48	Espectros electrónicos de los complejos de cobre(II) de los Ciclofanos 1 y 2 a diferentes concentraciones de metal a pH \approx 12.5.....	74
49	Equilibrio entre las especies no coordinada, mononuclear y binuclear.....	76
50	Región visible del espectro electrónico de los complejos de cobre(II) del Ciclofano 2 a diferentes relaciones de concentración a pH=12.6.....	77
51	Región visible del espectro electrónico de los complejos de cobre(II) del Ciclofano 1 a diferentes relaciones de concentración a pH=12.7.....	78
52	Espectros electrónicos de los complejos de cobre(II) del Ciclofano 1 a diferentes valores de pH.....	79
53	Espectros electrónicos de los complejos de cobre(II) del Ciclofano 2 a diferentes valores de pH.....	79
54	Geometrías adoptadas por los ciclofanos de este trabajo: (a) octaédrica en soluciones ácidas y (b) cuadrado plano en soluciones alcalinas.....	80

LISTA DE FIGURAS (Cont.)

Figura	Página
55	Región ultravioleta de los espectros electrónicos de los complejos de cobre(II) del Ciclofano 1 en relación $[Cu^{2+}]/[Ciclofano]=2$ a diferentes valores de pH..... 81
56	Región visible de los espectros electrónicos de los complejos de cobre(II) del Ciclofano 1 en relación $[Cu^{2+}]/[Ciclofano]=2$ a diferentes valores de pH..... 82
57	Región visible de los espectros electrónicos de los complejos de cobre(II) del Ciclofano 2 en relación $[Cu^{2+}]/[Ciclofano]=2$ a diferentes valores de pH..... 83
58	Región ultravioleta (arriba) y región visible (abajo) del espectro electrónico de los complejos de cobre(II) del Ciclofano 3 a diferentes relaciones de concentración $[Cu^{2+}]/[Ciclofano \text{ 3}]$ a pH=12.0..... 84
59	Región ultravioleta de los complejos de cobre(II) del Ciclofano 3 en relación de concentración $[Cu^{2+}] / [Ciclofano \text{ 3}] = 2$ a diferentes valores de pH..... 85
60	Región visible de los complejos de cobre(II) del Ciclofano 3 en relación de concentración $[Cu^{2+}]/[Ciclofano \text{ 3}]=2$ a diferentes valores de pH..... 85
61	Espectro electrónico del Ciclofano 4 a diferentes valores de pH..... 86
62	Región ultravioleta de los espectros electrónicos de los complejos de cobre(II) del Ciclofano 4 a diferentes relaciones de concentración a pH=10.6..... 87
63	Bandas de transferencia de carga de los complejos de cobre(II) del Ciclofano 4 a diferentes relaciones de concentración a pH=10.6..... 88
64	Bandas de transición <i>d-d</i> de los complejos de cobre(II) del Ciclofano 4 a diferentes relaciones de concentración a pH=10.6..... 88

LISTA DE TABLAS

Tabla		Página
1	Contribuciones termodinámicas al efecto macrocíclico en complejos de tetraazamacrociclos.....	7
2	Energías de estabilización de campo ligando.....	30
3	Valores permitidos de m y m_s para la configuración p^2	48
4	Intensidades de bandas espectroscópicas en complejos $3d$	59

RESUMEN

En el presente trabajo se estudiaron cuatro ligandos macrocíclicos tipo ciclofano (**1-4**) y sus complejos de cobre(II) mediante espectroscopia ultravioleta-visible. Los ligandos se constituyen por dos unidades EDTA y dos unidades aromáticas las cuales proporcionan a la cavidad macrocíclica distintos grados de rigidez.

Las unidades aromáticas de los ciclofanos son: 2,5-dimetil-*p*-fenileno (Ciclofano **1**), tetrametil-*p*-fenileno (Ciclofano **2**), 4,4'-(hexafluoroisopropilideno)dianilina (Ciclofano **3**) y 2,7-diaminofluoreno (Ciclofano **4**).

En los complejos de cobre de los Ciclofanos **1** y **2** la geometría de coordinación depende del pH de la solución: A pH menor de 6.0 presentan geometría octaédrica, siendo los átomos donadores los nitrógenos amino, los átomos de oxígeno del carbonilo de amida y los oxígenos de carbonilo de los grupos carboxilato. En soluciones alcalinas (pH >7.0), los iones Cu^{2+} son coordinados por los nitrógenos amida desprotonados y dos nitrógenos amino, formando un complejo de geometría plano cuadrado. Este tipo de coordinación es confirmado por el comportamiento de las bandas *d-d* y de transferencia de carga en los espectros electrónicos de los complejos: cuando los átomos de oxígeno de los grupos amida son reemplazados en la coordinación por los nitrógenos amida, la banda *d-d* presenta un desplazamiento hacia menores longitudes de onda, con un incremento en la absorptividad molar; simultáneamente la banda de transferencia de carga aumenta su intensidad.

Otra característica interesante en los espectro electrónicos de los quelatos es la formación de bandas $\pi-\pi^*$ anormales, las cuales se asemejan bastante a las presentadas por [n.m]paraciclofanos pequeños. Estas anomalías son atribuidas a la combinación de los efectos de la transferencia de carga metal-ligando y de la proximidad de los sistemas π como resultado de la contracción de la cavidad de los ciclofanos durante la complejación con el metal.

Los espectros electrónicos de los complejos mononuclear y binuclear del Ciclofano **2** difieren entre si presentando bandas de transferencia de carga a 350 nm y 450 nm respectivamente. Este comportamiento se atribuye a la interacción estérica entre los grupos amida y el tetrametilfenileno, la cual ocasiona un severo cambio conformacional del anillo macrocíclico al ocuparse el segundo sitio de coordinación.

El Ciclofano **3** presenta un comportamiento muy similar a sus ligandos de referencia, no apreciándose ningún efecto debido a la introducción del grupo $-C(CF_3)_2-$ entre los grupos fenilo del ciclofano.

El Ciclofano **4** también exhibe propiedades químicas y espectrales similares a la serie de ligandos estudiados, excepto que no se observa distorsión de las bandas $\pi-\pi^*$ durante la complejación metálica en medio alcalino. Esto se atribuye al arreglo diferente de las unidades aromáticas en el complejo.

INTRODUCCION

La química de coordinación es una rama de la química de gran importancia en una amplia variedad de áreas, tales como biología, biomedicina, química ambiental, metalurgia, química de alimentos y muchos procesos industriales⁽¹⁾. Por ejemplo, en los sistemas bioquímicos los compuestos de coordinación son esenciales en los procesos de almacenamiento y transporte de oxígeno, y de transferencia de electrones, así como en catálisis y en la fotosíntesis⁽²⁾.

Las propiedades de cada compuesto de coordinación dependen en buena medida de las características químicas y estructurales de la molécula de ligando con la cual un ion metálico en particular forme el complejo. Entre la diversidad de compuestos utilizados como ligandos para iones metálicos sobresalen los macrociclos, los cuales constituyen un amplio espectro de compuestos que comprenden sustancias tanto naturales como sintéticas. El particular interés en los compuestos macrocíclicos se basa en que generalmente son ligandos más eficientes que los ligandos de cadena abierta, fenómeno que se conoce como efecto macrocíclico. De hecho, este tipo de estructuras son las que utiliza la naturaleza para formar los complejos que llevan a cabo varios procesos biológicos esenciales, tal como el transporte de oxígeno por medio de la hemoglobina.

Los ligandos macrocíclicos que más se han utilizado en la complejación de iones metálicos son los éteres corona y los ligandos poliaza. Los primeros contienen grupos éter en su cavidad macrocíclica y funcionan principalmente como ligandos de metales alcalinos, mientras que los segundos se caracterizan por contener átomos de nitrógeno en el anillo, mismos que poseen alta afinidad por iones metálicos de transición.

Los ciclofanos son compuestos que se definen como cualquier compuesto macrocíclico que posee grupos aromáticos en el anillo; en principio estos grupos aromáticos actúan como unidades estructurales que proporcionan rigidez a la cavidad

del macrociclo; además, en el caso de complejos receptor-huesped, pueden proporcionar estabilidad adicional a través de interacciones π - π^* y el efecto hidrofóbico. Si a las moléculas de ciclofanos se les introducen átomos de nitrógeno, se obtiene lo que se conoce como poliazaciclofanos, los cuales se caracterizan por ser estructuras rígidas, capaces de formar complejos estables con iones metálicos de transición.

La cualidad mas importante que poseen los ligandos macrocíclicos para formar complejos de alta estabilidad es su alto grado de preorganización, lo cual significa que la conformación del ligando en su forma libre es muy similar a la conformación del ligando en el complejo. Este concepto ha conducido a numerosos intentos por aumentar la preorganización de los ligandos, entre los que destaca el aumento de la rigidez de ligandos macrocíclicos. En general, a mayor rigidez mayor preorganización y, en consecuencia, mayor estabilidad de los complejos formados.

En virtud de lo anterior, el presente trabajo tiene como objetivo estudiar las propiedades estructurales y espectroscópicas de los complejos de cobre(II) de una serie de ligandos macrocíclicos tipo ciclofano, los cuales difieren en el grado de rigidez de la cavidad macrocíclica.

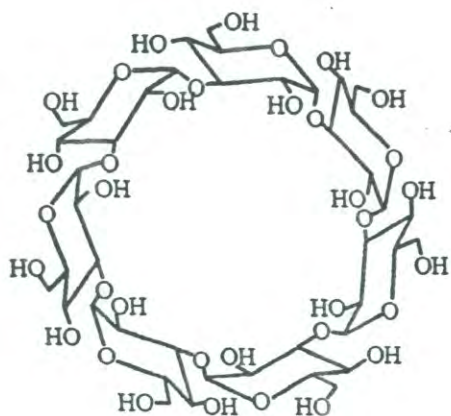
ANTECEDENTES

Ligandos Macrocíclicos y sus Complejos.

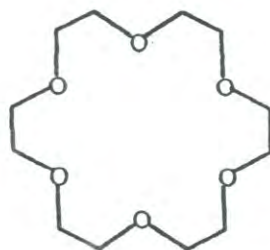
Los compuestos macrocíclicos son estructuras cíclicas que contienen nueve o más átomos en el anillo incluyendo al menos tres heteroátomos y generalmente poseen cavidades estables y bien definidas⁽³⁻⁵⁾

Los complejos con ligandos macrocíclicos se distinguen por un ordenamiento espacial específico de sitios de unión, los cuales controlan su ambiente de coordinación y estereoquímica. Esto hace que tengan una buena estabilidad y selectividad, aun cuando en muchos casos los grupos donadores de los macrociclos implicados coordinen débilmente cuando se encuentran de manera individual. Además, se pueden presentar cambios significativos en las propiedades de la especie enlazada como consecuencia de la complejación. Esta combinación de alta especificidad e inusuales propiedades químicas ha conducido a una amplia gama de aplicaciones en los sistemas químicos y biológicos⁽⁶⁾. En la actualidad se han sintetizado o aislado de fuentes naturales una amplia variedad de compuestos macrocíclicos capaces de complejar cationes, aniones y especies neutras tales como aminoácidos, bases nitrogenadas y carbohidratos^(3-5, 7-15). El interés generado por estos compuestos y sus complejos es tal, que el estudio de sus propiedades químicas y biológicas constituye uno de los principales aspectos del *Reconocimiento Molecular*.

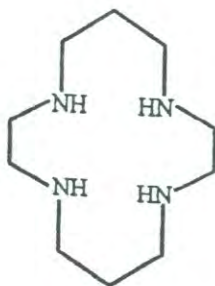
Existe una amplia variedad de compuestos macrocíclicos tanto sintéticos como naturales. Este tipo de compuestos participan directamente en muchos de los procesos que se llevan a cabo en el organismo tales como la catálisis enzimática, las reacciones antígeno-anticuerpo y la actividad hormonal, entre otros. Algunos ejemplos importantes de compuestos macrocíclicos son las ciclodextrinas, éteres corona, macrociclos poliaza y ciclofanos, de los cuales, los últimos tres se encuentran entre los macrociclos sintéticos. En la Figura 1 pueden verse estructuras de macrociclos representativos.



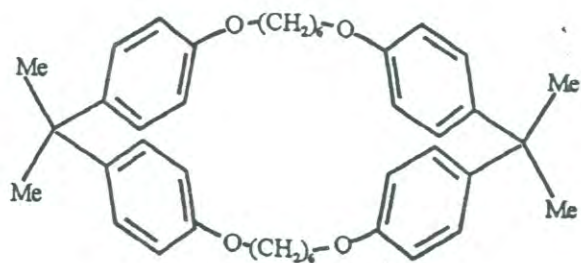
β -ciclodextrina



Éter Corona: 18-Corona-6(18C6)



Poliaza: Ciclam



Ciclofano

Figura 1. Estructuras representativas de algunos ligandos macrocíclicos.

Los ligandos macrocíclicos tradicionalmente se han dividido en dos clases, aquellos con oxígenos donadores, tales como éteres corona y criptandos, descubiertos por Pedersen y Lehn, y macrociclos con nitrógenos donadores, estudiados por Curtis y Busch entre otros⁽¹⁾. Los macrociclos que tienen átomos de azufre como donadores presentan propiedades de coordinación muy similares a las de aquellos con nitrógenos, por lo que generalmente son agrupados con ellos. Los macrociclos que tienen átomos de oxígeno como donadores tienden a complejar bien con iones metálicos alcalinos y alcalinotérreos y con los iones que se ubican después de los metales de transición, tales como Pb(II), Ti(I) o Hg(II). Los macrociclos nitrógeno-donadores complejan bien con iones metálicos de transición, así como los que se encuentran posteriores a estos. Los ligandos con azufre, complejan débilmente a todos los iones metálicos, pero compleja mejor con los metales de transición.

Efecto Macrocíclico.

El principal interés por los ligandos macrocíclicos es la estabilidad adicional mostrada por sus complejos, comparada con aquella que presentan sus análogos de cadena abierta, lo cual corresponde al equilibrio:

El efecto macrocíclico fue observado por primera vez por Cabbiness y



Margerum⁽¹⁶⁾ en complejos de macrocíclicos tetraaza y sus correspondientes complejos con ligandos de cadena abierta. Ellos concluyeron que este efecto surge completamente de una contribución entálpica favorable. Sin embargo se ha observado que el hecho de que el efecto macrocíclico se origine de una contribución entrópica, entálpica o de una mezcla de ambas, depende de la elección del ligando análogo de cadena abierta, ya que la cantidad de tensión estérica presente en los complejos es un aspecto importante a considerar. Por ejemplo, una de las primeras mediciones de la

entalpía de formación de complejos de un macrociclo tetraaza se hizo para Cu(II) con 12-aneN₄ y se comparó con el ligando 2,2,2-tet (ver Figura 2). En este caso se encontró que el efecto macrocíclico fue enteramente entrópico. Sin embargo, se debe tener cuidado al considerar la tensión estérica del complejo resultante. Por ejemplo, cuando

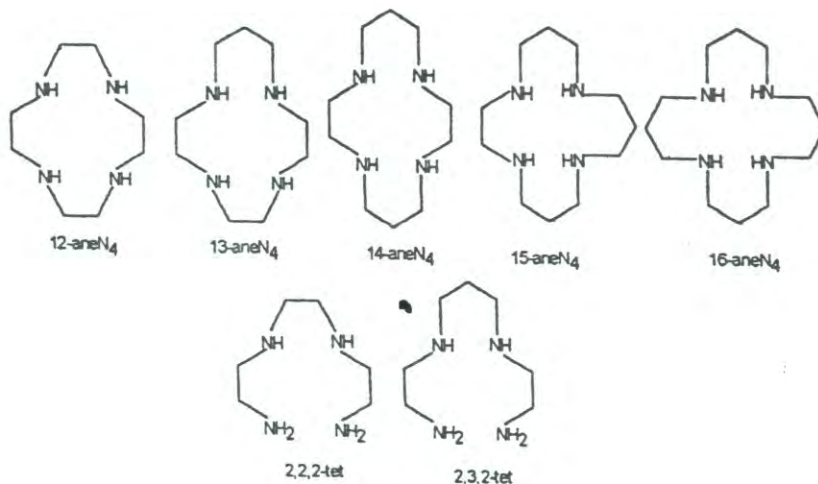


Figura 2. Estructura de algunos compuestos poliaza de cadena cerrada y abierta.

el ion Cu(II) se coordina con un ligando como 12-aneN₄, resulta con gran tensión estérica, y no puede adquirir la geometría de coordinación preferida, plano cuadrado, la cual es posible para el complejo del ligando menos tensionado estéricamente 2,2,2-tet. Dado lo anterior, *no se puede comparar un complejo de baja tensión estérica (2,2,2-tet con Cu(II)) con uno de alta tensión (12-aneN₄ con Cu(II)) como la base del análisis del macrocíclico o cualquier otro efecto, a menos que la tensión se interprete dentro de la definición del efecto macrocíclico.* Dicho de otro modo, se debe intentar encontrar complejos de baja tensión estérica. Para los tetraazamacrociclos la mejor comparación parece ser la de complejos de Cu(II) y Ni(II) con 2,3,2-tet y 14-aneN₄. En la Tabla 1 se muestra como el efecto macrocíclico es enteramente entrópico cuando se comparan

complejos de baja tensión estérica. Para Zn(II), se observa que la contribución al efecto macrocíclico es entrópica, lo cual puede reflejar el hecho de que el 14-aneN₄ no tiene una cavidad de tamaño adecuado para Zn(II), ya que el valor de log K₁ para complejos de Zn(II) de macrociclos mas pequeños como 12-aneN₄ es mas grande.

Tabla 1. Contribuciones termodinámicas al efecto macrocíclico en complejos de tetraazamacrociclos⁽¹⁾

		Ion Metálico		
		Cu(II)	Ni(II)	Zn(II)
log K ₁	14-aneN ₄	26.5	19.4	15.5
	2,3,2-tet	23.2	15.9	12.6
	Δlog K (MAC)	3.3	3.5	2.9
ΔH(kcal/mol)	14-aneN ₄	-32.4	-24.1	-14.8
	2,3,2-tet	-27.7	-18.6	-11.9
	ΔH (MAC)	-4.7	-5.5	-2.9
ΔS(cal/deg.mol)	14-aneN ₄	13	8	21
	2,3,2-tet	13	10	18
	ΔS (MAC)	0	-2	3

Independientemente de si la reacción de complejación es conducida por el factor entálpico o por el entrópico, se ha observado que generalmente el efecto macrocíclico tiende a incrementar la fuerza del enlace ligando-metal.

Existen diversas sugerencias sobre el origen del efecto macrocíclico; los factores que se ha considerado que desempeñan un papel importante son:

- (1) la *preorganización del ligando*, en el sentido de que el ligando libre tiene un número limitado de conformeros, algunos de los cuales tienen estructura similar a la del conformero requerido para complejar al ion metálico.
- (2) desolvatación de los átomos donadores en el espacio confinado de la cavidad del macrociclo.
- (3) efectos de basicidad intrínseca, debido al efecto inductivo de los puentes etileno entre los átomos donadores; y
- (4) la repulsión impuesta entre los electrones de los átomos donadores en la cavidad del macrociclo, la cual se libera con la formación del complejo.

De estos puntos, el más importante para que se de una eficiente complejación es la *preorganización del ligando*^(5,17,18). Esto significa que con el objetivo de minimizar la energía necesaria para el rearrreglo conformacional sufrido durante la complejación, la conformación del ligando en el estado libre debe parecerse lo más posible a la conformación del ligando en el complejo. En general, los macrociclos son ligandos más preorganizados que sus análogos de cadena abierta, y se cree que ésta es la razón principal por la que se presenta el efecto macrocíclico. De hecho, cuando ocurre la complejación, se presume que un ligando multidentado converge sus grupos funcionales ligantes: todos los grupos donadores empiezan a acercarse y cada uno de sus pares de electrones no enlazantes se orientan al punto central. Previo a la complejación (en el estado libre) dicha conformación es poco probable debido a las fuerzas repulsivas de los electrones no enlazantes y a las interacciones electrostáticas. De esta manera, los ligandos de cadena abierta libres tienden a adoptar la forma de zig-zag. En el caso de los macrociclos, éstos se encuentran restringidos para adoptar la conformación zig-zag, por lo que ya se encuentran pre-tensionados en su forma libre como se muestra en la Figura 3.



Figura 3. Conformación de los ligandos macrocíclicos y de cadena abierta en el estado libre.

El rol de la preorganización en el efecto macrocíclico ha sido bien elucidado por numerosos estudios estructurales y teóricos. Por ejemplo, el enlace de 18corona6 con Na^+ , K^+ y Ba^{2+} es de 3 a 4 órdenes de magnitud más fuerte que el de su análogo de cadena abierta⁽⁵⁾, con los mismos metales. Las estructuras del ligando 18corona6 y su análogo de cadena abierta se muestran en la Figura 4.

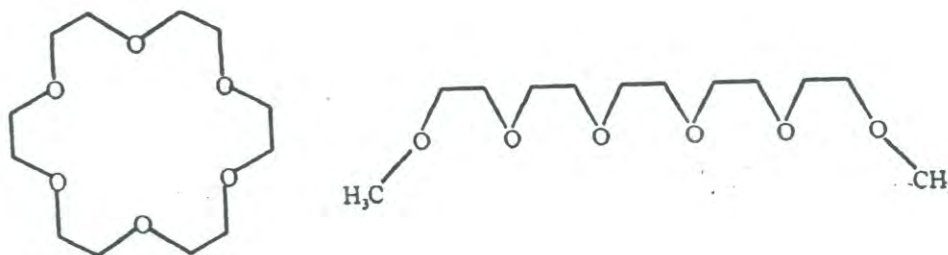


Figura 4. Ligandos utilizados para observar el rol de la preorganización en el efecto macrocíclico.

Efecto Quelato.

El efecto quelato señala que es mayor la estabilidad de un complejo que contiene en su estructura un número mayor de anillos quelantes, con respecto a otro complejo similar que contiene menos o ningún anillo. Por ejemplo, considérese los dos complejos de níquel de la figura 5; la estabilidad del complejo II, el cual tiene tres anillos quelato, es casi 10^{10} veces mayor que la del complejo I en el que no hay ningún anillo⁽¹⁹⁾.

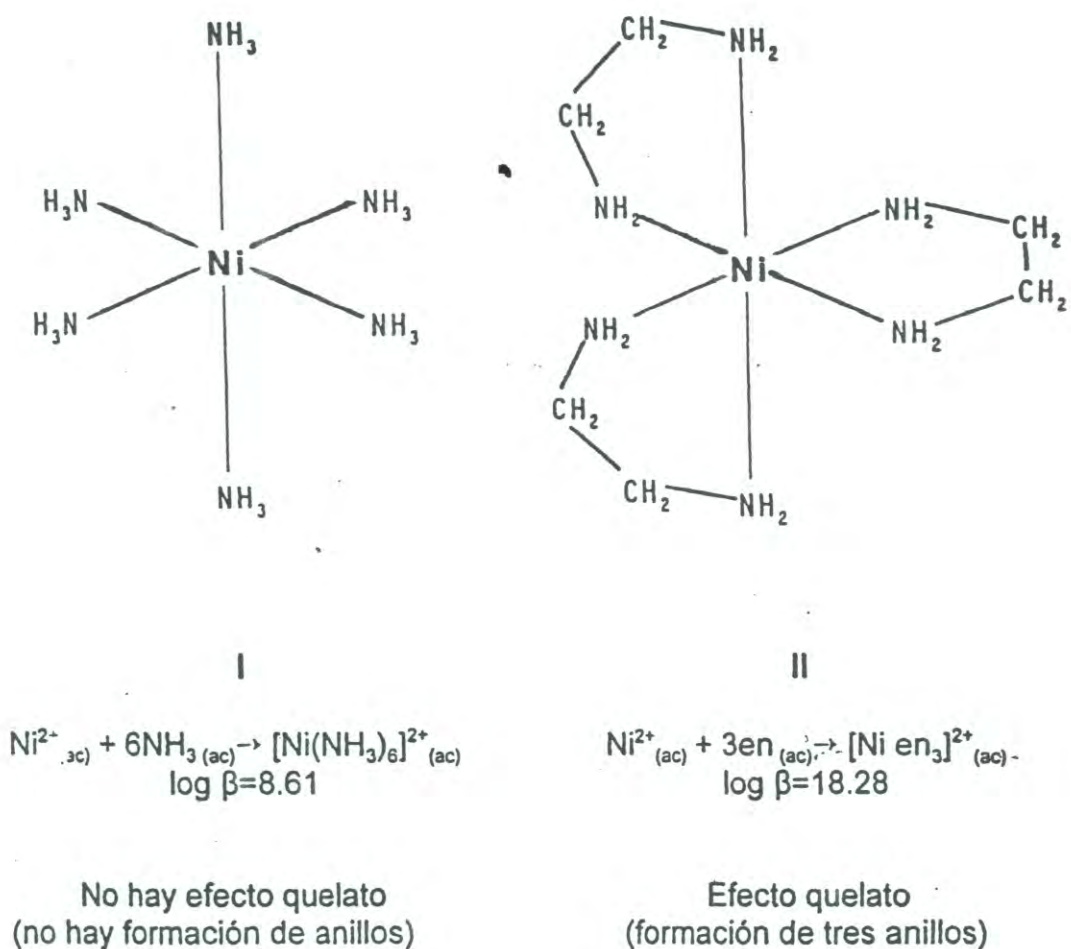


Figura 5. Efecto quelato: Comparación de estabilidades de complejos.

Puede considerarse que el efecto quelato se debe principalmente al incremento en la entropía del sistema. Una forma sencilla de representarlo es imaginar al agente quelante como si ya estuviera unido por un extremo al ion metálico, necesariamente el otro extremo no puede estar situado muy lejos y la probabilidad de que también termine unido al ion metálico es mayor que la que tendría otra molécula distinta. Resulta importante señalar que el efecto quelato se presenta cuando los anillos que se forman son de cinco o seis miembros y que la mayor estabilidad entre estos anillos depende del tamaño de los iones que sean complejados.

Geometría del anillo quelato y tamaño ideal del ion metálico.

Regularmente, en el caso de iones metálicos pequeños, el cambio de un anillo quelato de cinco miembros a uno de seis resulta en un incremento en la estabilidad del complejo. Esto es fácil de entender si se toma como referencia la conformación de menor energía del ciclohexano. Este compuesto presenta, en su conformación de silla, la mínima tensión posible para un cicloalcano: todos los ángulos torsionales son de 60° y los ángulos de enlace C-C-C son todos del valor ideal 109.5° (Figura 6). Si se toma ahora como ejemplo al compuesto 1,3-diaminopropano ($\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$), vemos que es posible formar un anillo quelato de seis miembros, que adoptaría una conformación análoga a la silla del ciclohexano (en donde se verían reemplazados tres átomos de carbono por dos nitrógenos y un ion metálico). Este podría llegar a ser también la conformación de menor energía, siempre y cuando el ion metálico tenga tamaño y geometría similares a aquellos que presenta un carbono con hibridación sp^3 . De esta manera el ion metálico ideal para coordinar con 1,3-diaminopropano será aquel que forme un ángulo de enlace N-M-N de 109.5° y una longitud de enlace de $1.6 \text{ \AA}^{(1)}$.

El tamaño ideal de un ion metálico para un anillo de cinco miembros también puede deducirse a partir del confórmero de silla del ciclohexano. La remoción de dos átomos de carbono adyacentes en el ciclohexano y la conversión de los siguientes dos

átomos de carbono a nitrógenos (Figura 6), da como resultado un anillo con un mínimo de energía del compuesto etilendiamina ($\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$). La extrapolación de los electrones libres en los dos átomos de nitrógeno enfocados hacia un punto a 2.5 \AA y ajustando de manera que este punto quede situado en el mismo plano de los electrones de los nitrógenos, da lugar a un anillo quelato de cinco miembros con un mínimo de energía presentando longitudes de enlace M-N de 2.5 \AA y ángulos N-M-N de aproximadamente 70° (lo cual fue confirmado por cálculos de mecánica molecular).

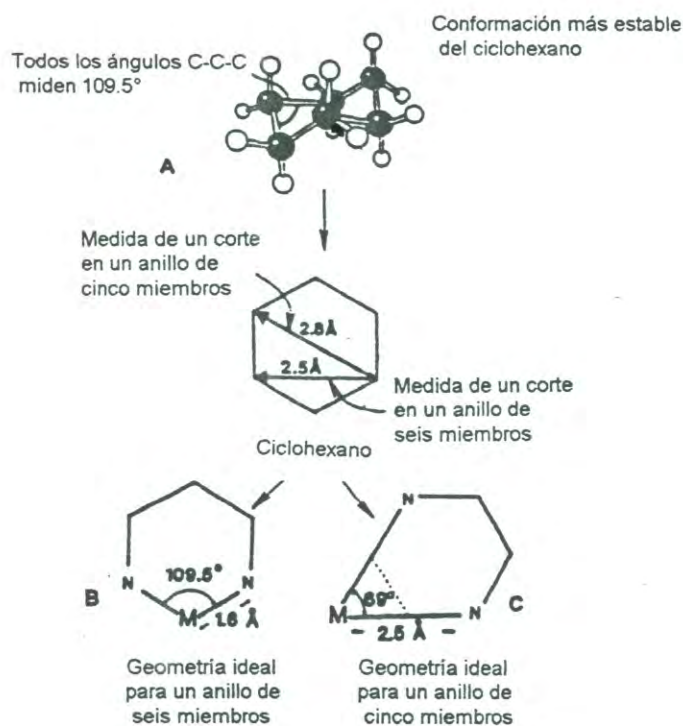


Figura 6. Relación entre la conformación de silla del ciclohexano y los requerimientos geométricos de un ion metálico para formar un anillo quelato de tensión mínima. (A) Conformación de silla del ciclohexano. (B) requerimientos para un mínimo de tensión del anillo quelato de seis miembros de 1,3-propanodiamina. (C) requerimientos para el anillo quelato de cinco miembros de etilendiamina⁽¹⁾.

En general, los iones metálicos pequeños tienden a tener números de coordinación bajos, lo que ocasiona que la longitud de enlace se vaya haciendo más pequeña y los ángulos de enlace más grandes. Al contrario, cuando el ion metálico es grande, su número de coordinación tiende a ser más alto por lo que éste tendrá ángulos de enlace N-M-N más pequeños y longitudes M-N más grandes. Éste parece ser el parámetro que gobierna la selectividad hacia iones metálicos en ligandos de cadena abierta, es decir, *selectividad de acuerdo al tamaño*.

Selectividad de Ligandos Macrocíclicos Hacia Iones Metálicos.

La idea predominante sobre los patrones de selectividad que exhiben los macrociclos hacia iones metálicos se ha basado en el tamaño de las especies. Esto significa que un ion metálico coordinará a su máxima estabilidad con el miembro de una serie de macrociclos en el que ajuste mejor los tamaños del ion metálico y de la cavidad del macrociclo.

En la Figura 7 se muestra la variación de $\log K$ para la serie de macrociclos tetraaza 12-aneN₄ hasta 16-aneN₄, cuyas estructuras se muestran en la Figura 2. La variación se expresa de manera relativa con los valores de $\log K$ de 12-aneN₄ como $\Delta \log K$, esto es, $\log K(X\text{-aneN}_4) - \log K(12\text{-aneN}_4)$ para cada ion metálico, donde X es el número de átomos que forman el esqueleto del anillo macrocíclico. En esta figura puede observarse que el comportamiento no va conforme a la idea de la selectividad de acuerdo al tamaño. Por ejemplo, el ion Pb(II) es muy grande y exhibe un fuerte decremento en $\Delta \log K$ a medida que el tamaño del anillo macrocíclico se incrementa y el complejo más fuerte que forma es con 12-aneN₄, que es el ligando con la cavidad más pequeña.

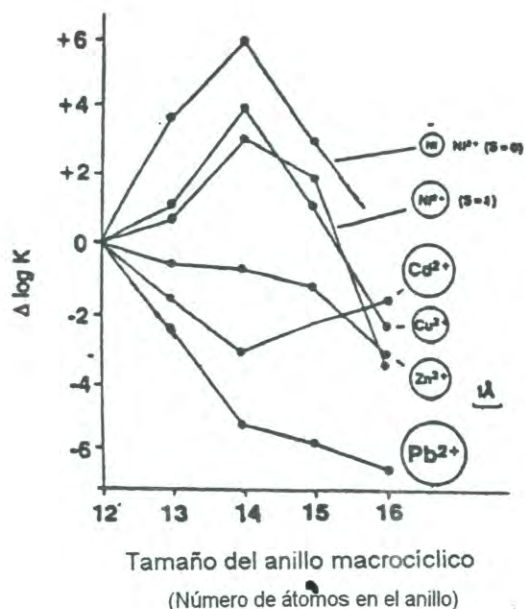


Figura 7. Cambios en la estabilidad del complejo ($\Delta \log K$) con respecto a 12-aneN₄, conforme aumenta el anillo macrocíclico en la serie de ligandos de 12-aneN₄ hasta 16-aneN₄, para una variedad de iones metálicos. $\Delta \log K$ es la diferencia de $\log K_1$ del complejo del macrocíclico en particular menos $\log K_1$ del complejo de 12-aneN₄. El tamaño de los iones metálicos se indica con círculos de tamaño proporcional al radio iónico.

De acuerdo a estas observaciones, la selectividad de los macrociclos tetraaza hacia iones metálicos no puede ser explicada por la idea de selectividad de acuerdo al tamaño, sino que deben considerarse las diferentes conformaciones que puede adoptar el macrociclo. En complejos de tetraaza macrocíclicos, es común encontrar las conformaciones *trans*-III (++-), *trans*-I (++++), y *cis*-V (+-+), las cuales se muestran en la Figura 8. En cálculos de mecánica molecular (MM) realizados por Busch y colaboradores⁽¹⁾, se observa que sobre cierto intervalo de longitudes de enlace los conformeros *trans*-I o *cis*-V pueden tener energía más baja que el conformero *trans*-III y si un ion metálico no ajusta dentro de la cavidad de este último, puede evitarse la alta

tensión estérica si se adoptan las primeras dos conformaciones. Esto se aprecia en la Figura 9 para los conformeros *trans*-I y *trans*-III de 12-aneN₄. Los cálculos MM demuestran que aun cuando el conformero *trans*-III de 12-aneN₄ tiene una cavidad pequeña, tiene una energía mucho más alta para todas las longitudes M-N que el conformero *trans*-I.



Figura 8. Conformaciones importantes de complejos de macrocíclicos tetraaza. Como ejemplo se dibujan los conformeros de 14-aneN₄ (a) *trans*-III (++-), (b) *trans*-I (+++), y (c) *cis*-V (+-). Los nombres de los conformeros son los que Bosnich y colaboradores le asignaron en sus trabajos⁽¹⁾. Los signos + y - indican cual de los átomos de hidrógeno N-H está por encima del plano del macrociclo.

La Figura 10 muestra la variación de la tensión (U) con la longitud M-N de los conformeros *trans*-I y *trans*-III de complejos 14-aneN. En este caso, el comportamiento es diferente: en vez de que el conformero *trans*-III sea siempre el de mayor energía, ahora en la región entre 1.9 y 2.3 Å, este adopta menor energía que el conformero *trans*-I. Por ejemplo, en el caso de Cu(II) con una longitud de enlace cercana a 2.0 Å, tiene una conformación *trans*-III (para 14-aneN₄) mientras que los complejos de Hg(II) con longitudes M-N de 2.37 Å adoptan la conformación *trans*-I.

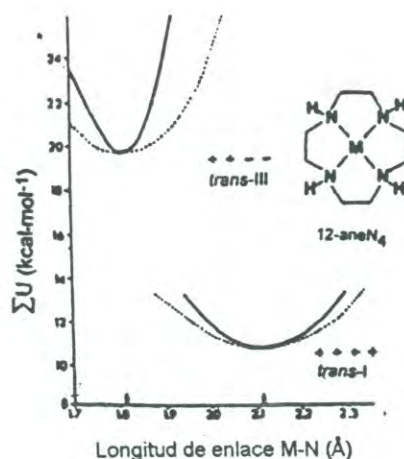


Figura 9. Variación en la tensión total como función de la energía minimizada de la longitud de enlace M-N inicial (línea sólida) y final (línea punteada) calculada para los conformeros *trans-I* (++++) y *trans-III* (++--) de complejos de 12-aneN₄⁽¹⁾.

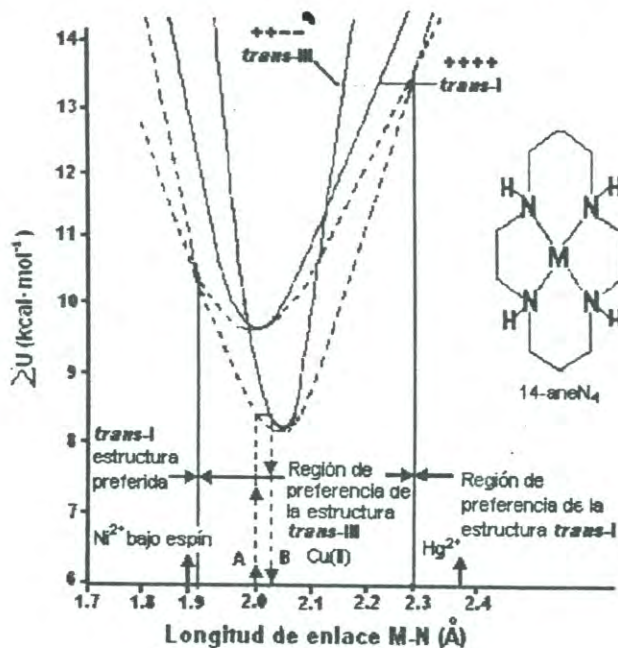


Figura 10. Variación en la tensión total como función de la energía minimizada de la longitud de enlace M-N inicial (línea sólida) y final (línea punteada) calculada para los conformeros *trans-I* (++++) y *trans-III* (++--) de complejos de 14-aneN₄. Las flechas indican la longitud de enlace libre de tensión de Cu(II) (adoptando la conformación *trans-III*) y Hg(II) (adoptando la conformación *trans-I*).

Los cálculos MM demuestran que cuando se tienen iones metálicos con un tamaño inadecuado para coordinar dentro de la cavidad de un macrociclo determinado, es posible que al llevar a cabo la coordinación, los iones se queden situados fuera del plano de los átomos de nitrógeno donadores (como en los conformeros *trans-I* y *cis-V*). En esta posición, la selectividad del ion metálico está gobernada por los mismos factores que controlan la selectividad en poliaminas de cadena abierta, es decir, el tamaño del anillo quelato. Esto se observa en la figura 11, donde se grafica la diferencia en la estabilidad de los complejos ($\Delta \log K$) formados inicialmente con 12-aneN₄ y posteriormente con 13-aneN₄ contra el radio iónico del metal. Esta gráfica sugiere que los factores dominantes en el control de la selectividad del macrociclo hacia el ion metálico no es el tamaño de la cavidad del mismo sino el tamaño del anillo quelato.

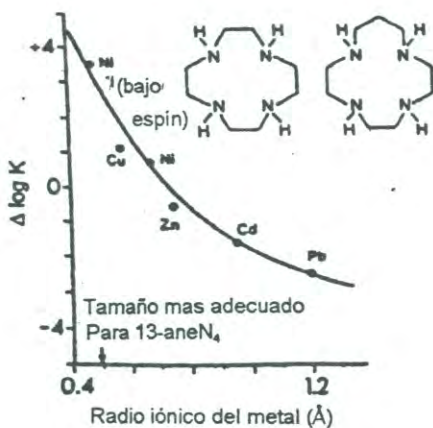


Figura 11. Cambio en la estabilidad del complejo, $\Delta \log K$ producido por el incremento del tamaño del anillo quelato: de cuatro anillos de cinco miembros en complejos de 12-aneN₄ a tres anillos de cinco y uno de seis miembros en complejos de 13-aneN₄ graficados en función del radio iónico del metal.

Macrocíclicos Tipo Ciclofano

Un importante grupo de ligandos macrocíclicos está constituido de los compuestos conocidos como *ciclofanos*. Estos compuestos se distinguen por sus propiedades químicas y sus características estructurales especiales.

En el año de 1951, Cram y Steinberg⁽²⁰⁾ reportaron la síntesis del compuesto mostrado como **1** en la figura 12, en el cual dos anillos de benceno se encuentran unidos cara a cara por puentes metileno y fue nombrado como [2.2]paraciclofano⁽¹⁷⁾.

La atractiva denominación del compuesto **1** como [2.2]paraciclofano condujo al desarrollo de la nomenclatura ciclofano para compuestos que contengan unidades aromáticas en puente, como por ejemplo los compuestos **2-4** de la Figura 12. De acuerdo a este sistema *todo macrociclo con al menos un anillo aromático unido en puente por un grupo alifático de n-miembros puede ser llamado ciclofano*⁽¹⁾.

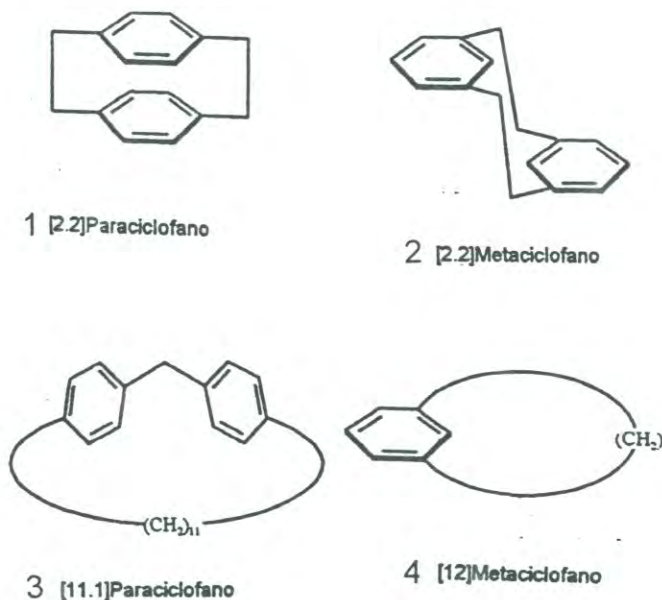
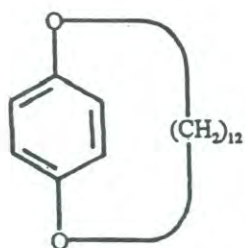


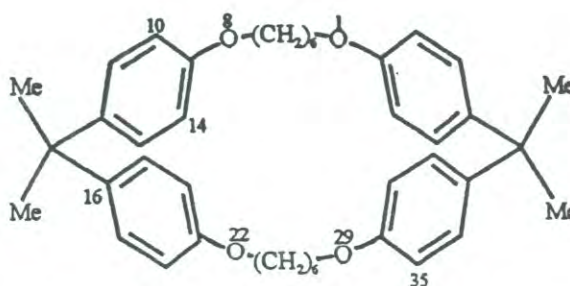
Figura 12. Estructuras representativas de ciclofanos.

Los ciclofanos presentan varias propiedades físicas y químicas muy interesantes; de éstas, existe un particular interés en la deformación molecular y los efectos trans-anulares, los cuales son mayormente notables en [2.2]paraciclofano, uno de los ciclofanos más pequeños. Éstas son propiedades anormales que están relacionadas con varios tipos de interacciones intramoleculares y son exclusivas de ciclofanos pequeños, en los que los anillos aromáticos están situados en relaciones espaciales adecuadas.

A diferencia de los ciclofanos pequeños, los ciclofanos grandes, por lo general, son completamente normales en la planaridad de sus anillos de benceno y en su reactividad química, por lo que no resultan interesantes en este respecto. Sin embargo, estos compuestos tienen una característica estructural que sus análogos mas pequeños no tienen: poseen cavidades intramoleculares de considerable tamaño, como las que se muestran en la Figura 13. Estas características estructurales le confieren a los ciclofanos grandes propiedades importantes que no son exhibidas en los ciclofanos pequeños.



1,14-Dioxa[14]paraciclofano



15,15,36,36-tetrametil-1,8,22,29-tetraoxa[8.1.8.1]paraciclofano

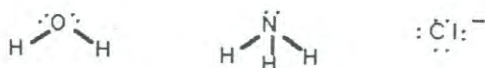
Figura 13. Estructura de macrociclos de tipo ciclofano.

Una molécula externa (sustrato) puede acomodarse en la cavidad de un ciclofano y se habrá formado un complejo de inclusión. Esta propiedad, exclusiva de ciclofanos grandes, no está relacionada con las interacciones intramoleculares, sino con las intermoleculares, desarrollando así un nuevo campo para la química de ciclofanos⁽²²⁾.

Los avances en las investigaciones sobre las aplicaciones potenciales de los ciclofanos (y de otros macrociclos) son muy prometedores. Existen muchos ejemplos en los que se demuestra que estos compuestos son capaces de reconocer moléculas de sustratos o iones y funcionar como transportadores, agentes catalíticos, metaloreceptores, sensores moleculares, entre otros^(2,7,12,13,17,22).

Complejos Metálicos del Bloque *d*

Los complejos metálicos son una amplia clase de compuestos en los que un átomo o ion metálico actúa como un ácido de Lewis, formando enlaces con diversas bases de Lewis a las que se denomina ligandos⁽²³⁾, del latín *ligare* que significa "enlazar". Una base de Lewis es una sustancia capaz de donar uno o más pares de electrones⁽²⁴⁾, por lo que cada ligando debe tener al menos un par electrónico de valencia no compartido como en los siguientes ejemplos:



Dependiendo del número de átomos donadores presentes en la molécula o ion, los ligandos pueden clasificarse como monodentados, bidentados o polidentados. Ligandos tales como H₂O y NH₃ son monodentados ya que tienen solo un átomo donador por ligando. Un ligando bidentado muy común es la etilendiamina, en el cual los dos átomos de nitrógeno pueden coordinar con un metal como se muestra en la Figura 14.

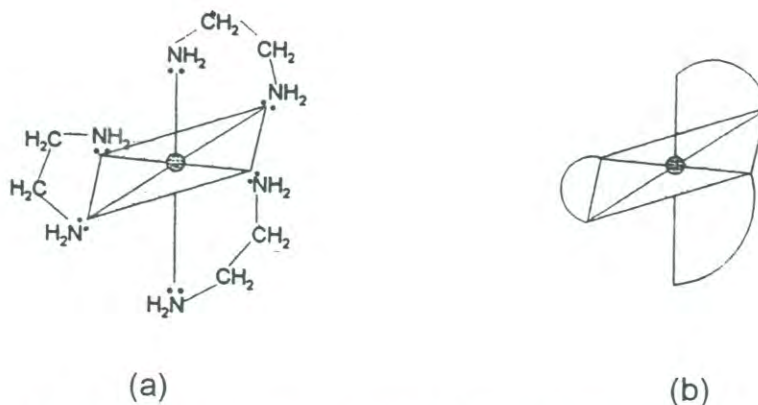


Figura 14. (a) Estructura del complejo metal-etilendiamina. (b) Estructura simplificada del mismo compuesto

El ion etilendiaminotetraacetato (EDTA) es un ligando polidentado (Figura 15), ya que contiene seis átomos donadores: dos átomos de nitrógeno y cuatro de oxígeno.

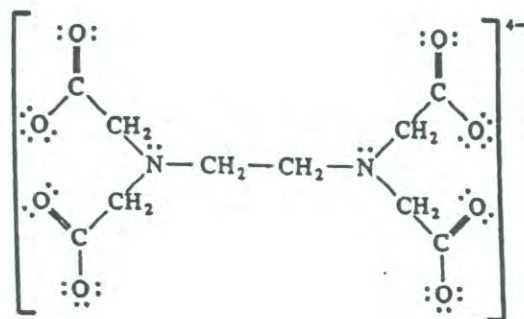


Figura 15. Ion etilendiaminotetraacetato (EDTA).

A los ligandos bi y polidentados también se les conoce como quelatos o agentes quelantes⁽²⁴⁾, término que deriva del griego *chele* que significa “pinza”⁽²⁵⁾ ya que parecen “atrapar” en forma de pinza al ion metálico.

Los ligandos unidos directamente al centro metálico constituyen lo que se conoce como esfera de coordinación. El número de ligandos en esta esfera de coordinación es llamado número de coordinación (NC) del complejo y puede ser desde

1 hasta 12 dependiendo de la estructura y naturaleza química tanto del metal como de los ligandos; en este trabajo se describirán principalmente los complejos con números de coordinación 4 y 6, en virtud de que son los más comunes y de suma importancia en esta investigación.

Estructura y Simetría.

Número de coordinación 4:

Si el átomo central de un complejo es pequeño o los ligandos son grandes (tales como Cl^- , Br^- y I^-) entonces se ven favorecidos complejos tetracoordinados sobre los complejos con NC más altos, debido a que el impedimento estérico que se presenta impide la formación de más enlaces metal-ligando⁽²³⁾.

Éste es un número de coordinación muy importante que se presenta en cientos de miles de compuestos, los cuales pueden adoptar principalmente dos geometrías: tetraédrica y plano cuadrada.

Los complejos tetraédricos son casi el único tipo de tetracoordinación que forman elementos que no constituyen parte del grupo de los metales de transición. Siempre que el átomo central contiene solo los cuatro pares de electrones para formar enlaces con los ligandos, estos enlaces se disponen en forma de un tetraedro⁽¹⁹⁾.

La coordinación tetraédrica es común para oxoaniones de metales en estados de oxidación elevados y para halocomplejos de iones metálicos divalentes (M^{2+}) de la primera fila del bloque *d*. Algunos ejemplos son $[\text{VO}_4]^{3-}$, $[\text{MnO}_4]^-$, $[\text{FeCl}_4]^-$, $[\text{CoCl}_4]^{2-}$, $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ y $[\text{OsO}_4]$.

Alfred Werner estudió una serie de complejos tetracoordinados de Pt(II) formados por las reacciones de PtCl_2 con NH_3 y HCl. Como Werner logró aislar dos complejos isómeros de fórmula $[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2]$, dedujo entonces que no podían tener geometría tetraédrica sino plano cuadrada, teniendo uno de los isómeros a dos de sus ligandos en esquinas adyacentes para dar el isómero *cis* mientras que el otro tiene a dos de sus ligandos en esquinas opuestas para dar el isómero *trans* (Figura 16). La

isomería geométrica es muy importante, tanto por interés académico como por sus aplicaciones prácticas. Por citar un ejemplo, algunos complejos de Pt son utilizados para quimioterapia contra el cáncer, y se encontró que sólo los isómeros *cis*-Pt(II) son capaces de unir las bases del DNA. Se han observado estructuras plano cuadradas para complejos de iones metálicos d^8 : Rh^+ , Ir^+ , Pd^{2+} , Pt^{2+} , Au^+ y algunas veces Ni^{2+} .⁽²³⁾

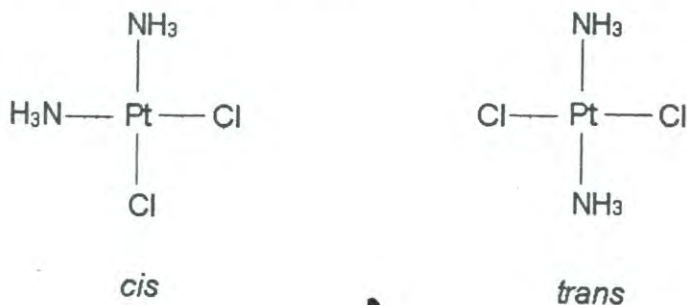


Figura 16. Isómeros geométricos del complejo $[PtCl_2(NH_3)_2]$

Para ligandos sencillos, solamente los iones metálicos con configuraciones d^8 favorecen la geometría cuadrado plana sobre la tetraédrica. Los elementos de la segunda y tercera fila del bloque d con esta configuración que forman complejos tetracoordinados son casi invariablemente de geometría plana cuadrada.

Número de Coordinación 6:

La hexacoordinación es la más importante para los complejos formados por elementos con configuraciones d^1 - d^9 del bloque d , pero mucho menos común para complejos formados por elementos del bloque f . Ejemplos representativos de complejos hexacoordinados son $[Sc(OH_2)_6]^{3+}$, $[Cr(NH_3)_6]^{3+}$, $[Mo(CO)_6]$, $[Fe(CN)_6]^{4-}$ y $[RhCl_6]^{3-}$; algunos haluros de los elementos del bloque f pueden exhibir hexacoordinación.

En los complejos donde la esfera de coordinación está formada con seis ligandos idénticos es común observar una simetría octaédrica perfecta (O_h); sin

embargo, para configuraciones d^9 (como en los complejos de Cu^{2+}) se presentan considerables distorsiones de la simetría O_h , aun cuando los seis ligandos son idénticos.

El octaedro regular es importante porque es el punto de inicio para la discusión de complejos con simetría más baja como aquellos que se muestran en la Figura 17. La distorsión más sencilla de la simetría O_h es la tetragonal (D_{4h}) y se presenta cuando dos ligandos son significativamente diferentes de los otros cuatro. Las distorsiones rómbica (D_{2h}) y trigonal (D_{3d}) también son comunes. La distorsión trigonal da lugar a una gran familia de estructuras intermedias entre el octaedro regular y el prisma trigonal (D_{3h}).

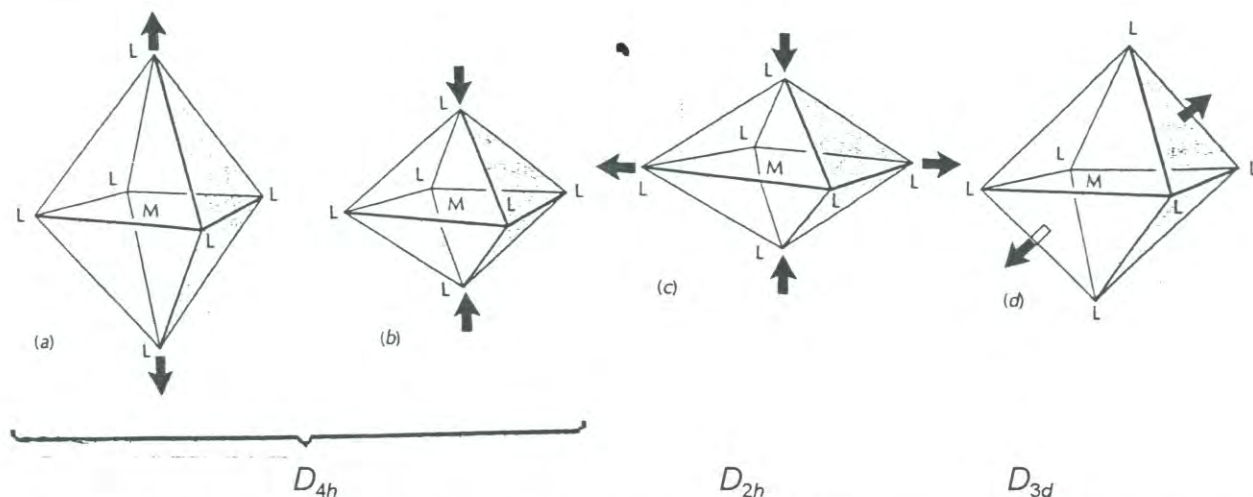


Figura 17. Distorsiones de un octaedro regular: (a) y (b) tetragonal (simetría D_{4h}); (c) rómbica (D_{2h}) y (d) trigonal (D_{3d}). La última puede transformarse a prisma trigonal por rotación de 60° de las caras que contienen las flechas.

Teorías Sobre la Coordinación Metálica

El estudio de los complejos se inició en el siglo XIX. Se observó que muchos de los compuestos formados con elementos de transición diferían de aquellos con los cuales los químicos estaban familiarizados. Se consideró que estos compuestos

presentaban una “constitución compleja”, de donde surge el término “complejo” y que en la actualidad también se conocen como compuestos de coordinación.

La explicación sobre la naturaleza del enlace metal-ligando en el complejo debe considerar: 1) la estabilidad de los complejos de los metales de transición, 2) sus características electrónicas y magnéticas, y 3) la variedad de colores llamativos que presentan estos compuestos

En los años treinta se elaboraron varias teorías para explicar las propiedades de los complejos metálicos: teoría del enlace de valencia (TEV), teoría del campo cristalino (TCC) y teoría del orbital molecular (TOM); estas teorías dieron explicaciones viables del enlace en compuestos de coordinación. La TCC considera que la interacción M-L es exclusivamente electrostática, mientras que la TEV la considera debida al solapamiento entre los orbitales atómicos híbridos y originales adecuados; la TOM construye orbitales moleculares polinucleares similares a los orbitales atómicos mononucleares. A la TCC se le hizo una modificación en la que el enlace admite cierto carácter covalente la cual recibe el nombre de teoría de campo ligando (TCL) y que resulta ser la más adecuada para explicar el enlace en los compuestos de coordinación⁽²⁵⁾.

Teoría del Campo Cristalino (TCC).

Esta primera teoría sobre la estructura electrónica de los complejos se desarrolló para explicar las propiedades de los iones metálicos *d* en un cristal iónico. La teoría explica satisfactoriamente el número de electrones desapareados en el ion, así como las propiedades espectrales, la estabilidad y las propiedades magnéticas de los complejos.

Complejos hexacoordinados.

En el modelo de un complejo octaédrico usado en la teoría de campo cristalino, los seis ligandos se encuentran situados sobre los ejes cartesianos a la misma distancia del origen, en donde se ubica el ion metálico (Figura 18).

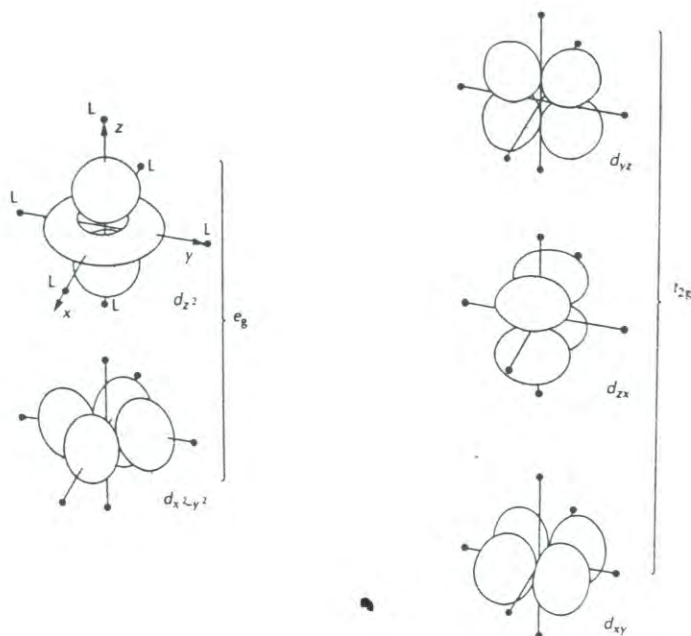


Figura 18. Orientación de los cinco orbitales d con respecto a los ligandos de un complejo octaédrico: (a) los dos orbitales e_g degenerados entre sí; (b) los tres orbitales t_{2g} degenerados entre sí.

Los electrones de los orbitales d_{z^2} y $d_{x^2-y^2}$ (ambos de simetría e_g), los cuales se dirigen directamente hacia los ligandos, son repelidos con más fuerza por las cargas negativas de los ligandos, que los electrones de los tres orbitales d_{xy} , d_{xz} y d_{yz} (de simetría tipo t_{2g}), los cuales se apuntan en dirección ubicada entre las posiciones de los ligandos.

La teoría de grupos demuestra que los orbitales e_g son doblemente degenerados y los orbitales t_{2g} son triplemente degenerados. En un diagrama de energía el grupo de orbitales t_{2g} se encuentra más bajo en energía que el grupo e_g (Figura 19) y a la separación entre los orbitales se le llama parámetro de desdoblamiento de campo ligando, Δ_o .

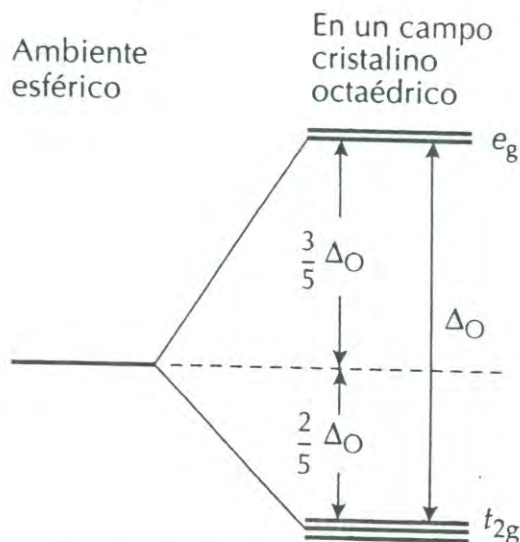
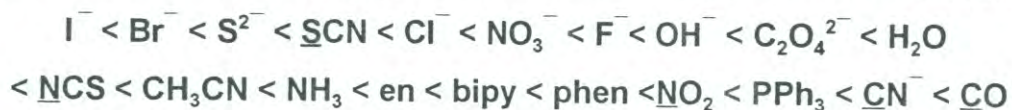


Figura 19. Energías relativas de orbitales d en campo octaédrico.

Parámetro de desdoblamiento de campo ligando (Δ_o). El químico japonés R. Tsuchida observó que para una serie de ligandos, la energía de las transiciones electrónicas (y por lo tanto Δ_o) varía sistemáticamente de acuerdo a la identidad del ligando⁽²³⁾. De esta manera estableció lo que se conoce como serie espectroquímica de ligandos, en la que sus miembros están ubicados en orden creciente de la energía de las transiciones que pueden ocurrir cuando los ligandos están presentes en un complejo (el átomo donador en ligandos bidentados es el que se encuentra subrayado):



Por ejemplo, la serie indica que un complejo hexaciano absorberá mucha mayor energía que un complejo hexacloro del mismo ion metálico. Es importante remarcar que la serie es válida para los complejos de un mismo ion metálico, ya que los valores de Δ_o también dependen de la naturaleza del metal.

Energía de Estabilización de Campo Ligando. La redistribución de los orbitales d es la responsable de una estabilidad adicional de los complejos y se conoce como

energía de estabilización de campo ligando (EECL). La magnitud de la estabilización depende del número y distribución de los electrones del complejo en los orbitales d, y puede ser explicada de la forma que se indica a continuación:

Por convención la energía de los orbitales d se toma como cero. En vista de que los orbitales t_{2g} son tres y los e_g son dos, entonces los orbitales t_{2g} se sitúan $\frac{2}{5}\Delta_o$ por debajo de la energía promedio ($-0.4\Delta_o$) y los orbitales e_g quedan a $\frac{3}{5}\Delta_o$ por encima de la energía promedio ($+0.6\Delta_o$) (Figura 20). Para una configuración $t_{2g}^x e_g^y$ la energía de estabilización está dada por la ecuación:

$$EECL = (-0.4x + 0.6y)\Delta_o$$

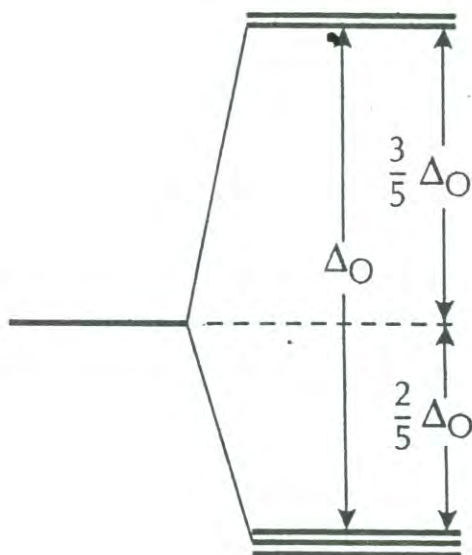


Figura 20. Diagrama de niveles de energía de orbitales usado en la teoría de campo cristalino.

Como puede apreciarse en la Tabla 2, los iones d^4 , d^5 , d^6 y d^7 presentan dos valores diferentes de EECL en campo octaédrico; la razón es la siguiente. Tomando

como ejemplo el caso de un ion d^4 , vemos que tiene dos posibilidades de adoptar su configuración electrónica; en ambas, los primeros tres electrones ocuparán, de acuerdo a la regla de Hund, los tres orbitales de menor energía (t_{2g}) con espines paralelos. El cuarto electrón tiene ahora dos opciones, la primera es ocupar uno de los orbitales t_{2g} y aparearse con uno de los electrones que ya estaban presentes. La experiencia ha demostrado que esto origina una fuerte repulsión coulombica llamada **energía de apareamiento** P . Alternativamente, el electrón puede ocupar uno de los orbitales e_g y, aunque con esto elimina el problema de la energía de apareamiento, tiene que alcanzar el valor de Δ_o al ocupar un orbital más energético. En el primer caso (configuración t_{2g}^4), la EECL es $4(0.4)\Delta_o$, la energía de apareamiento es P y la estabilización neta es $1.6\Delta_o - P$. En el segundo caso ($t_{2g}^3e_g^1$), la EECL es $3(0.4\Delta_o) - 0.6\Delta_o = 0.6\Delta_o$, y aquí no se considera la energía de apareamiento. La configuración adoptada dependerá de cuál de las dos distribuciones posibles proporciona la estabilización neta mayor.

Si $\Delta_o < P$, se dice que es un *caso de campo débil* (Figura 21a) y entonces será más favorable ocupar un orbital más alto en energía ya que así se minimiza la repulsión electrónica y el complejo adopta la configuración $t_{2g}^3e_g^1$. Si $\Delta_o > P$, a lo que se llama *caso de campo fuerte* (Figura 21b) es más favorable el apareamiento, a pesar de la repulsión, debido a que es energéticamente más costoso ocupar un orbital de mayor energía; entonces la configuración adoptada es t_{2g}^4 . Por ejemplo, la configuración en estado basal del ion complejo $[\text{Cr}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$ es $t_{2g}^3e_g^1$, mientras que la del ion complejo $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{4-}$ es t_{2g}^4 .

Cuando es posible tener configuraciones alternativas, la configuración con el número más pequeño de electrones con espines paralelos es llamada *configuración de bajo espín*, y el complejo con el mayor número de electrones con espines paralelos se le llama *configuración de alto espín*.

Tabla 2-- Energías de estabilización de campo ligando

d^n	Ejemplo	Campo octaédrico				Campo tetraédrico	
			N	EECL		N	EECL
d^0	$\text{Ca}^{2+}, \text{Sc}^{3+}$		0	0		0	0
d^1	Ti^{3+}		1	0.4		1	0.6
d^2	V^{3+}		2	0.8		2	1.2
d^3	$\text{Cr}^{3+}, \text{V}^{2+}$		3	1.2		3	0.8
		Campo fuerte			Campo débil		
d^4	$\text{Cr}^{2+}, \text{Mn}^{3+}$	2	1.6		4	0.6	4
d^5	$\text{Mn}^{2+}, \text{Fe}^{3+}$	1	2.0		5	0.0	5
d^6	$\text{Fe}^{2+}, \text{Co}^{3+}$	0	2.4		4	0.4	4
d^7	Co^{2+}	1	1.8		3	0.8	3
d^8	Ni^{2+}		2	1.2		2	0.8
d^9	Cu^{2+}		1	0.6		1	0.4
d^{10}	$\text{Cu}^+, \text{Zn}^{2+}$		0	0		0	0

* N es el número de electrones desapareados; EECL está dada en Δ_o para campo octaédrico y en Δ_T para campo tetraédrico; la relación calculada es $\Delta_T \approx 0.45\Delta_o$.

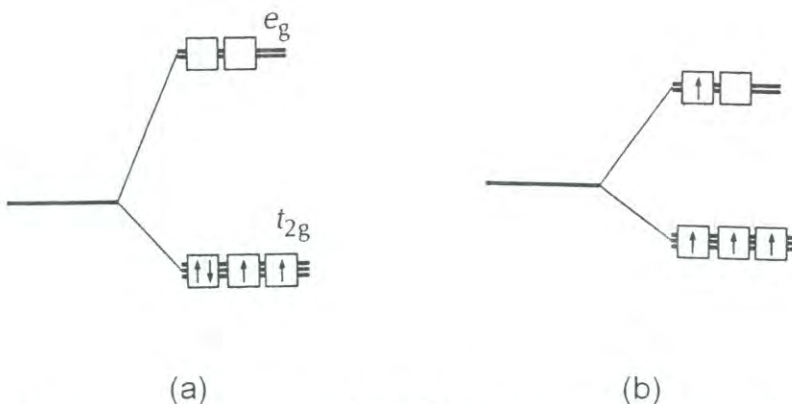


Figura 21. Configuraciones de un complejo d^4 (a) de campo fuerte, de bajo espín t_{2g}^4 (b) de campo débil, de alto espín $t_{2g}^3 e_g^1$

Correlaciones termoquímicas. La energía de estabilización puede comprobarse experimentalmente a partir de la de las entalpías de hidratación de iones M^{2+} .



La Figura 22 muestra el incremento en los valores de entalpía de hidratación conforme avanzan los elementos de la serie 3d (círculos negros). Este comportamiento es aproximadamente lineal y corresponde a un decremento en el radio iónico del átomo central y consecuentemente, a una interacción mas fuerte con los ligandos. La desviación tipo onda (círculos blancos) son las entalpías de hidratación reales y reflejan una variación similar a las de EECL. De hecho, los valores de la línea recta se calcularon restando la EECL a los valores ΔH_H calculados a partir de valores espectroscópicos de $\Delta_o^{(22)}$. Como lo muestra la Tabla 2, la EECL se incrementa de d^1 a d^6 para decrecer hasta d^5 y después vuelven a aumentar hasta d^8 (El caso d^9 es una situación especial que se revisará mas adelante).

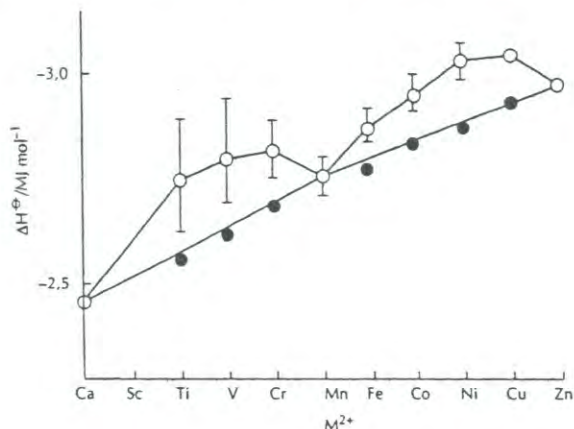


Figura 22. Entalpías de hidratación de iones M^{2+} de la primera fila del bloque d . Los círculos negros muestran la tendencia de los valores de ΔH_H cuando la EECL se restó de los valores observados.

Complejos tetracoordinados.

Los únicos complejos que superan en abundancia a los octaédricos, son los tetracoordinados: tetraédricos y plano cuadrados. La geometría tetraédrica es común para complejos tetracloro, tetrabromo y tetraiodo de iones metálicos $3d$ con número de oxidación 2^+ , como $[\text{NiCl}_4]^{2-}$. Los complejos plano cuadrado son comunes para complejos con configuraciones $4d^8$ y $5d^8$ como $[\text{PtCl}_4]^{2-}$.

Complejos con geometría tetraédrica. En un campo tetraédrico, los orbitales d también se desdoblan en dos grupos los cuales son doble y triplemente degenerados. La principal diferencia con los complejos octaédricos es el orden inverso de los dos grupos: en un campo cristalino tetraédrico el grupo doblemente degenerado se encuentra por debajo del grupo triplemente degenerado. Esta diferencia puede entenderse al analizar el arreglo espacial de los orbitales bajo esta situación (Figura 23): los dos orbitales e apuntan entre las posiciones de los ligandos y sus cargas parciales negativas, mientras que los tres orbitales t_2 apuntan más directamente hacia los ligandos.

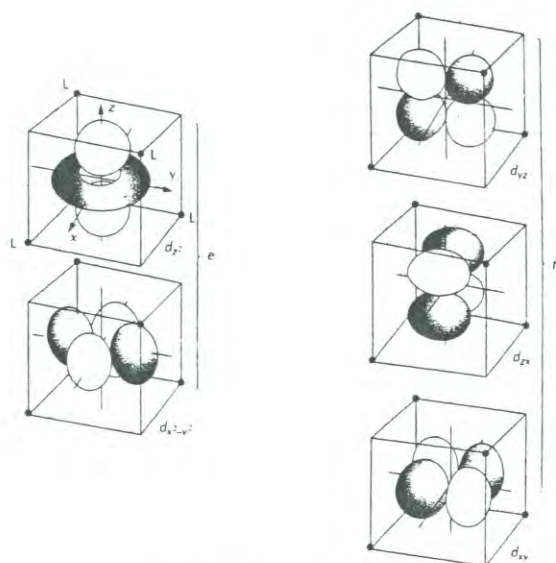


Figura 23. Efecto de un campo tetraédrico sobre un grupo de orbitales d dividido en dos grupos; el par de orbitales e (que apuntan menos directamente a los ligandos) tienen menor energía que los tres orbitales t_2 .

Una diferencia secundaria es que el parámetro de desdoblamiento de campo ligando, Δ_T , en un complejo tetraédrico es menor a Δ_O como se esperaría para complejos con menor número ligandos ($\Delta_T < 2/3 \Delta_O$). De aquí que solamente son comunes los complejos tetraédricos de campo débil y solo ellos serán considerados.

La EECL puede calcularse de la misma forma que para complejos octaédricos, siendo la única diferencia el orden de ocupación (e primero que t_2) y la contribución de cada orbital a la energía total ($-3/5 \Delta_T$ para un electrón e y $+2/5 \Delta_T$ para un electrón t_2).

Complejos con geometría plano cuadrada. La geometría plano cuadrada se considera como una distorsión extrema de la geometría octaédrica, por lo que es conveniente tomar el octaedro regular como punto de inicio para explicar la existencia de complejos con coordinación plano cuadrado.

Una distorsión tetragonal, la cual corresponde a la extensión a lo largo del eje z y la compresión sobre los ejes x y y , reduce la energía del orbital d_{z^2} pero incrementa la del orbital $d_{x^2-y^2}$ (Figura 24). De esta manera, si uno, dos o tres electrones ocupan los orbitales e_g (como en los complejos d^7 , d^8 y d^9) la distorsión tetragonal puede tener una ventaja energética. Por ejemplo, en un complejo d^8 (con configuración $t_{2g}^6 e_g^2$) la distorsión conduce a dos electrones estables y uno inestable.

La distorsión de complejos d^8 ($t_{2g}^6 e_g^2$) puede ser lo suficientemente grande para favorecer que los dos electrones e_g se apareen en el orbital d_{z^2} . La distorsión entonces es ahora tan grande que se pierden los ligandos sobre el eje z y se forman complejos plano cuadrado d^8 tales como aquellos que forman Rh(I), Ir(I), Pt(II), Pd(II) y Au(III). Cuando un ligando ocupa un lugar alto en la serie espectroquímica, la EECL es lo bastante grande para favorecer la formación de un complejo plano cuadrado, como por ejemplo con $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$.

El desdoblamiento de orbitales d para complejos plano cuadrado se muestra en la Figura 25. La suma de los tres desdoblamientos diferentes se denota como Δ_{CP} . Esta

suma es más grande que Δ_O ; una teoría sencilla predice que $\Delta_{CP} = 1/3\Delta_O$ para complejos con ligandos iguales.

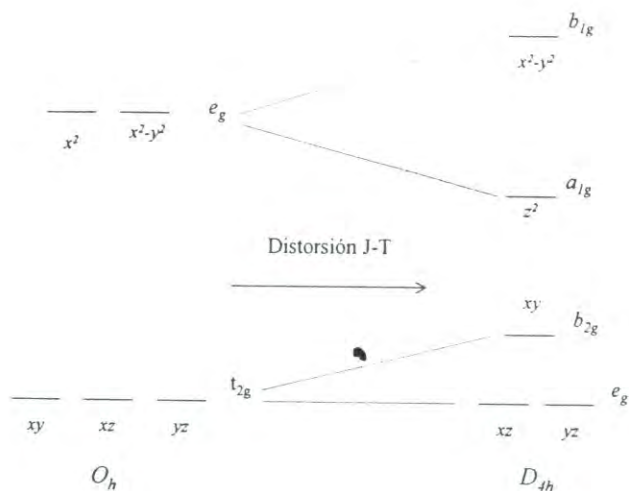


Figura 24. Efecto de la distorsión tetragonal (compresión sobre los ejes x y y y extensión sobre el eje z) sobre la energía de los orbitales d . La configuración corresponde a un complejo d^9 .

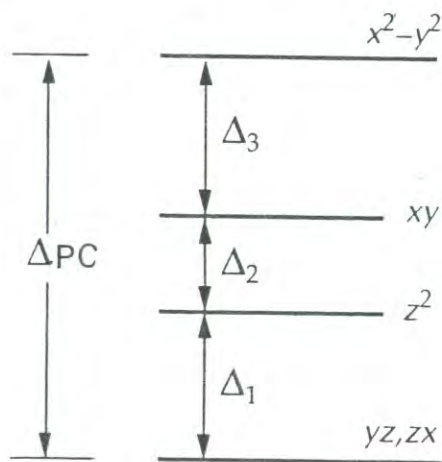


Figura 25. Parámetros de desdoblamiento de orbitales para un complejo plano cuadrado.

Teoría de Campo Ligando.

La teoría de campo cristalino proporciona un modelo conceptual sencillo y se puede utilizar para interpretar espectros siempre y cuando solamente se empleen valores empíricos de Δ_o . Sin embargo, para un estudio más profundo la teoría no funciona; por ejemplo, un ligando CO origina un gran desdoblamiento aun cuando no tiene carga y apenas un momento dipolar pequeño. La teoría de campo ligando, que es una aplicación de la teoría de orbital molecular, supera este problema y ofrece una explicación de Δ_o satisfactoria.

La estrategia general para describir los orbitales moleculares de un complejo metálico es identificar los orbitales de valencia del metal y los ligandos para después, utilizando energías empíricas y considerando traslapamientos, estimar las energías relativas de los orbitales moleculares.

Enlace σ .

La discusión sistemática de la teoría de campo ligando parte de un complejo octaédrico en el cual cada ligando tiene un orbital de valencia individual dirigido hacia el átomo metálico central con simetría local σ alrededor del eje M-L. Ejemplos de tales ligandos son la molécula de NH_3 y el ion F^- .

En un ambiente octaédrico (O_h) los orbitales del metal se dividen por simetría en cuatro grupos:

Orbital atómico del metal	Marcador de simetría
s	a_{1g} (no degenerado)
p_x, p_y, p_z	t_{1u} (triplemente degenerado)
d_{xy}, d_{yz}, d_{zx}	t_{2g} (triplemente degenerado)
$d_{x^2-y^2}, d_{z^2}$	e_g (doblemente degenerado)

Haciendo combinaciones lineales de los orbitales de los ligandos, de modo que se combinen adecuadamente con los orbitales del metal, resultan seis formas

diferentes, las cuales son esquematizadas en la Figura 26. No existe ninguna combinación adecuada de los orbitales de los ligandos que interactúe con la simetría de los orbitales t_{2g} del metal, por lo que estos no participan en los enlace σ .

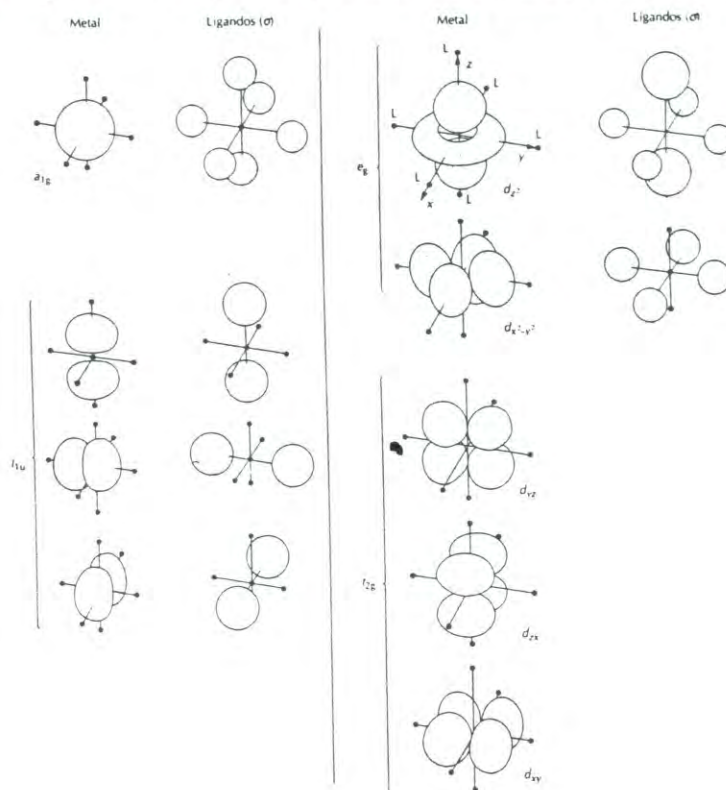


Figura 26. Combinaciones de simetría de ligandos con orbitales σ (representados con esferas) en un complejo octaédrico.

Ahora se da la formación de orbitales moleculares por las combinaciones permitidas por la simetría de los orbitales de ligandos y metal. Las energías calculadas resultantes se resumen en el diagrama de niveles de energía de orbitales de la Figura 27. Las combinaciones lineales de energía más baja tienen el carácter de los orbitales atómicos de energía más baja que contribuyen a ellas. Así pues, los seis orbitales moleculares enlazantes del complejo tienen principalmente carácter de ligando. En estos seis orbitales enlazantes se acomodan los 12 electrones proporcionados por los

ligandos. El número de electrones adicionales a estos 12 depende del número de electrones d proporcionados por el ion metálico. Estos electrones adicionales ocupan los orbitales d no enlazantes (orbitales t_{2g}) y los orbitales de antienlace formados por la combinación de los orbitales e_g del metal con los orbitales antienlazantes de los ligandos. Ambos grupos de orbitales tienen carácter fundamentalmente de metal, por lo que los electrones del ion central permanecen con su carácter metálico.

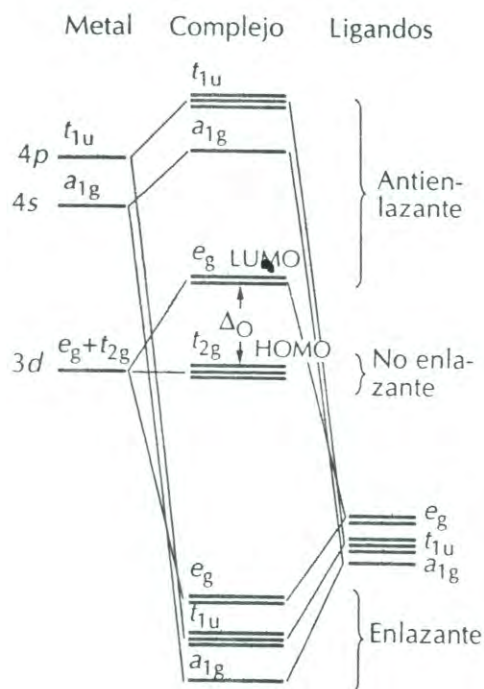


Figura 27. Niveles de energía de orbitales moleculares de un complejo octaédrico típico. Los orbitales frontera, se indican en el recuadro central.

En el diagrama de la Figura 27, el parámetro de desdoblamiento de campo ligando octaédrico, Δ_O , es la separación entre los orbitales HOMO-LUMO y es aproximadamente equivalente al desdoblamiento de los orbitales d metálicos causado por los ligandos en la teoría del campo cristalino.

Enlace π .

Si en un complejo los ligandos tienen orbitales con simetría π respecto al eje M-L (como los orbitales p de un ligando haluro) entonces pueden formar orbitales moleculares π con los orbitales t_{2g} del metal (Figura 28). El efecto del enlace π sobre el valor de Δ_o depende de si el ligando actúa como donador o aceptor de electrones. Dos principios generales deben tomarse en cuenta para el análisis: (1) cuando los orbitales atómicos se traslapan fuertemente los orbitales moleculares enlazantes que resultan son significativamente más bajos en energía, mientras que los orbitales moleculares de antienlace son significativamente más altos en energía que los orbitales atómicos. (2) los orbitales atómicos con energías similares interactúan fuertemente, mientras que aquellos con energías muy diferentes interactúan ligeramente aun cuando el traslapamiento sea grande.

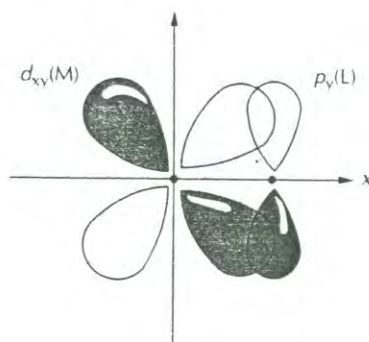


Figura 28. Traslapeamiento π que puede ocurrir entre un orbital p de un ligando, perpendicular al eje M-L y un orbital metálico d_x

Un ligando **donador** π es aquel que tiene orbitales llenos con simetría π alrededor del eje M-L. Además, la energía de estos orbitales es similar a la de los orbitales d del metal y no poseen orbitales π de baja energía vacíos (como Cl^- , I^- y H_2O ; estos ligandos ocupan posiciones bajas en la serie espectroquímica). Los orbitales π llenos de los ligandos tienen una energía más baja que los orbitales d del metal parcialmente llenos. Así, cuando forman orbitales moleculares con los orbitales t_{2g} del

ion metálico central, la combinación enlazante resulta más baja que los orbitales de los ligandos y la combinación antienlazante queda con mayor energía que los orbitales d del ion libre (Figura 29a). Los electrones provenientes de los ligandos ocupan los orbitales enlazantes, y los electrones d del metal ocupan los orbitales de antienlace t_{2g} .

El efecto neto es que los orbitales t_{2g} del ion metálico, que en ligandos sin orbitales π son orbitales de no enlace, se convierten en orbitales de antienlace, provocando que se acerquen más en energía a los orbitales de antienlace e_g . Esto trae como consecuencia que *las interacciones de ligandos donadores π hacen decrecer el valor de Δ_o .*

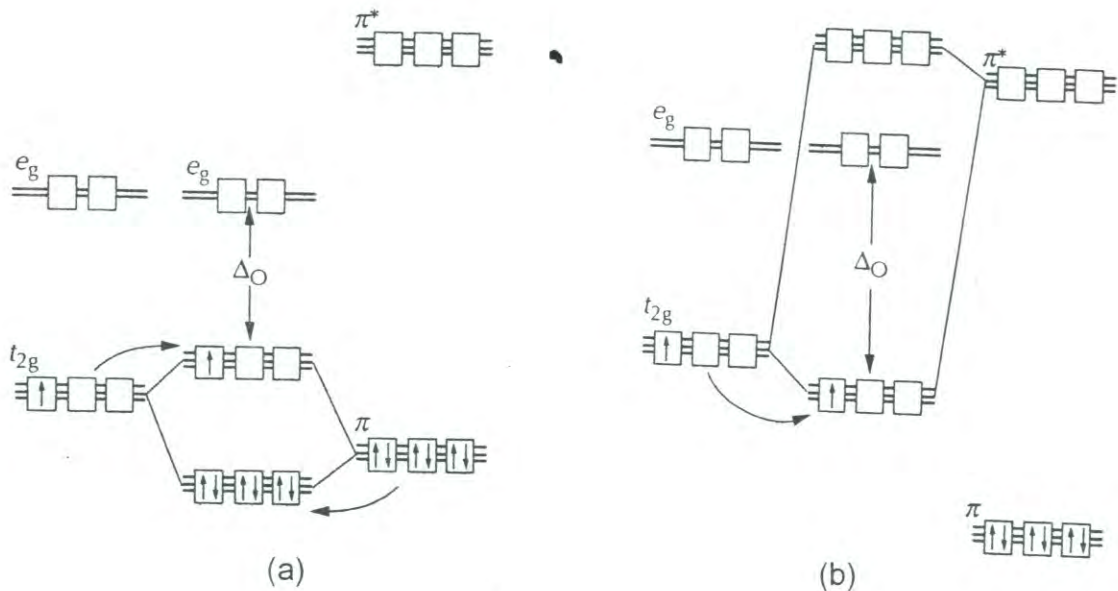


Figura 29. Efecto de un enlace π sobre el parámetro de desdoblamiento de campo ligando. (a) ligandos que actúan como donadores π hacen decrecer el valor de Δ_o . (b) ligandos que actúan como aceptores π incrementan el valor de Δ_o .

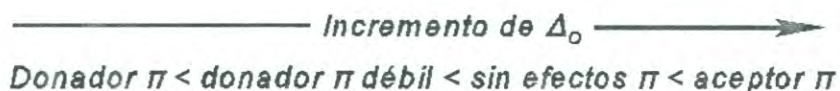
Un ligando **aceptor** π es aquel que normalmente tiene orbitales π llenos a energías más bajas que los orbitales metálicos t_{2g} , así como orbitales π de baja energía

vacíos (estos ligandos, ocupan lugares altos en la serie espectroquímica) disponibles para ser ocupados. Generalmente, los orbitales π aceptores son orbitales de antienlace (π^*) vacantes en el ligando y son más energéticos que los orbitales d del metal. Cuando estos orbitales π^* vacantes se encuentran cercanos a la energía a los orbitales t_{2g} y el traslapamiento metal-ligando π es fuerte, una pequeña parte de densidad electrónica será deslocalizada del metal al ligando.

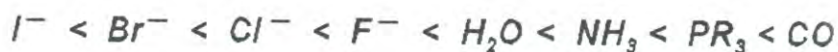
Ya que en la mayoría de los ligandos los orbitales aceptores π son más energéticos que los orbitales d metálicos, estos forman orbitales moleculares con el metal en los cuales los orbitales t_{2g} de carácter principalmente metálico son de más baja energía (Figura 29b). El resultado neto es que Δ_o se incrementa por la interacción del aceptor π .

Sobre la base de las consideraciones descritas en los párrafos anteriores, la teoría del campo de ligando explica la serie espectroquímica de la siguiente manera:

El orden de los ligandos en la serie depende parcialmente de la fuerza con la cual el ligando participa en el enlace σ M—L. Por ejemplo, CH_3^- y H^- se encuentran muy alto en la serie espectroquímica debido a que son donadores σ muy fuertes. Cuando el enlace π es importante tiene una fuerte influencia sobre Δ_o , y es el responsable de que CO (aceptor π fuerte) se encuentre muy arriba en la serie, mientras que OH^- (donador π fuerte) se encuentra abajo en la serie. El orden general en la serie espectroquímica puede interpretarse en términos generales por el dominio de los efectos π (con pocas pero importantes excepciones) y en general puede interpretarse como sigue:



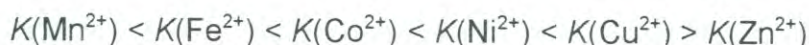
Algunos ligandos representativos que pertenecen a estas clases son:



Se presentan notables excepciones cuando los efectos del enlace σ son claramente importantes, incluyendo a los ligandos CH_3^- y H^- ninguno de los cuales son donadores ni aceptores π .

Serie de Irving-Williams.

En la década de los 1940's los científicos Irving y Williams investigaron el efecto de la variación del ion metálico central sobre la estabilidad de los complejos de metales de transición⁽²⁶⁾. Ellos observaron que, independientemente del ligando utilizado, la magnitud de la constante de estabilidad varía de acuerdo a la siguiente serie:



En la Figura 30 se muestran algunas constantes de estabilidad típicas que ilustran este efecto. La secuencia es conocida como **serie de Irving-Williams**. Los datos que se presentan en la figura son los valores de $\log K_1$ para cada ligando con iones metálicos divalentes de alto espín. Esto refleja algunas propiedades de los cationes. Primero, se aprecia que a medida que el radio iónico decrece, las interacciones metal-ligando aumentan su magnitud y se incrementa la estabilidad del complejo. La disminución de estabilidad al final de la serie está asociada con el incremento del radio iónico.

La segunda observación es sobre la EECL asociada con la configuración electrónica del ion metálico. Estos datos se presentan en la Figura 31. Entre más grande es la EECL, más estable debe ser el complejo. Sin embargo, considerando tanto en términos de radio iónico o de EECL, ambos factores predicen que la máxima estabilidad está asociada con los complejos de níquel(II), contrario a lo que realmente se observa que es un máximo para los complejos de cobre(II). La explicación es la siguiente: los iones $Cu(II)$ tienen una configuración d^9 y, como ya se explicó, se sabe que esta sufre distorsión tetragonal (Figura 24). Si consideramos el reemplazo de cuatro moléculas de agua por otros cuatro ligandos de campo fuerte, se espera que

estos formen enlaces cobre-ligando cortos (y por lo tanto fuertes). El resultado es que la distorsión tetragonal provoca enlaces más cortos y fuertes de los que podrían esperarse en base al "radio iónico" isotrópico de cobre(II). Este comportamiento describe lo que se conoce como *Efecto de Jahn-Teller* el cual será explicado con mayor profundidad más adelante.

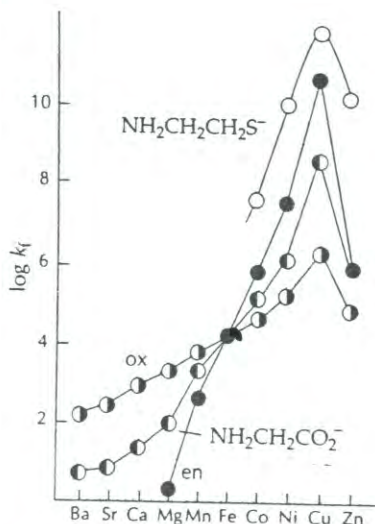


Figura 30. Variación en los valores de $\log K_f$ para una serie de iones metálicos de transición divalentes.

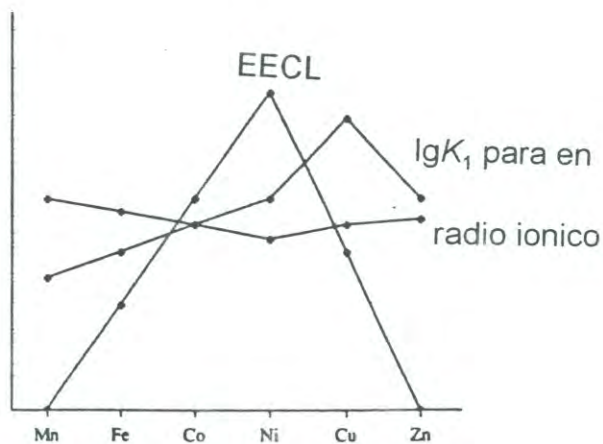


Figura 31. Correlación del radio iónico y EECL con los valores de $\log K_1$ para los complejos de iones metálicos de transición divalentes con 1,2-diaminoetano.

Los complejos de cobre usualmente se alejan considerablemente de la simetría octaédrica y tienen energías más bajas que las de estabilización de campo ligando puramente octaédrico.

Espectros Electrónicos De Los Complejos Metálicos

Los espectros electrónicos de los complejos metálicos son observados en las regiones ultravioleta y visible del espectro electromagnético. La Figura 32 muestra el espectro electrónico del complejo $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, el cual presenta tres bandas de absorción, que se deben a los tipos de transiciones características en los complejos metálicos.

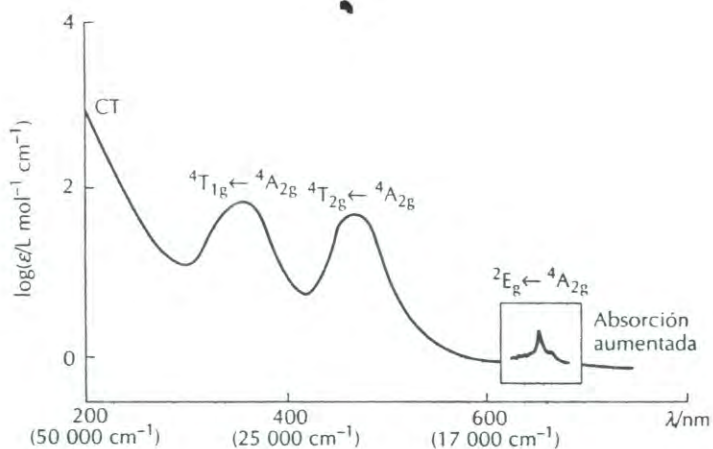


Figura 32. Espectro electrónico del complejo d^3 $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$.

Las dos bandas de menor intensidad se deben a la transición HOMO - LUMO. Debido a que ambos orbitales son predominantemente de carácter metálico (orbitales d del metal), este tipo de transición se denomina **transición $d - d$ o transición de campo de ligando**. La posición del máximo de las bandas corresponde a la separación energética de los orbitales entre los cuales se da la transición, lo cual está dado por la fuerza del parámetro de desdoblamiento de campo ligando Δ .

La banda de mayor intensidad es muy sensible a las substituciones del ligando y a la polaridad del solvente, lo cual implica que la transición es acompañada de una redistribución sustancial de la carga, por lo que recibe el nombre de **transición de transferencia de carga**. En este tipo de transiciones un electrón se mueve de los orbitales que son predominantemente de carácter de ligando a orbitales que son predominantemente de carácter metálico, y por lo tanto recibe la denominación de transición de transferencia de carga ligando-metal (TCLM). En algunos complejos la transición electrónica ocurre en sentido contrario y en ese caso se denomina transición de transferencia de carga metal-ligando (TCML). Generalmente las bandas de transferencia de carga son de mucho mayor intensidad que las bandas $d \rightarrow d$.

En complejos donde el ligando contiene un grupo cromóforo, en el espectro también se observan las bandas correspondientes a transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$ y/o $n \rightarrow \pi^*$ entre los orbitales predominantemente del ligando. Estas bandas son aun de mayor intensidad que las bandas de transferencia de carga.

Transiciones $d \rightarrow d$.

Las transiciones electrónicas entre los orbitales t_{2g} y e_g de los complejos metálicos no pueden ser explicadas considerando sólo dos grupos de orbitales de diferente energía. El espectro de $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ muestra dos bandas para la transición $e_g \leftarrow t_{2g}$ del complejo, lo que indica dos tipos de absorciones de diferente energía donde en principio cabría esperar sólo transiciones de la misma energía.

De acuerdo a la configuración electrónica del estado basal (t_{2g}^3), la transición HOMO — LUMO debe ser una transición $t_{2g}^2 e_g^1 \leftarrow t_{2g}^3$. De hecho, debido a que existen tres orbitales t_{2g} y dos orbitales e_g , hay seis transiciones posibles debido a que cualquiera de los tres electrones t_{2g} puede promoverse a cualquiera de los dos orbitales e_g . En ausencia de repulsiones electrónicas las seis transiciones posibles requieren la

misma energía. Sin embargo, debido a las repulsiones electrónicas, la energía depende de cuáles orbitales específicamente están involucrados en la transición.

La teoría del campo de ligando explica la presencia de dos bandas $d \rightarrow d$ de la siguiente manera: la transición $d_z^2 \leftarrow d_{xy}$ promueve un electrón del plano xy a la dirección z que ya es rica en electrones (debido a que los orbitales d_{zx} y d_{yz} están ocupados); sin embargo, la transición $d_z^2 \leftarrow d_{zx}$ solamente relocaliza un electrón que ya se encuentra concentrado a lo largo del eje z . De esta manera, las dos transiciones manifiestan una repulsión electrónica diferente dando por resultado que ambas transiciones $e_g \leftarrow t_{2g}$ posean energías diferentes. Todas las demás transiciones posibles caen en uno o en otro de los casos indicados, de tal manera que tres transiciones caen en un grupo y las otras tres en el segundo grupo.

El análisis cuantitativo del efecto de la repulsión electrónica sobre la energía de las diferentes configuraciones electrónicas, tanto del estado basal como del estado excitado de los complejos metálicos, y en consecuencia del número y la energía de las transiciones electrónicas que dan origen a las bandas espectroscópicas, requiere utilizar algunos conceptos importantes, los cuales revisaremos brevemente a continuación.

Microestados de la Configuración .

Para indicar el arreglo que toman los electrones en los átomos no es suficiente dar su **configuración** electrónica. Por ejemplo, en la configuración $2p^2$, los dos electrones podrían ocupar orbitales con diferentes orientaciones de su momento orbital angular (es decir con diferentes valores de m_l , en donde las posibilidades son $+1$, 0 , -1 cuando $l = 1$). Así mismo, la configuración electrónica no nos indica la orientación del espín de los dos electrones ($m_s = +1/2$ ó $-1/2$). De hecho, un átomo puede tener varios estados diferentes del total del momento angular orbital, y cada uno corresponde a una ocupación de orbitales con diferentes valores de m_l y m_s . Las diferentes formas en las

que los electrones pueden ocupar los orbitales especificados por la configuración son llamados **microestados** de la configuración. Por ejemplo, un microestado de una configuración $2p^2$ es $(1^+, 1^-)$; esta notación indica que ambos electrones ocupan un orbital $2p$ con $m_l = +1$ pero con espines opuestos (el superíndice + indica $m_s = +1/2$ y - indica $m_s = -1/2$).

Los microestados de una configuración dada tienen la misma energía únicamente si se ignoran las repulsiones interelectrónicas; sin embargo, éstas son fuertes y no pueden ignorarse. Como resultado, los microestados que corresponden a diferentes distribuciones espaciales de los electrones tienen diferentes energías.

Una configuración $2p^2$ tiene 15 microestados posibles, de los cuales algunos poseen diferentes energías debido a las repulsiones interelectrónicas y otros siguen teniendo la misma energía aun tomándolas en cuenta (son degenerados). Si estos últimos son agrupados se obtienen niveles de energía espectroscópicamente distinguibles llamados **términos**⁽²²⁾. De hecho, como se revisará más adelante, las absorciones en los espectros electrónicos de los complejos son transiciones entre los diferentes términos de una configuración dada. De esta manera, podemos explicar satisfactoriamente los espectros de los complejos metálicos si tenemos los términos de una configuración e identificamos las transiciones entre ellos en el espectro.

Términos Espectroscópicos de un Ion Libre.

Los términos son funciones de onda que poseen, al igual que los orbitales atómicos, las características de momento angular orbital y de momento angular espín⁽²⁶⁾. Estas dos propiedades definen la energía que posee cada término.

El momento angular orbital total L , es la suma vectorial de los momentos orbitales de los electrones:

$$L = l_1 + l_2 + l_3 + \dots$$

Su magnitud se describe por el número cuántico L :

$$\text{Magnitud de } L = [L(L + 1)]^{(1/2)} \hbar$$

Por analogía con la notación s, p, d, de los orbitales atómicos con $l = 0, 1, 2, \dots$, el momento angular orbital total de un término se denota de la siguiente manera:

$$\begin{aligned} L &= 0, 1, 2, 3, 4, 5, \dots \\ &S, P, D, F, G, H, \dots \end{aligned}$$

Asociado con cada valor de L existen $(2L + 1)$ valores de M_L , refiriéndose a la componente en z del momento orbital angular.

De igual manera, el espín total S de un término es la suma vectorial de los momentos angulares de espín de los electrones individuales:

$$S = s_1 + s_2 + s_3 + \dots$$

El número cuántico del espín total (S) de un átomo normalmente es reportado como la multiplicidad del término, que está dado por el valor de $2S + 1$:

$$\begin{aligned} S &= 0, 1/2, 1, 3/2, 2, \dots \\ 2S + 1 &= 1, 2, 3, 4, 5, \dots \end{aligned}$$

Asociado a cada valor de S existen $(2S + 1)$ valores de M_S para la componente en z del momento angular de espín donde M_S toma valores de $S, S-1, \dots, -S$.

Para especificar un término, se utiliza lo que se conoce como *símbolo del término*, en el que están descritos los momentos angulares de orbital y de espín como ^{2S+1}L . Así, por ejemplo, 3P denota un término (una colección de estados de energía degenerados) con $L = 1$ y $S = 1$, el cual se pronuncia triplete P.

La clave en el análisis es determinar los términos que contienen las diferentes configuraciones electrónicas, las energías de dichos términos y las transiciones electrónicas permitidas entre ellos. Por ejemplo, la Tabla 3 presenta los 15 microestados de una configuración p^2 y los términos que agrupan esos microestados.

Tabla 3. Valores permitidos de m y m_s para la configuración p^2

	$m = +1, 0, -1$			M_s	M_L	Símbolo del Término
1	↑↓			0	2	1D
2			↑↓	0	-2	1D
3		↑↓		0	0	} $^3P, ^1D, ^1S$
4	↑		↓	0	0	
5	↓		↑	0	0	
6	↑	↓		0	1	} $^3P, ^1D$
7	↓	↑		0	1	
8		↑	↓	0	-1	} $^3P, ^1D$
9		↓	↑	0	-1	
10	↑	↑		1	1	3P
11	↑		↑	1	0	3P
12		↑	↑	1	-1	3P
13	↓	↓		-1	1	3P
14	↓		↓	-1	0	3P
15		↓	↓	-1	-1	3P

Términos moleculares.

Las energías de los términos de los iones libres se ven afectados por el campo de ligando durante la formación del complejo metálico. Así, un término ^{2S+1}D en un ión libre se desdobra en los términos $^{2S+1}T_{2g}$ y $^{2S+1}E_g$ en un medio octaédrico. Los símbolos T_{2g} y E_g tienen el mismo significado que t_{2g} y e_g , excepto que el uso de letras mayúsculas indica que, al igual que el término D del ion libre, describen funciones de onda de varios electrones.

Los efectos de un campo octaédrico sobre los términos de estado basal para las configuraciones d^n se muestran en la Figura 33.

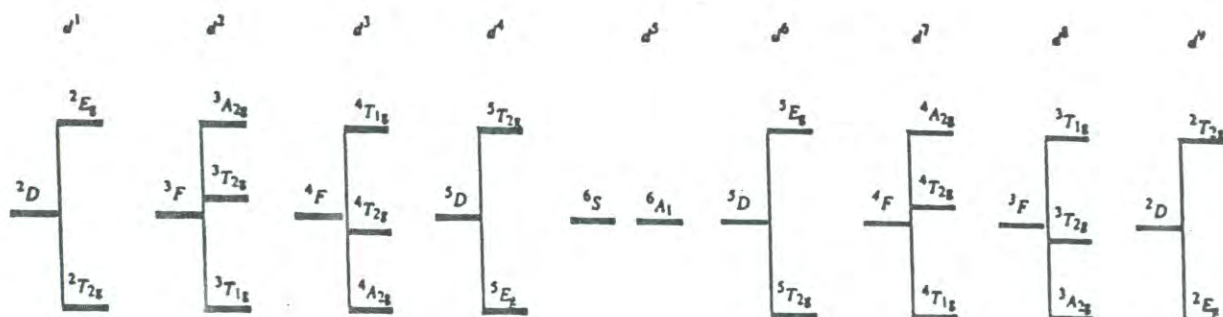


Figura 33. Patrones de simetría del desdoblamiento de términos del estado basal en simetría octaédrica.

Ahora estamos en condiciones de explicar porqué las dos bandas en el espectro de $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{6+}$ (Figura 32) se etiquetaron como ${}^4T_{2g} \leftarrow {}^4A_{2g}$ (a 21 550 cm^{-1}) y ${}^4T_{1g} \leftarrow {}^4A_{2g}$ (a 28 500 cm^{-1}). En este caso, 4F es el término del estado basal del Cr^{6+} (configuración d^3); en un campo octaédrico el término 4F se desdobla en tres términos moleculares: ${}^4A_{2g}$, ${}^4T_{2g}$ y ${}^4T_{1g}$. El término ${}^4A_{2g}$ representa el término molecular de menor energía, con los tres electrones en cada uno de los orbitales t_{2g} ; ${}^4T_{2g}$ y ${}^4T_{1g}$ representan términos moleculares de la configuración excitada $t_{2g}^2 e^1_g$.

Una descripción completa de los efectos de un campo cristalino sobre un ion d^n debe incluir un análisis de todos los términos correspondientes a la configuración d^n . El diagrama de la Figura 34 (conocido como diagrama de Tanabe-Sugano) muestra las **energías** de todos los términos que surgen de la configuración d^2 en un campo octaédrico en funciones de Δ_o y B (B es un parámetro de repulsión interelectrónica que puede ser calculado empíricamente por espectroscopia). Por convención, los niveles de energía son graficados con respecto al término del estado basal. Con ayuda de

estos diagramas podemos calcular la energía (E) (y de ahí la longitud de onda) a la cual se lleva a cabo una transición electrónica. Existe un diagrama diferente para cada tipo de configuración.

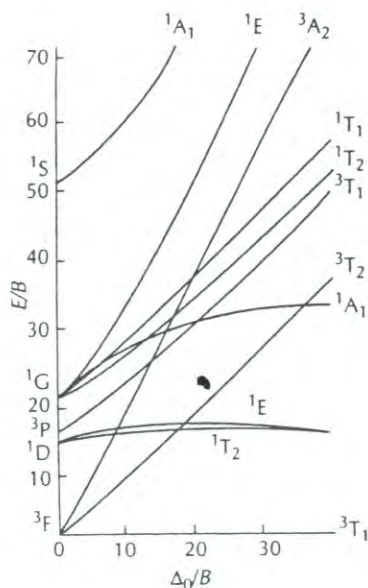
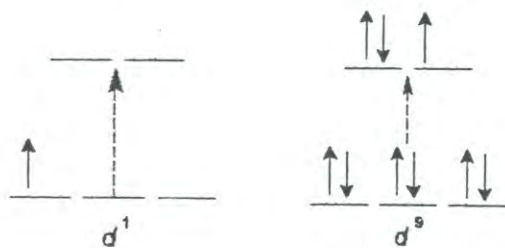


Figura 34. Diagrama de Tanabe-Sugano para una configuración d^2 .

Efecto de Jahn-Teller

Las configuraciones de los iones metálicos d^1 y d^9 se dice que son “de un electrón”, ya que ambas tienen un sólo electrón desapareado; debido a esto, sería de esperarse que en los dos casos se presente una banda de absorción correspondiente a la excitación de un electrón del orbital t_{2g} al e_g :



Sin embargo, esto es tan sólo una simplificación excesiva ya que examinando los espectros de $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ (d^1) y $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ (d^9) (Figura 35) se puede observar que estos compuestos de coordinación exhiben dos bandas de absorción tan cercanas que se encuentran traslapadas aparentando sólo una.

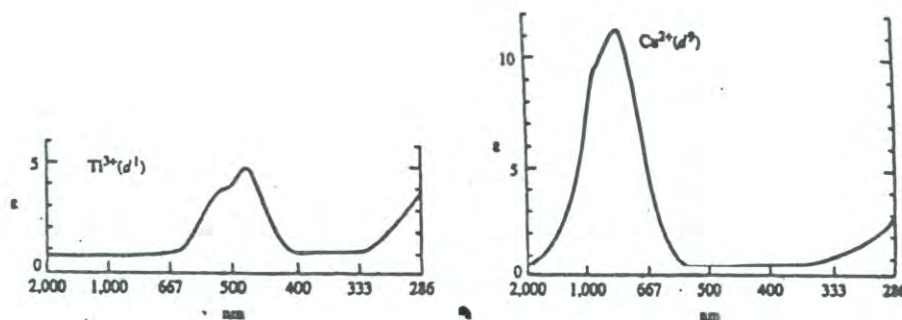


Figura 35. Espectros UV-Visible de los complejos $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ (d^1) y $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ (d^9)

Para explicar el desdoblamiento aparente de bandas en estos ejemplos es necesario recordar que, como se mencionó anteriormente, algunas configuraciones pueden ocasionar que los complejos se distorsionen. En 1937 Jahn y Teller demostraron que *moléculas no lineales con un estado electrónico degenerado deben distorsionarse para disminuir la simetría de la molécula y así reducir la degeneración*; esto es comúnmente llamado *teorema de Jahn-Teller*⁽²⁷⁾. Por ejemplo, un metal d^9 en un complejo octaédrico tiene la configuración $t_{2g}^6 e_g^3$; de acuerdo al teorema de Jahn-Teller, este complejo debe sufrir distorsión. Si la distorsión toma la forma de una elongación a lo largo del eje z (la más común observada experimentalmente), se ven afectados los orbitales t_{2g} y e_g como se muestra en la figura 36.

La distorsión de la simetría O_h a la D_{4h} , da como resultado la estabilización de la molécula: dos electrones e_g se estabilizan mientras que uno se desestabiliza en la misma magnitud.

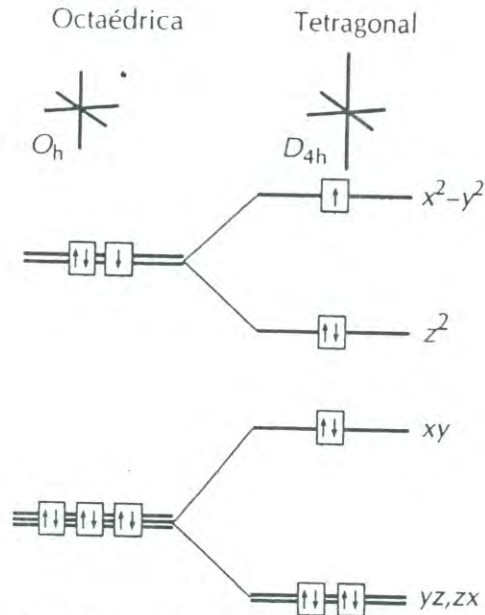
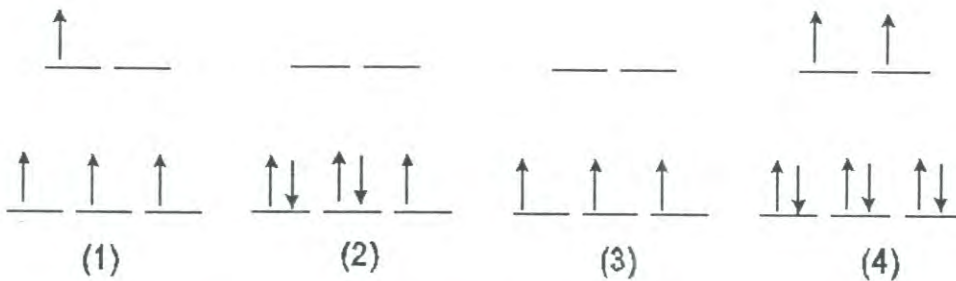


Figura 36. Efecto de la distorsión de Jahn-Teller sobre los orbitales d de complejos octaédricos.

La distorsión de Jahn-Teller es común cuando los orbitales degenerados son ocupados asimétricamente. Por ejemplo, las primeras dos configuraciones siguientes deben dar distorsiones pero las segundas dos no:

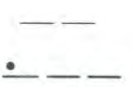
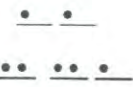
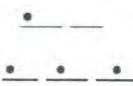





En la práctica, las únicas configuraciones electrónicas para la simetría O_h que dan una distorsión de Jahn-Teller apreciable, son aquellas que tienen orbitales e_g ocupados asimétricamente tal como la configuración d^4 de alto espín. El teorema de Jahn-Teller no predice qué tipo de distorsión ocurrirá, pero se ha observado que la distorsión más común es la elongación sobre el eje z . Aunque el teorema de Jahn-Teller predice que las configuraciones que tienen orbitales t_{2g} ocupados

asimétricamente deben distorsionarse, tal como el caso d^6 de bajo espín, la distorsión que estos sufren es demasiado pequeña para ser apreciable en muchos casos.

El efecto de Jahn-Teller sobre un espectro puede ser visto fácilmente en el ejemplo de $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, un complejo d^9 . En la Figura 36 que muestra el efecto sobre los orbitales d de distorsión de la geometría O_h a D_{4h} , se puede ver el desdoblamiento adicional de orbitales que acompaña a la reducción de la simetría.

Las configuraciones electrónicas tienen símbolos que indican su degeneración como sigue:

		Ejemplos	
T	designa un estado ocupado asimétricamente triplemente degenerado	1 	2 
E	designa un estado ocupado asimétricamente doblemente degenerado	1 	2 
A	designa un estado no degenerado. Cada grupo de niveles en un estado A está ocupado simétricamente	1 	2 

Cuando un término 2D para d^9 es desdoblado por un campo ligando octaédrico, resultan dos configuraciones:



La configuración de energía más baja está doblemente degenerada en los orbitales e_g (la ocupación de los orbitales e_g puede ser $\underline{\bullet\bullet} \underline{\bullet}$ ó $\underline{\bullet} \underline{\bullet\bullet}$) y se designa como 2E_g ; la configuración de energía más alta está triplemente degenerada en los niveles t_{2g} (existen tres ordenamientos posibles en estos niveles: $\underline{\bullet\bullet} \underline{\bullet} \underline{\bullet\bullet}$, $\underline{\bullet} \underline{\bullet\bullet} \underline{\bullet\bullet}$ ó $\underline{\bullet\bullet} \underline{\bullet\bullet} \underline{\bullet}$) y se designa como ${}^2T_{2g}$. Así, la configuración de energía más baja es

la 2E_g , y la de energía más alta es la ${}^2T_{2g}$, como se muestra en la Figura 37. Esto es opuesto al orden de energías de orbitales (t_{2g} más bajo que e_g) mostrado en la Figura 36.

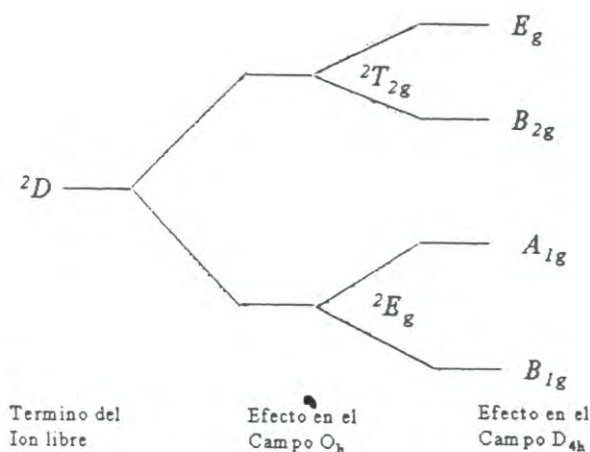


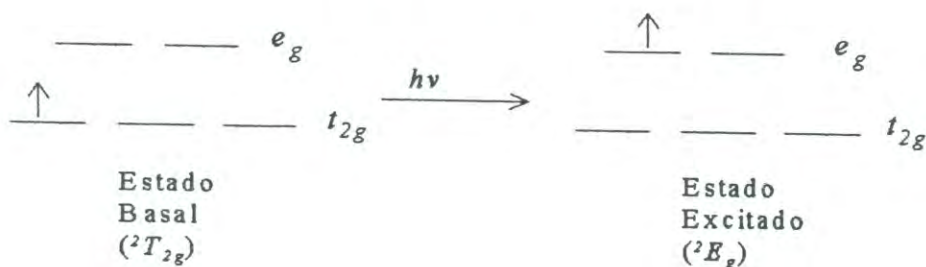
Figura 37. Desdoblamiento de los términos de un ion en ambiente octaédrico por la distorsión de Jahn-Teller para una configuración d^9 .

Similarmente, para la distorsión a D_{4h} el orden de energía de los orbitales en la Figura 36 es contrario al orden de los símbolos de las configuraciones en la Figura 37.

Para una configuración d^9 el estado basal en simetría octaédrica es un término 2E_g y el estado excitado es ${}^2T_{2g}$. En la distorsión a geometría D_{4h} estos términos se desdoblan como se muestra en la Figura 37. En un complejo octaédrico d^9 se esperaría una excitación del estado 2E_g al ${}^2T_{2g}$ en una sola banda de absorción. La distorsión del complejo a geometría D_{4h} desdobla el nivel ${}^2T_{2g}$ en dos niveles, el E_g y el B_{2g} . La excitación entonces puede ocurrir del estado basal (ahora el estado B_{1g}) hacia el estado A_{1g} , B_{2g} o E_g (los desdoblamientos están exagerados en la Figura 35). La transición $B_{1g} \rightarrow A_{1g}$ es bastante baja en energía para ser observada en el espectro visible. Si la distorsión es lo suficientemente fuerte, se pueden observar dos bandas de absorción

separadas en la región visible correspondientes a las transiciones a los niveles E_g y B_{2g} (o una banda ancha con un ligero desdoblamiento, como en $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$).

Para un complejo d^1 se podría esperar una sola banda de absorción correspondiente a la excitación de un electrón t_{2g} a un orbital e_g :



Sin embargo, el espectro de $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, un ejemplo de un complejo d^1 , muestra aparentemente, dos bandas traslapadas en vez de una sola. ¿Como es esto posible? Una explicación utilizada comunmente es que el estado excitado sufre la distorsión de Jahn-Teller. Como en el ejemplo considerado anteriormente, la ocupación asimétrica de orbitales e_g puede desdoblar estos orbitales en dos de energías ligeramente diferentes (de simetría A_{1g} y B_{1g}). La excitación puede ocurrir ahora del nivel t_{2g} a cualquiera de estos orbitales. Así pues, como en el caso de la configuración d^9 , ahora existen dos estados excitados con ligera diferencia de energía. La consecuencia puede ser un ensanchamiento de una banda en el espectro que presenta dos picos pequeños, como en $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, o en algunos casos en dos picos más claramente definidos.

Bandas de Transferencia de Carga.

La Figura 38 muestra el espectro UV-Vis del complejo $[\text{CrCl}(\text{NH}_3)_5]^{2+}$, en el que se aprecia una fuerte banda en el ultravioleta cercano (240 nm) que representa un ejemplo de una transición de *Transferencia de Carga Ligando-Metal* (TCLM) en la que un electrón disponible del Cl^- es promovido a un orbital predominantemente metálico.

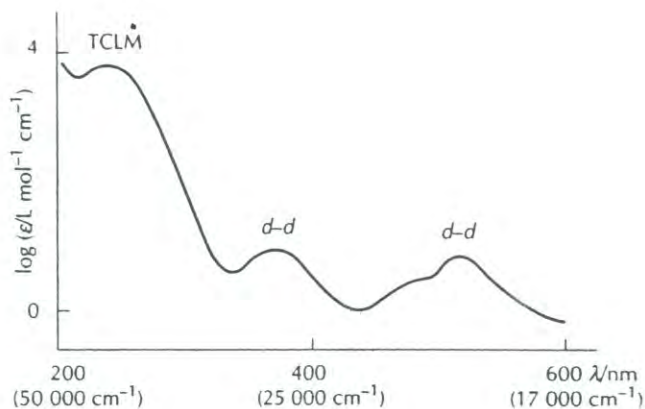


Figura 38. Espectro de absorción del complejo $[\text{CrCl}(\text{NH}_3)_5]^{2+}$. El pico correspondiente a la transición ${}^2E \leftarrow {}^4A$ no es visible en esta figura.

La Figura 39 resume las transiciones³ clasificadas como transferencia de carga. Estas bandas generalmente son muy intensas, comparadas con las transiciones de campo ligando (Figura 36). Las bandas TCLM en la región visible del espectro pueden suceder si los ligandos tienen pares de electrones disponibles de energía relativamente alta (como en sulfuro y selenio), o si el metal tiene orbitales vacíos de baja energía. Por ejemplo, el HgS es rojo como resultado de la transición $\text{Hg}^{2+} (6s) \leftarrow \text{S}^{2-} (\pi)$.⁽²¹⁾

Una transición de *Transferencia de Carga Metal-Ligando* (TCML) es observada más comunmente en complejos con ligandos que tienen orbitales llenos de alta energía con carácter fundamentalmente de metal (como metales con estados de oxidación bajos: M^{2+} , M^{3+}) y orbitales π^* vacíos de baja energía como los ligandos con grupos aromáticos.

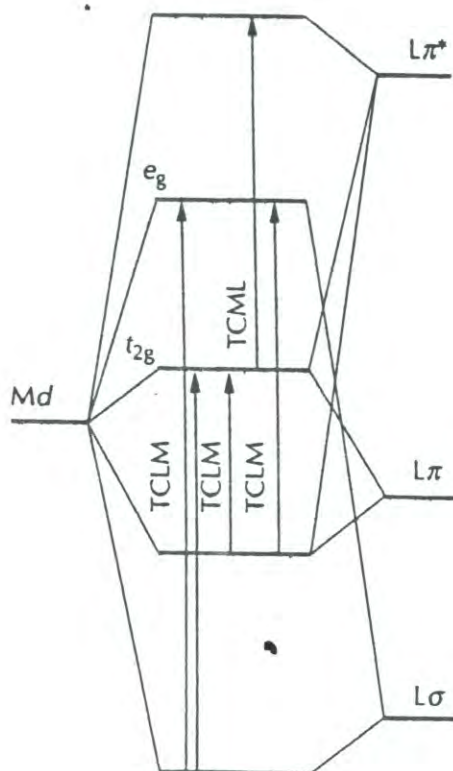


Figura 39. Resumen de las transiciones de transferencia de carga en un complejo octaédrico.

Reglas de Selección e Intensidades.

El contraste en la intensidad entre las bandas de transferencia de carga típicas y las de campo ligando hace pensar en cuáles son los factores que controlan la intensidad de las bandas de absorción. En un complejo aproximadamente octaédrico o plano cuadrado, el coeficiente de absorción molar máximo ϵ_{\max} (una medida de la intensidad de la absorción) para una transición de campo ligando, generalmente es menor o aproximadamente $100 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. En complejos tetraédricos ϵ_{\max} podría exceder los $250 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. En cualquiera de los casos anteriores, las bandas de transferencia de carga tienen ϵ_{\max} de entre 1000 y $50\,000 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

La intensidad de las bandas depende de la probabilidad de que se lleve a cabo una transición en particular, lo cual está gobernado por las reglas de selección.

Regla de Selección de Laporte.

Esta regla establece que en una molécula o ion centrosimétricos, las únicas transiciones permitidas son aquellas que van acompañadas de un cambio en su paridad. Esto es, las transiciones entre términos g y u son permitidas, pero un término g no se puede combinar con otro término g y un término u no puede combinarse con otro término u:



En un complejo centrosimétrico, las transiciones *d-d* de campo ligando son *g-g* y por lo tanto están *prohibidas por simetría*. Tomando en cuenta esta regla se explica que las bandas *d-d* sean tan poco intensas, comparadas con las de los complejos tetraédricos en donde la regla de Laporte no prohíbe las transiciones, debido a que los complejos tetraédricos no tienen centro de simetría.

La pregunta ahora es: ¿por qué ocurre la transición *d-d* aunque sea débilmente?. La regla de selección de Laporte puede relajarse de dos maneras. Primero, un complejo puede sufrir desviaciones de la simetría octaédrica perfecta debido a distorsiones impuestas por el empaquetamiento cristalino o a una asimetría de los ligandos. La otra forma es por vibraciones asimétricas que destruyen temporalmente el centro de inversión. En ambos casos, una banda *d-d* prohibida por Laporte tiende a ser mucho más intensa que una transición prohibida por espín, la cual revisaremos a continuación.

Reglas de Selección de Espín.

La regla de selección de espín establece que el campo electromagnético de la radiación incidente no puede cambiar la orientación relativa de los espines de electrones en un complejo. Por ejemplo, un par inicialmente antiparalelo $\uparrow \downarrow$ no puede

ser convertido a $\uparrow\uparrow$; así, un singlete ($S=0$) no puede experimentar una transición a un triplete ($S=1$). Esta restricción se resume por la regla $\Delta S=0$ para **transiciones permitidas por espín**.

El acoplamiento del momento angular orbital y de espín puede relajar la regla de selección de espín, pero aquellas transiciones **prohibidas por espín** ($\Delta S \neq 0$) generalmente son mucho más débiles que las que sí son permitidas.

La Tabla 4 muestra las intensidades típicas de transiciones electrónicas de complejos de la primera serie de elementos d .

Tabla 4. Intensidades de bandas espectroscópicas en complejos $3d$

Tipo de banda	$\epsilon_{\max}/(\text{L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1})$
Prohibidas por espín	< 1
$d-d$ prohibidas por Laporte	20-100
$d-d$ permitidas por Laporte	≈ 250
Permitidas por simetría (como las TC)	1000-50 000

PARTE EXPERIMENTAL

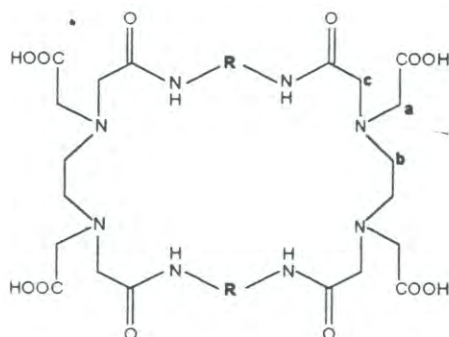
Diseño Experimental

Una de las áreas de investigación que desarrolla actualmente el Departamento de Investigación en Polímeros y Materiales es la Química de Coordinación. Dentro de esta área se han sintetizado una serie de ligandos macrocíclicos tipo ciclofano y sus complejos con diversos iones metálicos y se han estudiado sus propiedades estructurales y espectroscópicas⁽²⁸⁻³¹⁾. Las estructuras de estos ligandos se muestran en la Figura 40.

Los ciclofanos sintetizados presentan en su estructura tres tipos de grupos funcionales: amida y amino en el anillo macrocíclico, los cuales son preferidos por iones metálicos de transición como centros de coordinación, y grupos carboxilo como brazos pendientes los cuales proporcionan sitios de coordinación adicionales y les confieren solubilidad en agua. Además los grupos fenilo de los ciclofanos confieren rigidez a la cavidad, ayudando en la preorganización de los sitios de coordinación.

Como se indicó en la sección de Antecedentes, las propiedades de complejación de los ligandos macrocíclicos dependen principalmente de: (1) grupos funcionales presentes, (2) tamaño de la cavidad y (3) rigidez; en particular, la rigidez conduce a la preorganización de las moléculas de ligandos, la cual es una de las principales estrategias en el diseño de ligandos con alta selectividad hacia iones específicos. Como un principio general, a mayor rigidez, mayor preorganización y, en consecuencia, mayor estabilidad de los complejos formados.

Con el fin de estudiar el efecto de la rigidez de la cavidad en las propiedades estructurales y espectroscópicas de los ligandos macrocíclicos,



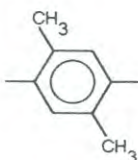
CICLOFANOS 1 - 4

CICLOFANOS DE REFERENCIA

R:

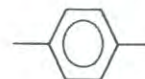
CICLOFANO 1:

2,9,18,25-tetraoxo-4,7,20,23-tetrakis(carboximetil)-1,4,7,10,17,20,23,26-octaaza-12,15,28,31-tetrametil[10.10.]paraciclofano



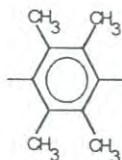
Ciclofano de referencia para los Ciclofanos 1 y 2:

2,9,18,25-tetraoxo-4,7,20,23-tetrakis(carboximetil)1,4,7,10,17,20,23,26-octaaza-12,15,28,31-[10.10.]paraciclofano ó (Lpd) H_4



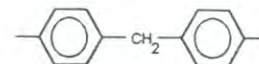
CICLOFANO 2:

2,9,18,25-tetraoxo-4,7,20,23-tetrakis(carboximetil)1,4,7,10,17,20,23,26-octaaza-12,13,15,16,28,29,31,32-octametil [10.10.]paraciclofano



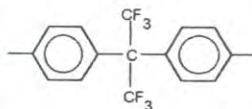
Ciclofanos de referencia para el Ciclofano 3:

*2,9,25,32-tetraoxo-4,7,27,30-tetrakis(carboximetil)1,4,7,10,24,27,30,33-octaaza[10.1.10.1]paraciclofano ó (Lbpm) H_4

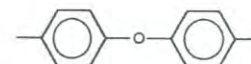


CICLOFANO 3:

2,9,25,32-tetraoxo-4,7,27,30-tetrakis(carboximetil)-1,4,7,10,17,20,23,26-octaaza-12,15,28,31-tetrametil[10.1.10.1]paraciclofano



*2,9,25,32-tetraoxo-4,7,27,30-tetrakis(carboximetil)1,4,7,10,24,27,30,33-octaaza-17,40-dioxa [10.1.10.1]paraciclofano ó (Lbpe) H_4



CICLOFANO 4:

2,9,22,29-tetraoxo-4,7,24,27-tetrakis(carboximetil)1,4,7,10,21,24,27,30-octaaza[10.10.] (2,7)fluorenofano



Figura 40. Estructura de los cuatro ciclofanos estudiados en este trabajo (1-4) y de los ciclofanos que se tomaron como referencia⁽²⁹⁻³¹⁾.

se seleccionaron cuatro ciclofanos de la serie de ligandos previamente sintetizados, los cuales se muestran en la Figura 40. El trabajo consistió en la formación de complejos con iones Cu(II), y el estudio del efecto de la variación de la concentración del ion metálico y del pH sobre los espectros ultravioleta - visible de los complejos.

La síntesis de los ciclofanos se llevó a cabo por Inoue y colaboradores⁽²⁸⁾, mediante la reacción de ciclización del EDTA dianhidro con las correspondientes diaminas aromáticas: 2,5-dimetil-1,4-fenilendiamina (ciclofano **1**), 2,3,5,6-tetrametil-fenilendiamina (ciclofano **2**), 4,4'-(hexafluoroisopropilideno)dianilina (ciclofano **3**) y 2,7-diaminofluoreno (ciclofano **4**). De esta manera, la principal diferencia en la serie de ciclofanos es la rigidez de la cavidad, la cual depende de los grupos aromáticos de las diaminas.

Para los estudios de los dos primeros ligandos de la serie, (ciclofanos **1** y **2**) se tomó como referencia al ciclofano (Lpd)H₄ que se indica en la figura 40, cuya estructura contiene como unidades aromáticas dos anillos de benceno unidos cada uno a dos grupos amida en posición *para*. El ciclofano **1** tiene la estructura del ligando de referencia pero el anillo aromático se encuentra disustituido por grupos metilo en las posiciones 2 y 5, mientras que en el ciclofano **2** los grupos fenilo se encuentran completamente sustituidos con cuatro grupos metilo. De esta manera, los ciclofanos **1** y **2**, así como el ciclofano de referencia poseen el mismo tamaño del anillo macrocíclico e idéntico arreglo de sus átomos donadores, pero difieren en las restricciones estéricas impuestas por los sustituyentes metilo en los anillos aromáticos.

El ciclofano **3** tiene dos pares de grupos fenilo en el sistema anular. En cada uno de dichos pares los grupos fenilo están separados por grupos —C(CF₃)₂—, lo cual proporciona una cavidad de mayor tamaño que la de los ciclofanos **1** y **2**. Para los estudios de este ciclofano se tomaron como referencia dos ciclofanos análogos: el (Lbpm)H₄ y el (Lbpe)H₄ mostrados en la figura 40^(30,31), en los cuales los grupos que separan los anillos aromáticos son —O— y —CH₂—, respectivamente. Se espera que

el grupo $\text{—C}(\text{CF}_3)_2\text{—}$ aumente la rigidez de la cavidad macrocíclica comparado con sus análogos de referencia.

El ciclofano **4** tiene en su estructura macrocíclica dos unidades fluoreno las cuales son unidades aromáticas de mayor rigidez con respecto a las que constituyen a los demás ciclofanos.

Materiales

Los Ciclofanos **1-4** utilizados fueron proporcionados por Inoue y colaboradores.

Para la preparación de los complejos metálicos y su estudio por espectroscopia UV-Visible se utilizaron los siguientes reactivos:

1. Cloruro de cobre ($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), marca GOLDEN
2. Acido clorhídrico fumante (HCl), 37%, marca MERCK
3. Hidróxido de sodio (NaOH), marca MERCK

Métodos

Espectroscopia UV-Visible.

Los estudios espectroscópicos de las soluciones de los complejos de cobre(II) se llevaron a cabo en un espectrofotómetro Ultravioleta-Visible marca PERKIN ELMER modelo Lambda 2. Las soluciones fueron preparadas a partir de soluciones madre de los ciclofanos y de cloruro de cobre(II).

Efecto de la Concentración de Iones Cu^{2+} .

Con el fin de estudiar las propiedades de los espectros electrónicos al variar la concentración del ion metálico, se utilizaron soluciones con relaciones $[\text{Cu}^{2+}]/[\text{Ligando}]$

entre 0 y 2 a pH alcalino constante ($\text{pH} \approx 12$), el cual se ajustó con solución de hidróxido de sodio 1 M.

Para observar las bandas $d-d$ y de transferencia de carga se prepararon soluciones con concentración de ligando 1×10^{-4} M. A partir de estas soluciones se obtuvieron diluciones 1×10^{-5} M para observar las bandas $\pi-\pi^*$.

Efecto del pH.

Para estudiar el efecto del pH sobre los espectros electrónicos de los complejos se prepararon soluciones con relación $[\text{Cu}^{2+}]/[\text{Ligando}]=2$ a diferentes valores de pH. Para el estudio de las bandas $d-d$ y de transferencia de carga se utilizaron soluciones con $[\text{complejo}]=1 \times 10^{-4}$ M, mientras que en el caso de las bandas $\pi-\pi^*$ se utilizó $[\text{complejo}]=1 \times 10^{-5}$ M. La preparación de estas soluciones se llevó a cabo a partir de soluciones madre del ligando (2×10^{-4} M) y de cloruro de cobre (1×10^{-3} M). La preparación de las soluciones madre se realizó de la siguiente manera:

1) Solución madre de ligando: en un matraz volumétrico de 25 mL se suspendió la cantidad adecuada de ligando (la cantidad depende del ligando utilizado) en aproximadamente 15 mL de agua destilada y se añadió NaOH 1M hasta disolución completa. Finalmente se aforó con agua destilada.

2) Solución madre de cloruro de cobre: en un matraz volumétrico de 50 mL se disolvieron 0.00852 g de $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ en agua destilada.

La preparación de las soluciones con diferentes valores de pH utilizadas en las mediciones se llevó a cabo mediante mezclas de diferentes volúmenes de soluciones ácidas y alcalinas de los complejos, las cuales fueron preparadas de la siguiente manera:

La solución alcalina se obtuvo mezclando en un matraz volumétrico de 10 mL, 5 mL de solución madre de ligando con 2 mL de solución madre de CuCl_2 y aforando con agua destilada hasta la marca. El pH en esta solución fue aproximadamente 12

para cada ligando y las concentraciones resultantes fueron de 1×10^{-4} M para el ligando y 2×10^{-4} M para el Cu^{2+} .

La solución ácida se preparó de la misma manera que la alcalina pero añadiendo, después de la disolución con NaOH, una cantidad apropiada de HCl 1M antes de aforar a la marca de 10 mL, obteniendo valores de pH aproximadamente iguales a 2 para cada ligando.

Las soluciones con $[\text{complejo}] = 1 \times 10^{-5}$ M para el estudio de las bandas $\pi\text{-}\pi^*$ se obtuvieron mediante dilución de las soluciones anteriores.

Resultados y Discusión

Ciclofanos **1** y **2**.

El ciclofano **1** presenta una banda con máximo de absorción a longitud de onda de 245 nm ($\epsilon = 28,200 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) a pH = 10, la cual se atribuye a la transición $\pi - \pi^*$ de los grupos fenilo. Al variar el pH en un intervalo de 1.4 a 11.6, la longitud de onda de la absorción permanece prácticamente sin cambio, observándose ligeras variaciones en la intensidad de la absorción, como se aprecia en la Figura 41. Este cambio en la absorptividad molar se atribuye al cambio de conformación que sufre el macrociclo al irse protonando a medida que el pH disminuye. El comportamiento es similar al que presentan la mayoría de los ciclofanos sintetizados por Inoue y colaboradores⁽²⁹⁻³¹⁾.

El espectro de ciclofano **2** a diferentes valores de pH se presenta en la Figura 42. En este caso se observa que al variar el pH, además de las variaciones en la absorptividad molar, se presenta un fuerte cambio en la forma de la banda: a pH = 9.2 aparecen dos máximos a 279 y 297 nm con valores de ϵ de aproximadamente 6900 y 5,800 $\text{M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ respectivamente; al disminuir el pH por debajo de 7, la intensidad de la absorción se ve muy incrementada y desplazada a longitudes de onda menores (por debajo de los 190 nm). El comportamiento inusual del ciclofano **2** puede atribuirse al

factor estérico introducido por los grupos metilo, los cuales inducen una conformación significativamente diferente entre el estado protonado y el desprotonado.

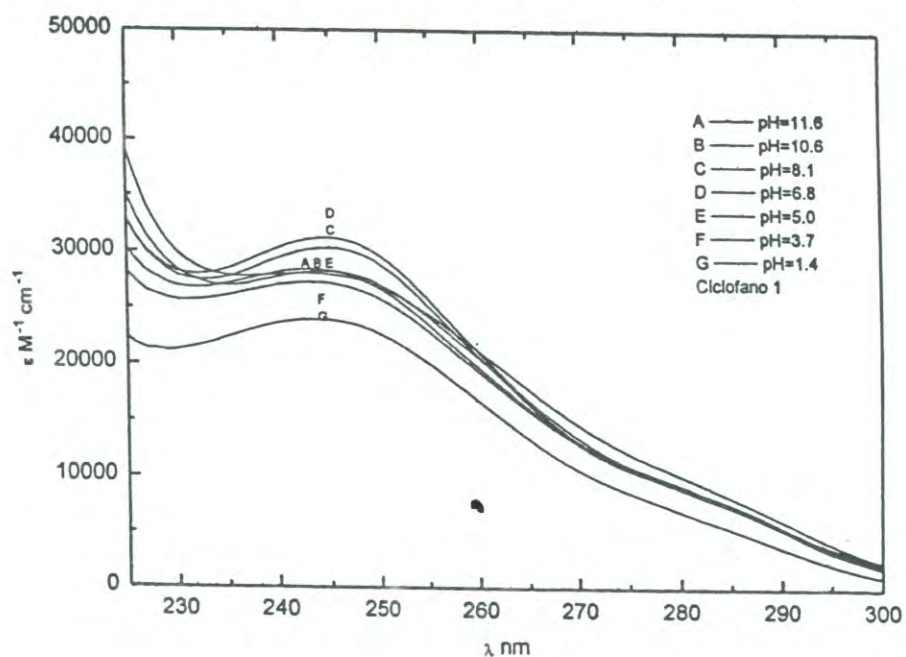


Figura 41. Espectro electrónico de ciclofano **1** a diferentes valores de pH.

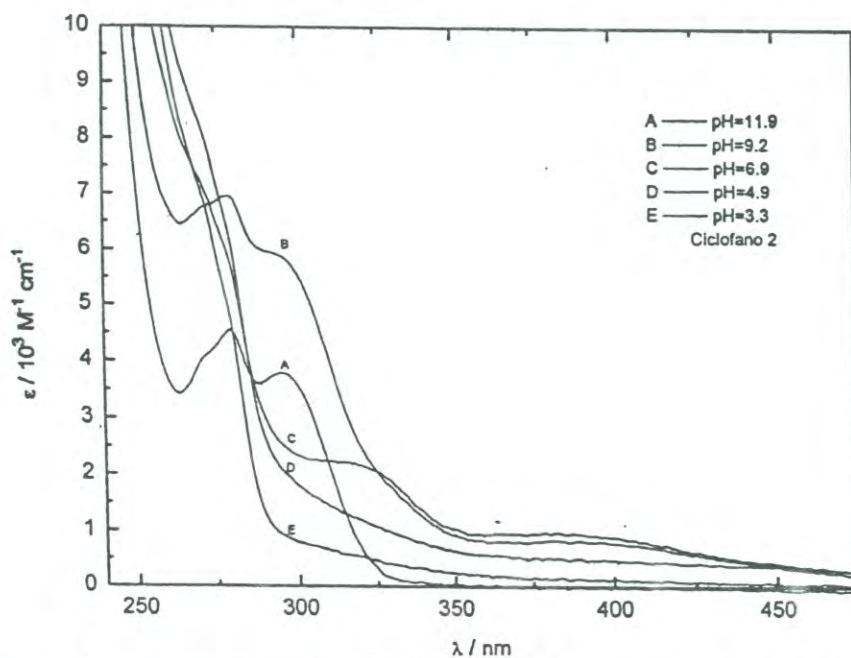


Figura 42. Espectro electrónico del ciclofano **2** a diferentes valores de pH.

De hecho, el espectro de RMN ^1H reportado para el ciclofano **2**⁽²⁸⁾ también presenta diferencias importantes con los demás miembros de la serie. A continuación se resumen algunos resultados de RMN ^1H publicados por Inoue y col.⁽²⁸⁾ que son relevantes en la discusión del comportamiento de este ciclofano.

La Figura 43 presenta el desplazamiento químico con respecto al pD para cada tipo de protón de las moléculas del ciclofano **1** y del ciclofano de referencia⁽²⁸⁾. Los desplazamientos hacia campo bajo de los protones alifáticos, los cuales se encuentran en átomos de carbono unidos a nitrógenos amino, son muy pronunciados en la zona de pD de 7 - 9. Este desplazamiento simultáneo de las señales indica que la primera protonación se presenta en los nitrógenos amino a dichos valores de pD. Los cambios conformacionales de los ciclofanos durante la protonación provocan un desplazamiento muy pequeño de los protones aromáticos ($\Delta\delta=0.075$ ppm). La segunda protonación se da en los grupos $-\text{COOH}$ a $\text{pD}<7$, provocando otro cambio significativo en el desplazamiento químico de los protones de los grupos $-\text{CH}_2-$ unidos a dichos grupos.

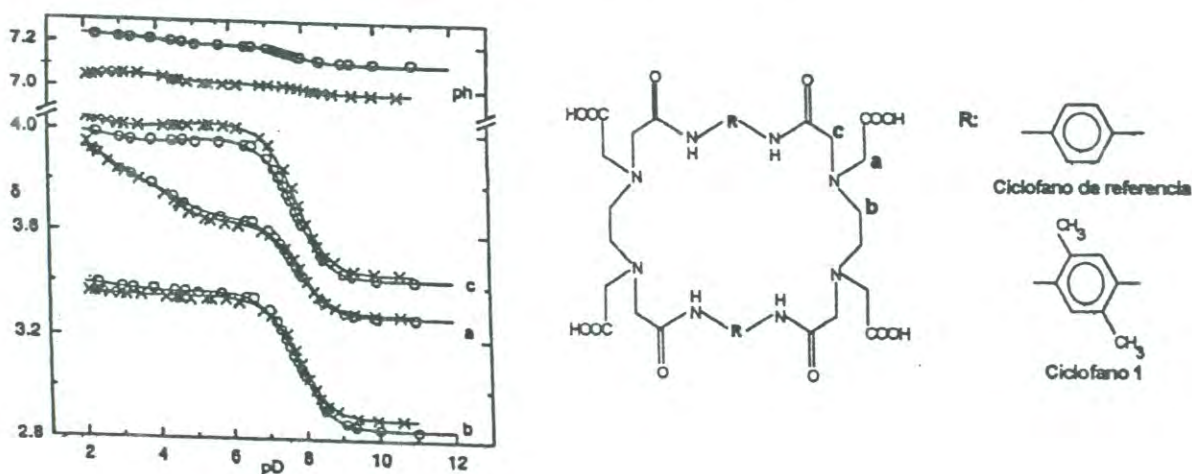


Figura 43. Desplazamientos químicos (δ) en RMN ^1H con respecto al pD observados para el ciclofano de referencia (o) y ciclofano **1** (x).

La Figura 44 muestra los cambios en los desplazamientos químicos que sufren los protones de la molécula de ciclofano **2** al variar el pD. En este caso, durante la protonación de los nitrógenos amino, el cambio de desplazamiento químico de los grupos metilo unidos a los anillos aromáticos es significativamente mayor ($\Delta\delta=0.125$ ppm) que para los protones aromáticos de ciclofano **1** y el ciclofano de referencia. Esta diferencia no se puede atribuir al efecto inductivo de la protonación, ya que el centro de protonación se encuentra lejos de los grupos metilo de los anillos aromáticos. Se propone entonces que la diferencia en desplazamiento químico entre las especies protonada y desprotonada es debido a un cambio significativo en la conformación de la molécula. Este cambio en la conformación ubica a los grupos metilo de la especie protonada en una región de mayor desprotección en la corriente anular, respecto a la especie no protonada.

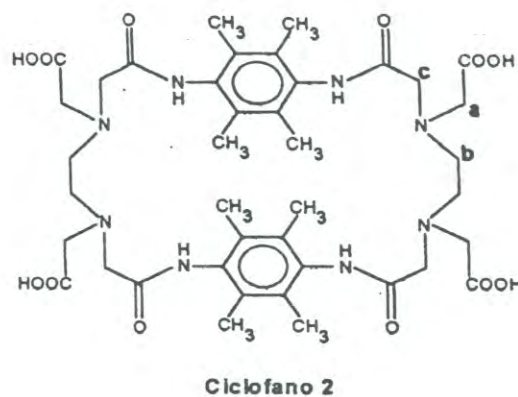
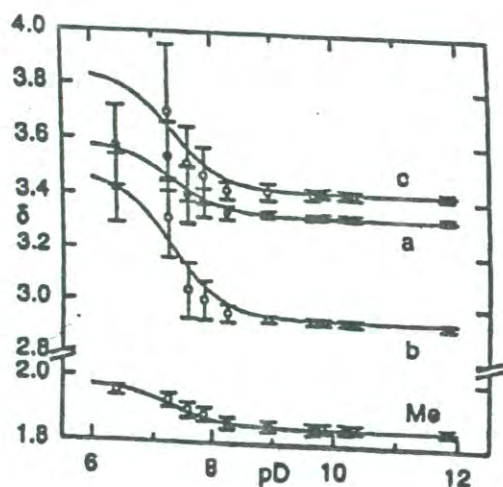


Figura 44. Desplazamiento químico (δ) en RMN ^1H con respecto al pD observados para el ciclofano **2**.

Otras dos observaciones del espectro de RMN ^1H proporcionan importante evidencia acerca de las restricciones estéricas que imponen los grupo metilo en el ciclofano **2**:

(1) En los espectros de los ciclofanos **1** y **2**, a valores de $\text{pD} > 9$ se observan cuatro señales agudas correspondientes a los protones alifáticos, lo que indica que las dos subunidades aromáticas y las dos fracciones EDTA de los macrocíclicos son químicamente equivalentes debido a una rápida fluctuación interna. Por debajo de ese valor de pD , de forma simultánea al desplazamiento a campo bajo, en los espectros del ciclofano **2** ocurre un ensanchamiento extraordinario de las señales de los protones alifáticos (Figura 45⁽²⁸⁾), lo cual no sucede en el ciclofano **1** ni en el ciclofano de referencia^(28,30). Como se indicó anteriormente, la primera protonación de los macrocíclicos se da en uno de los nitrógenos amino de cada fracción $>\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}<$; bajo esta situación existe un intercambio intramolecular del protón entre ambos átomos de nitrógeno. En el caso del ciclofano **1** la velocidad de intercambio es alta respecto a la velocidad de observación del fenómeno de RMN, y por lo tanto las señales se mantienen agudas durante la protonación. En contraste, el intercambio de protón del ciclofano **2** protonado se ve obstaculizado por el efecto estérico entre los grupos amida y los grupos tetrametilfenileno, disminuyendo su velocidad hasta producir el ensanchamiento extremo de las señales.

(2) La constante de protonación (β) de un ácido débil, determinada a partir de las señales de RMN ^1H , indica la basicidad de los átomos donadores en un medio acuoso. La constante para la primera protonación del ciclofano **2** ($\log \beta_1 = 7.30$) es significativamente menor que la constante para el ciclofano **1** ($\log \beta_1 = 7.82$), lo cual indica que los nitrógenos amino son menos básicos en el ciclofano **2**. Los sustituyentes metilo se encuentran muy distantes para afectar la densidad electrónica de los átomos donadores; en este caso, la menor basicidad de los nitrógenos amino del ciclofano **2** también puede explicarse por el efecto estérico de los grupos tetrametilfenilo de la manera siguiente: la especie protonada de un ácido débil es estabilizada cuando el

protón ácido es compartido por dos sitios donadores de electrones, lo cual incrementa la basicidad del sitio donador. Esta estabilización es menos efectiva en el ciclofano **2** debido a que la reorientación molecular que acompaña al intercambio de protón se encuentra obstaculizada por el impedimento estérico de los grupos tetrametilfenileno, tal como lo demuestra el ensanchamiento de las señales del espectro de RMN ^1H .

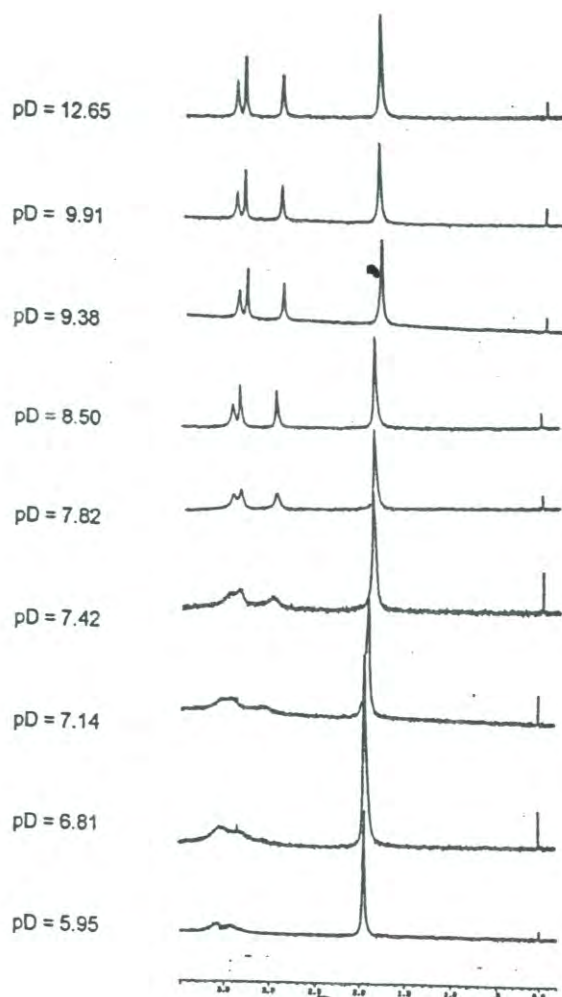


Figura 45. Espectro de RMN ^1H para el ciclofano **2** a diferentes valores de pD. Concentración 5mM; referencia: DSS⁽²⁸⁾.

De acuerdo a estos resultados es posible confirmar que el ciclofano **2** tiene una estructura con mayor impedimento estérico que la del ciclofano **1** y la del ciclofano de referencia, situación que va de acuerdo con la discusión previa de los espectros de ultravioleta-visible.

Complejos Metálicos de Ciclofanos **1** y **2**.

La primera evidencia de la formación de los complejos de estos ligandos con cobre(II) se aprecia durante la preparación de las soluciones de los mismos, ya que originalmente las soluciones de ligando son totalmente incoloras y en la solución de CuCl_2 se alcanza a percibir una ligera coloración verdosa; sin embargo, al mezclar ambas soluciones el color se torna verde oscuro, el cual es característico de los complejos de cobre⁽²⁴⁾.

Los espectros electrónicos de ambos ciclofanos cambian marcadamente cuando a una solución alcalina del receptor se le añade una solución conteniendo iones Cu^{2+} . Este comportamiento se puede apreciar en las Figuras 46 y 49, las cuales muestran los espectros electrónicos de los ciclofanos **1** y **2** en forma libre y en presencia de Cu^{2+} a $\text{pH} \approx 12$.

Efecto de la concentración de iones Cu^{2+} .

Transiciones π - π^* . En la Figura 46 se muestra la región ultravioleta de los espectros de los complejos metálicos del ciclofano **1** con razones molares $[\text{Cu}^{2+}]/[\text{Ciclofano } \mathbf{1}] = 0, 1 \text{ y } 2$. El ciclofano **1** libre presenta una banda de transición π - π^* normal para derivados de benceno a una longitud de onda de 245 nm. Sin embargo sus complejos de cobre(II) en medio básico exhiben bandas de transición π - π^* inusuales, las cuales se asemejan bastante a las bandas observadas en paraciclofanos pequeños, tales como las que se observan en la Figura 47⁽³²⁻³⁴⁾.

Las anomalías espectrales en la región ultravioleta han sido utilizadas para caracterizar a los paraciclofanos pequeños y se atribuyen a una o ambas de las siguientes causas: (1) interacciones de las nubes de electrones π entre los dos anillos

de benceno y, (2) la distorsión de los anillos de benceno de su configuración planar normal⁽³²⁻³⁴⁾.

El comportamiento de las bandas espectrales π - π^* de los ciclofanos **1** y **2** durante la complejación con iones Cu(II) se ha presentado en ciclofanos análogos⁽²⁹⁻³¹⁾ y se atribuye a la contracción de la cavidad de los ciclofanos durante la complejación, provocando que la interacción entre las superficies aromáticas distorsione los espectros electrónicos.

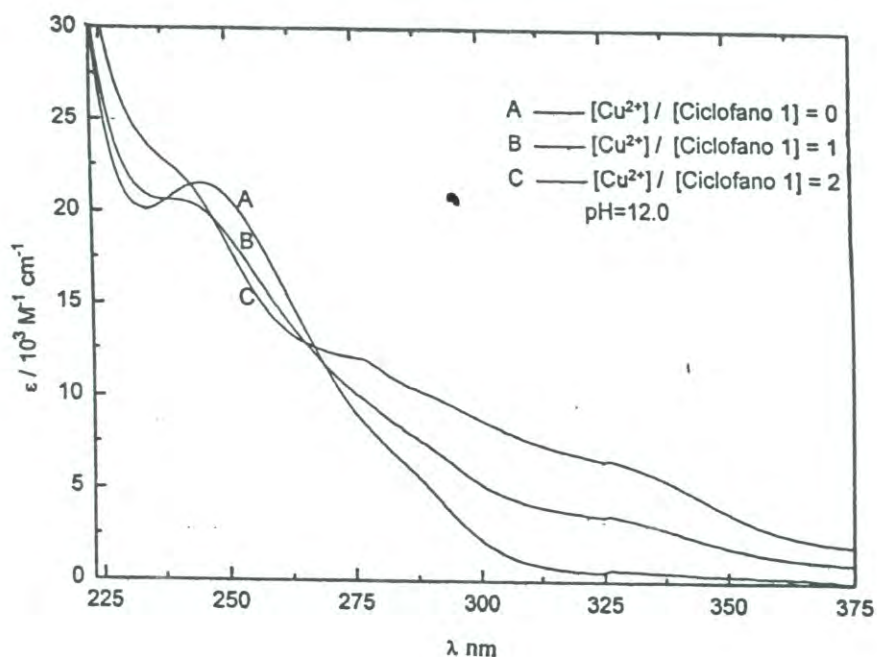


Figura 46. Región ultravioleta del espectro de ciclofano **1** a diferentes relaciones de concentración $[\text{Cu}^{2+}]/[\text{Ciclofano}]$ a pH=12.

Transiciones de Transferencia de Carga. En la Figura 48 se muestran los espectros UV-Visible obtenidos de mezclas de soluciones de Cu^{2+} y de Ciclofano (tanto para el caso de **1** como de **2**) en diferentes razones molares $[\text{Cu}^{2+}]/[\text{Ciclofano}]$ en pH ≈ 12.5 , donde se pueden observar las bandas asignadas a la transferencia de carga metal \rightarrow ligando.

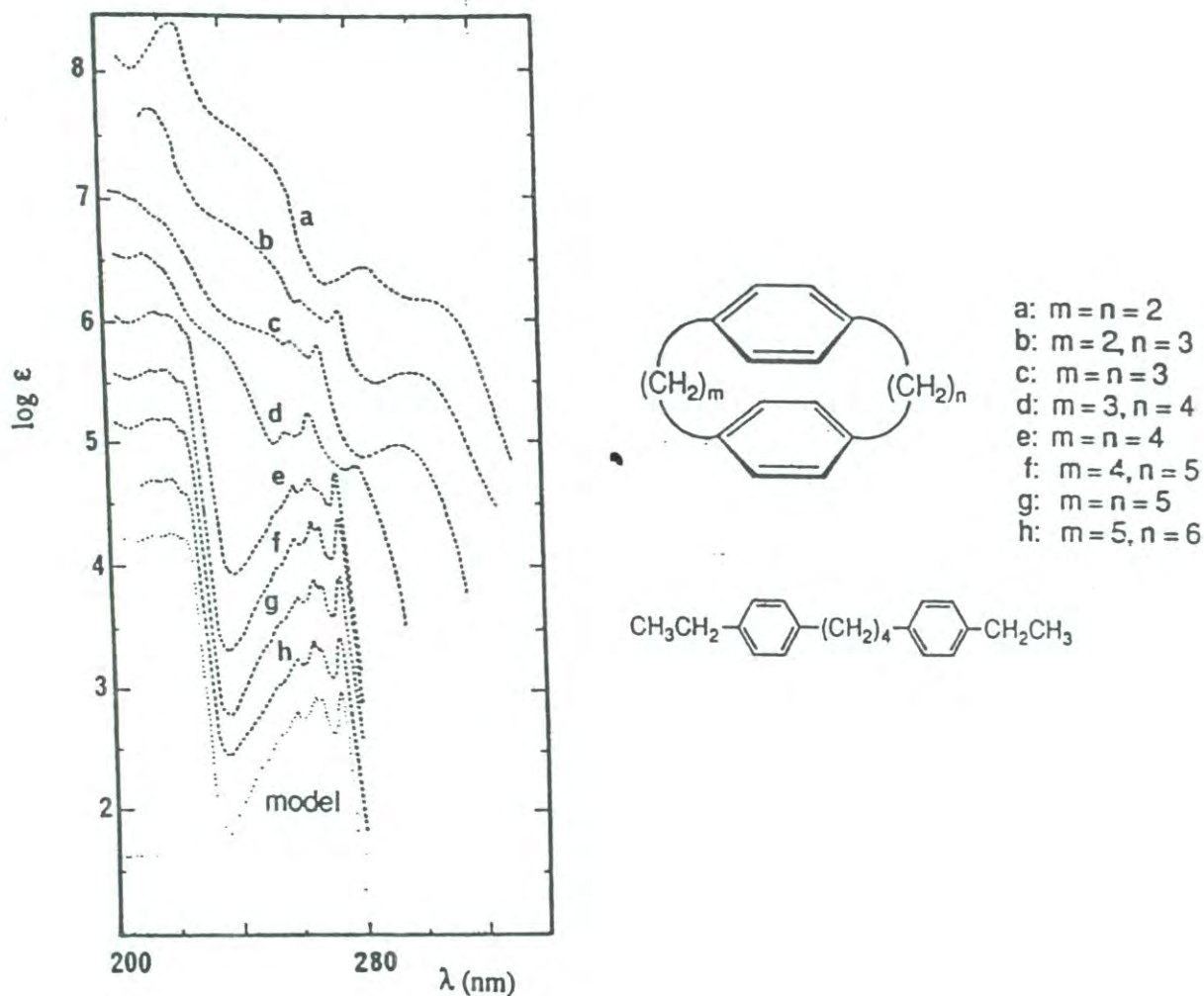


Figura 47. Espectros de absorción de la región ultravioleta de diversos [m.n]paraciclofanos en etanol al 95%. El espectro inferior corresponde al modelo de referencia de cadena abierta⁽³²⁻³⁴⁾.

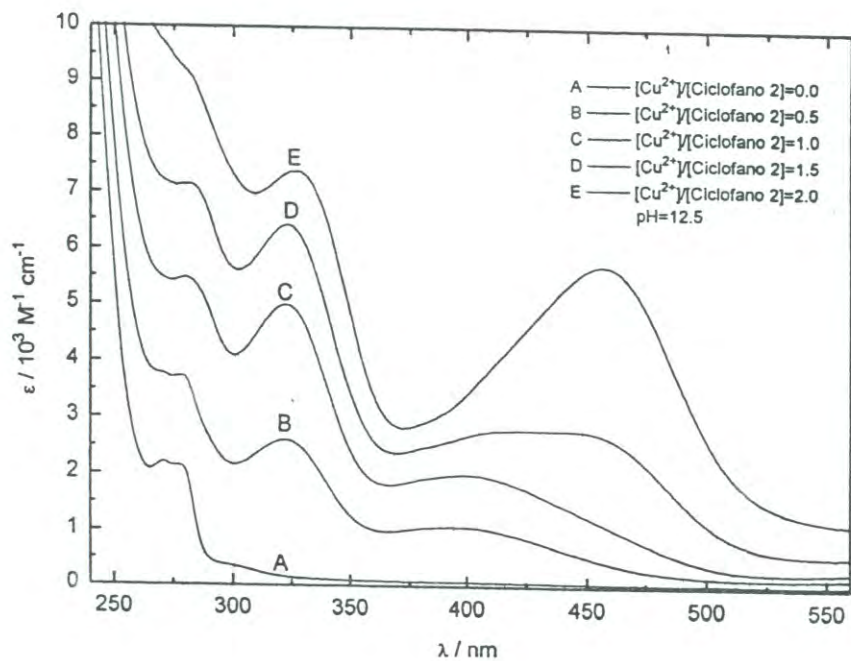
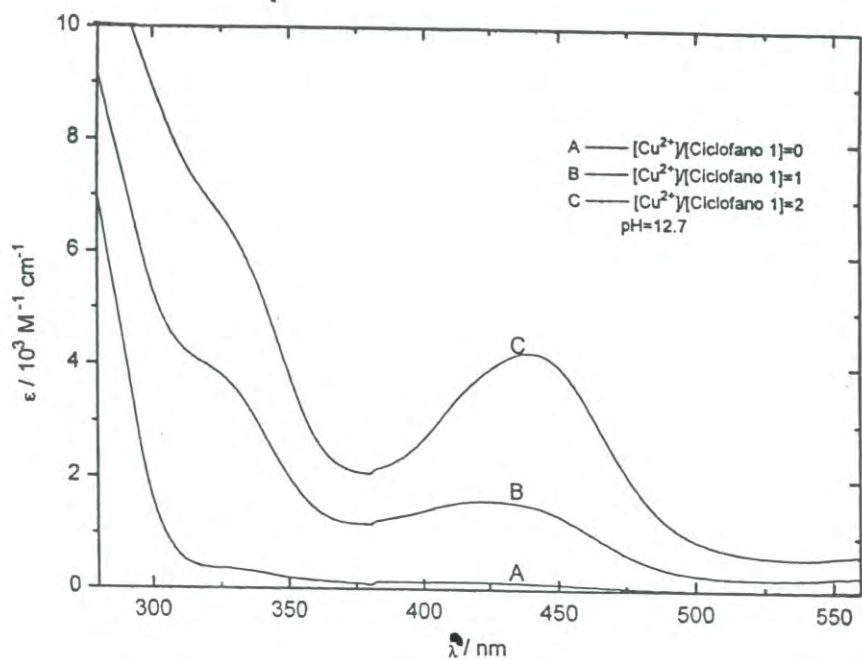


Figura 48. Espectros electrónicos de los complejos de cobre(II) de los Ciclofanos 1 y 2 a diferentes razones molares $[Cu^{2+}]/[Ciclofano]$ a $pH \approx 12.5$.

El complejo metálico del Ciclofano **1** presenta la banda de transferencia de carga a 440 nm ($\epsilon = 2100 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, en relación a Cu^{2+}), cuya forma y posición no se ven afectadas por la relación metal/ligando. Este comportamiento es similar al ciclofano de referencia y otros ciclofanos análogos.

El Ciclofano **2** presenta la banda de transferencia de carga a 385 nm cuando la relación molar $[\text{Cu}^{2+}]/[\text{L}]=1$. Sin embargo, al aumentar la relación $[\text{Cu}^{2+}]/[\text{L}]$ la banda a 385 nm desaparece, y surge una nueva banda a 450 nm. Este cambio espectral en el complejo metálico del ciclofano **2** es único dentro de la serie de ciclofanos estudiados y puede explicarse con las siguientes argumentaciones:

(1) la interacción metal-ligando en la unidad CuN_4 de la especie binuclear es diferente a la que ocurre en la especie mononuclear. La presencia del centro no coordinado en el complejo mononuclear provoca que la molécula se encuentre menos tensionada que en la especie binuclear. Por lo tanto, el grado de distorsión del complejo binuclear es mayor que en el complejo mononuclear (lo cual es confirmado por los estudios de difracción de Rayos-X de Monocristal de ambos complejos⁽²⁸⁾).

(2) ya que el grado de distorsión del complejo binuclear es mayor, la adición del ión metálico al centro no coordinado de la especie mononuclear requiere de mucho mayor energía que la formación del complejo mononuclear. De esta manera, las soluciones con $[\text{Cu}^{2+}]/[\text{L}] \leq 1$ contienen únicamente a la especie mononuclear y la especie binuclear empieza a formarse solamente cuando $[\text{Cu}^{2+}] > [\text{L}]$. En el ciclofano **1** y en toda la serie de ciclofanos análogos estudiados⁽²⁹⁻³¹⁾, regularmente se presenta un equilibrio entre las especies mono y binucleares como en el esquema de la Figura 49, aun cuando la concentración de iones cobre(II) sea menor o igual a la de ligando ($[\text{Cu}^{2+}]/[\text{L}] \leq 1$). En estos casos, la estructura macrocíclica de la especie binuclear tiene el mismo grado de tensión del complejo mononuclear y la coordinación del primer ion metálico no afecta en gran medida la adición al segundo sitio de coordinación.

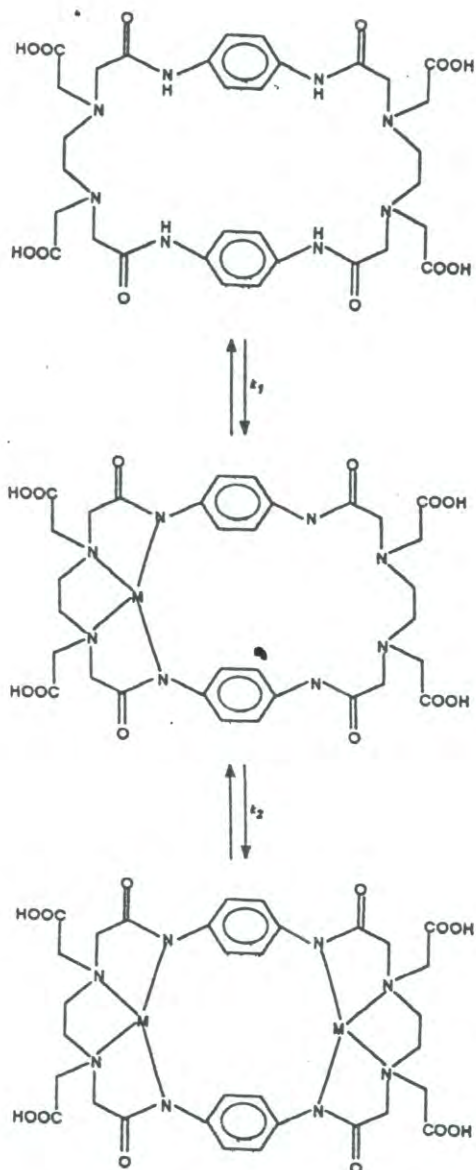


Figura 49. Equilibrio entre las especies no coordinada, mononuclear y binuclear.

Transiciones $d-d$. En la Figura 50 se muestra la región visible de los espectros de los complejos de Cu^{2+} del ciclofano **2** a diferentes razones molares $[\text{Cu}^{2+}]/[\text{Ciclofano}]$ a $\text{pH}=12.6$. En el espectro se puede apreciar una banda de absorción a $\lambda_{\text{max}}=640 \text{ nm}$ y $\epsilon=1200 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ cuando la relación $[\text{Cu}^{2+}]/[\text{Ciclofano } \mathbf{2}]=2$; esta absorción es debida a transiciones electrónicas entre los orbitales d del ion metálico y corresponden a las

transiciones $E_g \leftarrow B_{1g}$ y $B_{2g} \leftarrow B_{1g}$, las cuales son muy parecidas en energía por lo que se observa una sola banda ancha. La transición $A_{1g} \leftarrow B_{1g}$ es demasiado pequeña para ser observada en el espectro visible. Como es de esperarse, a medida que la concentración de iones Cu^{2+} es mayor, la intensidad de la banda $d-d$ aumenta.

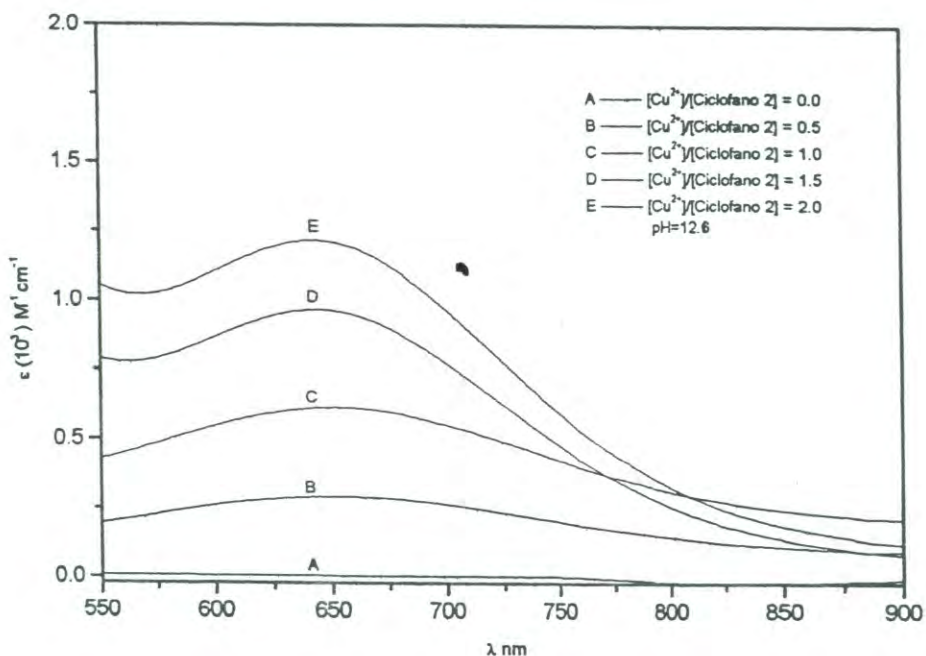


Figura 50. Región visible del espectro electrónico de los complejos de cobre(II) del ciclofano 2 a diferentes relaciones de concentración a pH=12.6.

Una observación interesante en este espectro es que cuando la relación de concentración $[\text{Cu}^{2+}]/[\text{Ciclofano 2}]$ es ≤ 1 , λ_{max} se desplaza de 640 nm a 650 nm lo cual se atribuye a un cambio en la geometría de coordinación.

En la Figura 51 se muestran los espectros de los complejos metálicos del Ciclofano 1 a distintas relaciones $[\text{Cu}^{2+}]/[\text{Ciclofano 1}]$ a pH=12.7, donde se aprecia

también una banda de transición $d-d$ a una longitud de onda máxima de 640 nm y $\epsilon \approx 550$ cuando la relación de concentraciones es igual a 1 y 2.

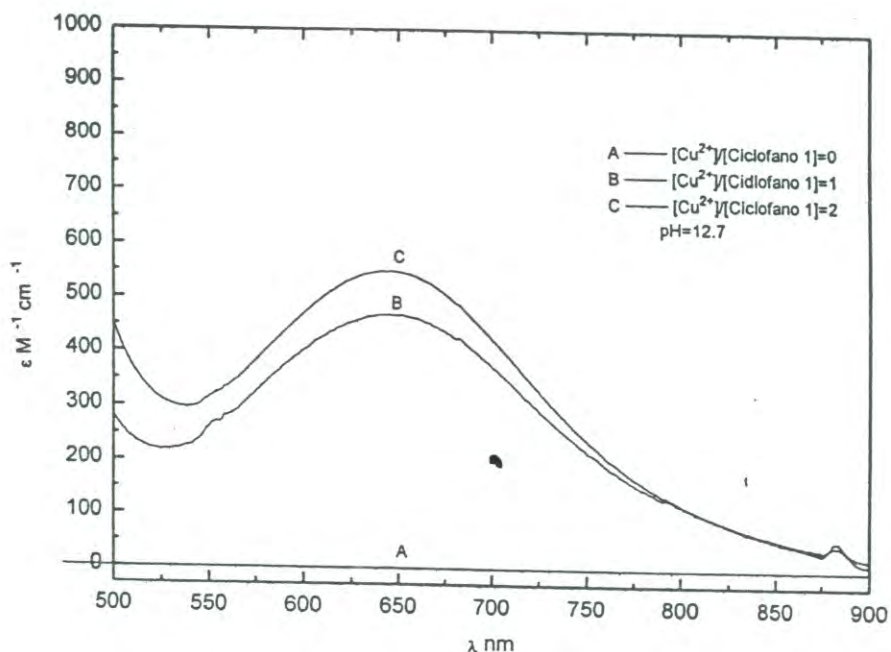


Figura 51. Región visible del espectro electrónico de los complejos de cobre(II) del ciclofano **1** a diferentes relaciones de concentración a pH=12.6.

Efecto del pH.

Transiciones de Transferencia de Carga. Las Figuras 52 y 53 muestran los espectros electrónicos de los complejos de cobre(II) de los ciclofanos **1** y **2** respectivamente, a diferentes valores de pH. La intensidad de la banda de transferencia de carga que se observa en los complejos de ambos ciclofanos a valores altos de pH disminuye drásticamente a pH ácido. Así, tenemos que una solución de Cu^{2+} -ciclofano **2** en relación molar $[\text{Cu}]/[\text{Ligando}]=2$ exhibe una fuerte banda de transferencia de carga a 450 nm a pH=12 (Figura 53). Sin embargo, a $\text{pH}<7$ la banda se debilita rápidamente con el decremento del pH; por ejemplo, la intensidad de la banda a $\text{pH} \approx 3$ es apenas el 40% de aquella a $\text{pH} \approx 12$.

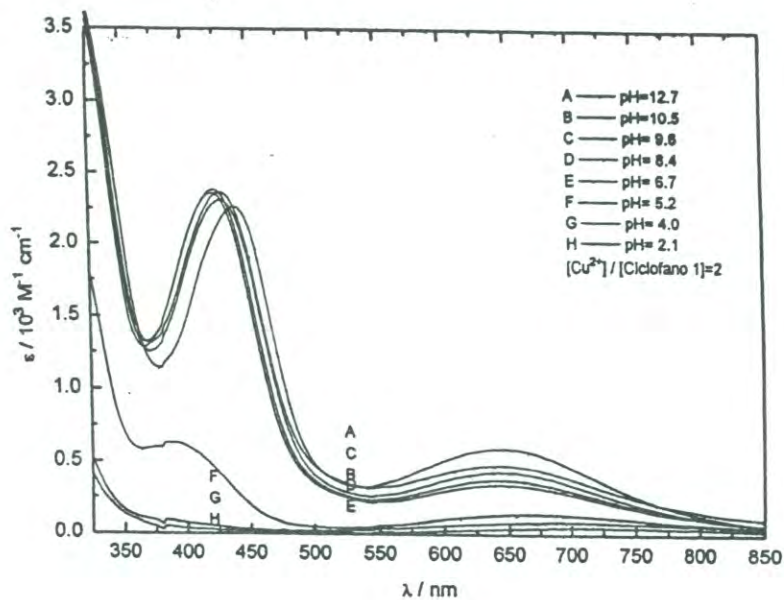


Figura 52. Espectros electrónicos de los complejos de cobre(II) del ciclofano 1 a diferentes valores de pH.

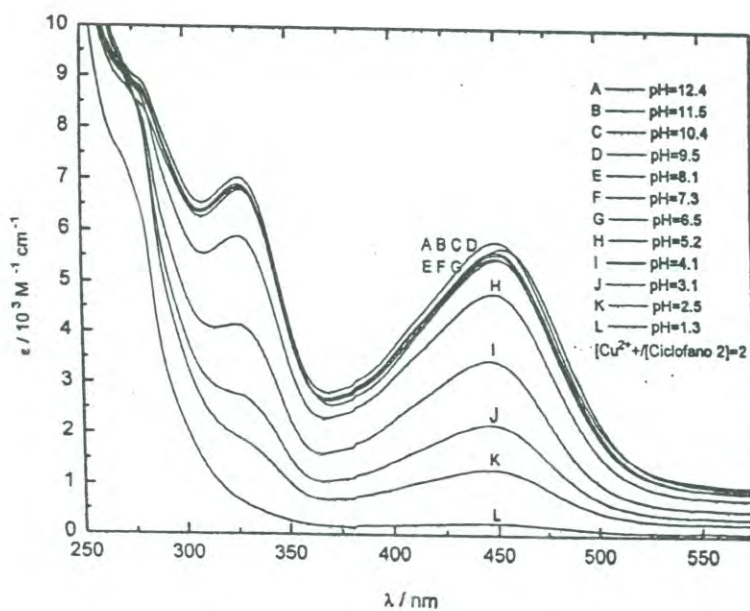


Figura 53. Espectros electrónicos de los complejos de cobre(II) del ciclofano 2 a diferentes valores de pH.

Esta fuerte dependencia con el pH que muestran las bandas de TC se ha observado para los demás ciclofanos análogos y se debe a la interconversión entre la estructura de geometría octaédrica formada en soluciones ácidas y la estructura de geometría plano cuadrada formada en soluciones alcalinas, como las que se muestran en la Figura 54. En la estructura con geometría plano cuadrada, los átomos de nitrógeno de amida desprotonados están coordinados al ion metálico por lo que en el espectro, aparece la banda de transferencia de carga a través del enlace $\text{Cu-N}_{\text{amida}}$. En cambio en la estructura con geometría octaédrica la coordinación con los grupos amida es a través de los átomos de oxígeno, por lo que se pierde la conjugación electrónica y por lo tanto la banda de transferencia de carga desaparece del espectro.

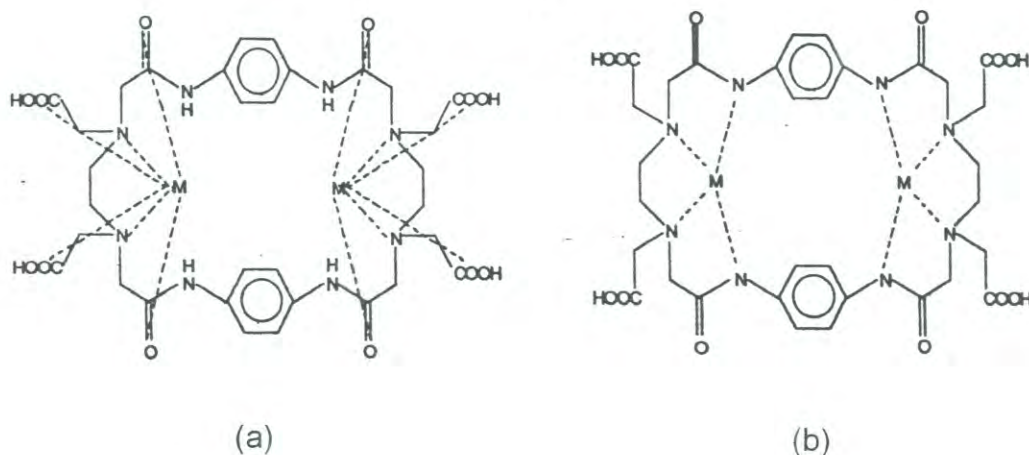


Figura 54. Geometrías adoptadas por los ciclofanos de este trabajo: (a) octaédrica en soluciones ácidas y (b) plano cuadrada en soluciones alcalinas.

Transiciones $\pi-\pi^*$. La Figura 55 muestra el espectro del complejo de Cu^{2+} del Ciclofano **1** en relación de concentraciones $[\text{Cu}^{2+}]/[\text{Ligando}]=2$ a diferentes valores de pH. Como se puede observar, en el intervalo de pH de 7-12 aparecen las bandas de transición $\pi-\pi^*$ inusuales discutidas anteriormente. Sin embargo, al ir disminuyendo el

pH, la forma de las bandas empieza a parecerse a aquéllas que presentan los ciclofanos grandes; de hecho, a pH = 2.1 se asemejan bastante a los espectros de los ligandos no coordinados. Este comportamiento se presenta también en el Ciclofano 2.

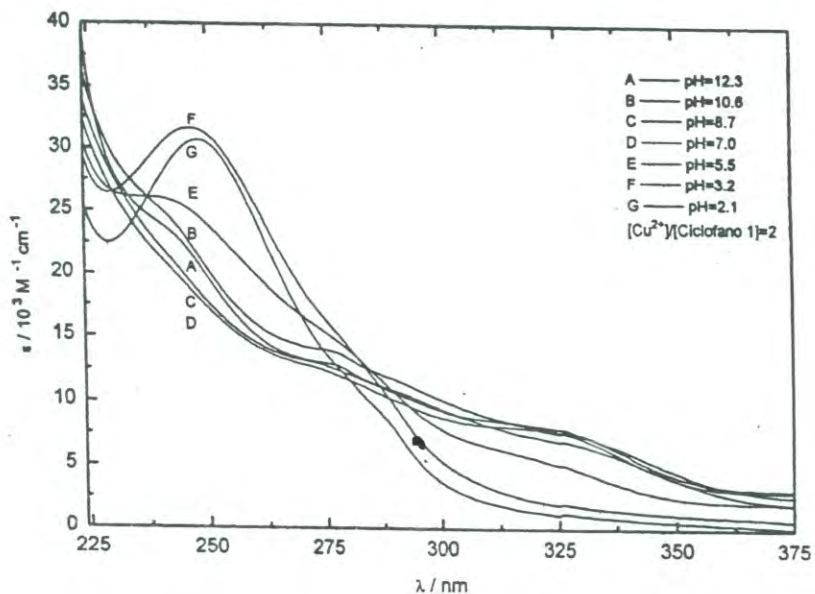


Figura 55. Región ultravioleta de los espectros electrónicos de los complejos de cobre(II) del Ciclofano 1 en relación $[Cu^{2+}]/[Ciclofano]=2$ a diferentes valores de pH.

El comportamiento de la banda debida a la transición $\pi - \pi^*$ también puede explicarse con base en el cambio de geometría del complejo binuclear: en pH alcalino, al coordinarse el Cu(II) con los nitrógenos amida directamente unidos a los grupos aromáticos, el enlace $-N-Cu-N-$ provoca la contracción del anillo macrocíclico y consecuentemente los anillos aromáticos se aproximan entre sí provocando la distorsión de la banda $\pi-\pi^*$ debido a los efectos transanulares discutidos anteriormente. Al bajar el pH se pierde la coordinación con los nitrógenos de amida, la cavidad del macrocíclico se extiende, los grupos fenilo se alejan y se eliminan las interacciones entre los sistemas π , por lo que ahora la banda se asemeja bastante a la de los ciclofanos libres.

Transiciones $d-d$. El cambio en la geometría del complejo metálico también es apoyado por el estudio de la banda $d-d$ que aparece en la región visible del espectro en la Figura 56. Para el Ciclofano **1** a $\text{pH}=12.7$, la banda de la transición $d-d$ se observa a 648 nm con $\epsilon=597 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$; a medida que el valor de pH disminuye la banda se debilita y se desplaza a mayor longitud de onda; por ejemplo, a $\text{pH}=5$ se observa $\lambda_{\text{max}}=662 \text{ nm}$ con $\epsilon=143 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$. Este tipo de cambio de la banda $d-d$ es indicativo de la interconversión de la estructura de plano cuadrada a octaédrica y ha sido reportado para complejos binucleares del ciclofano de referencia y otros ciclofanos relacionados⁽²⁹⁻³¹⁾.

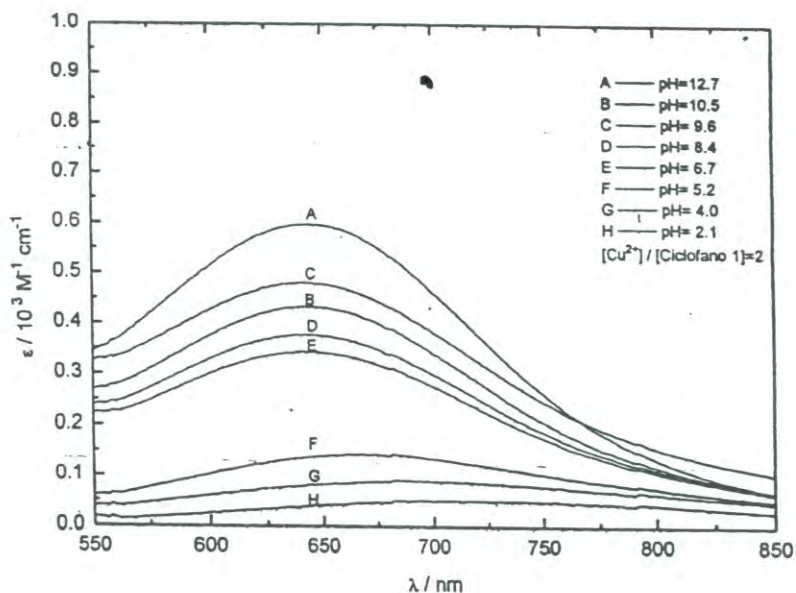


Figura 56. Región visible de los espectros electrónicos de los complejos de cobre(II) del Ciclofano **1** en relación $[\text{Cu}^{2+}]/[\text{Ciclofano}]=2$ a diferentes valores de pH .

Así también, en la Figura 57 se observa la absorción del complejo de cobre del Ciclofano **2** debida a la transición $d-d$ a 637 nm con $\epsilon=544 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ a $\text{pH}=12.4$. En este caso también se observa la dependencia del pH sobre la geometría de coordinación del complejo ya que al disminuir el pH se presenta el mismo efecto que en el caso del

complejo del ciclofano **1**, por ejemplo a pH=3.1 el máximo de absorción se desplaza a 648 nm y el coeficiente de extinción molar decrece en su valor hasta $210 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

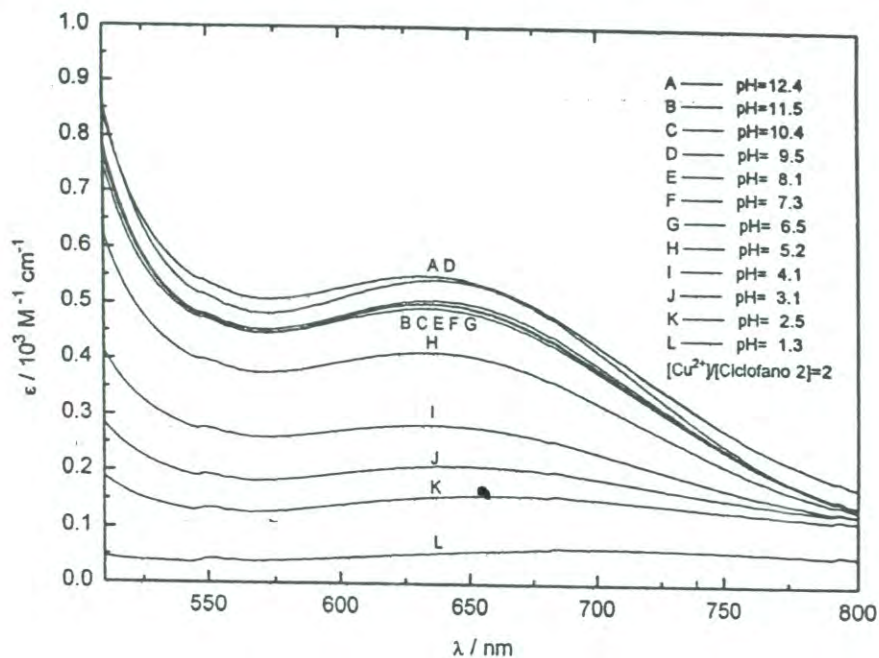


Figura 57. Región visible de los espectros electrónicos de los complejos de cobre(II) del Ciclofano **2** en relación $[\text{Cu}^{2+}]/[\text{Ciclofano}]=2$ a diferentes valores de pH.

Ciclofano **3**.

Para el estudio del comportamiento de los complejos metálicos del Ciclofano **3** se tomaron como referencia los dos ciclofanos señalados en la Figura 40, cuya diferencia entre ellos es el grupo que separa a los anillos aromáticos. Se espera que el grupo $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ proporcione mayor rigidez a la cavidad del ligando

En la figura 58 se puede observar la banda de absorción que presenta el ciclofano **3** (espectro **A**) a pH=12 a una longitud de onda máxima de 248 nm ($\epsilon=63,640 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), atribuida a la transición $\pi-\pi^*$. Esta banda es similar a la que presentan los ciclofanos análogos utilizados como referencia^(30, 31).

Complejos Metálicos del Ciclofano 3.

La forma de las bandas π - π^* ($\lambda_{\text{max}} = 250 \text{ nm}$, $\epsilon = 32260 \text{ cm}^{-1}$) y de las bandas d - d ($\lambda_{\text{max}} = 700 \text{ nm}$, $\epsilon = 214 \text{ cm}^{-1}$) (con $[\text{Cu}^{2+}]/[\text{Ligando}] = 2$ a $\text{pH} = 12$) resultaron similares a las del Ciclofano 1, así como a las de los Ciclofanos de referencia y se muestran en la Figura 58. Se puede decir entonces que la introducción de los grupos $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ no altera considerablemente la conformación del macrociclo con respecto a sus compuestos análogos.

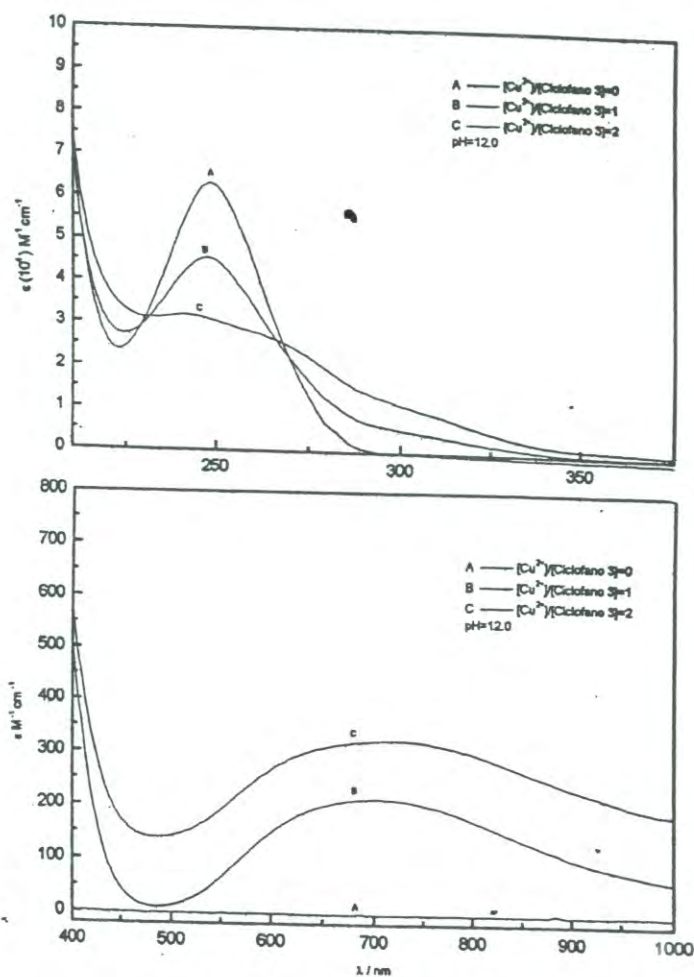


Figura 58. Región ultravioleta (arriba) y región visible (abajo) del espectro electrónico de los complejos de cobre(II) del Ciclofano 3 a diferentes relaciones de concentración $[\text{Cu}^{2+}]/[\text{Ciclofano 3}]$ a $\text{pH} = 12$.

Del estudio para observar el efecto del pH sobre la complejación también se obtuvieron resultados similares a los del Ciclofano **1** y a los Ciclofanos de referencia como pueden verse en las Figuras 59 y 60

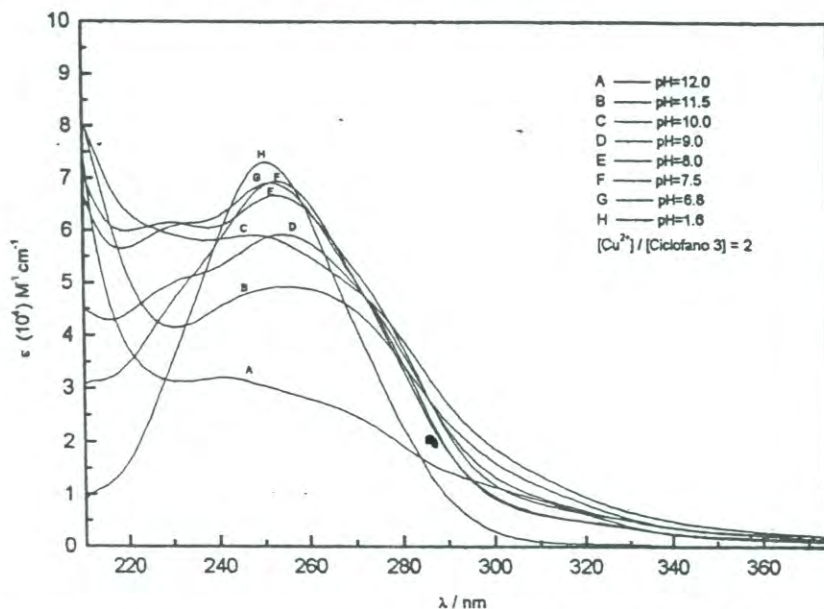


Figura 59. Región ultravioleta de los complejos de Cu(II) del Ciclofano **3** en relación de concentración $[Cu^{2+}]/[Ciclofano\ 3]=2$ a diferentes valores de pH.

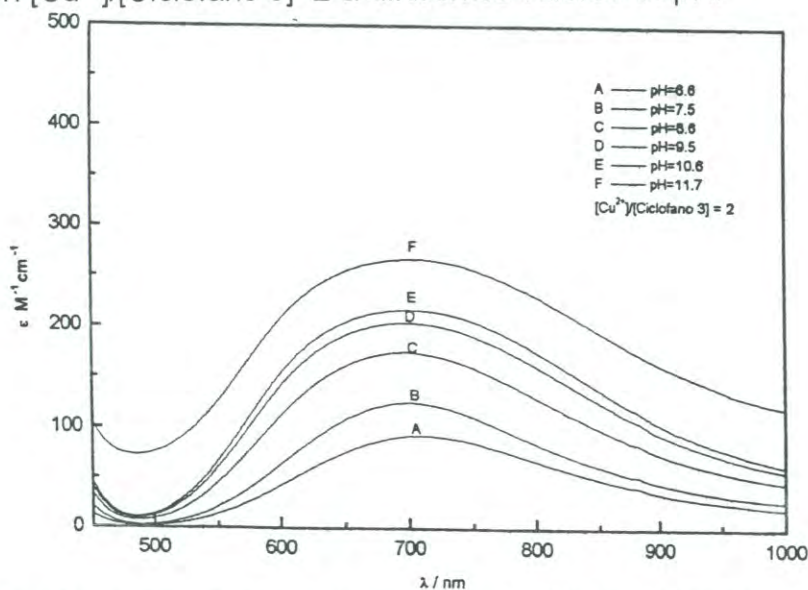


Figura 60. Región visible de los complejos de Cu(II) del Ciclofano **3** en relación de concentración $[Cu^{2+}]/[Ciclofano\ 3]$ a diferentes valores de pH.

Ciclofano 4.

El ciclofano **4** presenta un máximo de absorción a 290 nm con un coeficiente de absorción molar de $62,300 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ a $\text{pH}=11.4$. Al medir el efecto de la variación del pH sobre el espectro electrónico no se observaron cambios significativos en la forma ni en la intensidad de la banda, lo que nos lleva a concluir que la protonación del macrociclo no causa alteraciones en la conformación de este ligando (Figura 61).

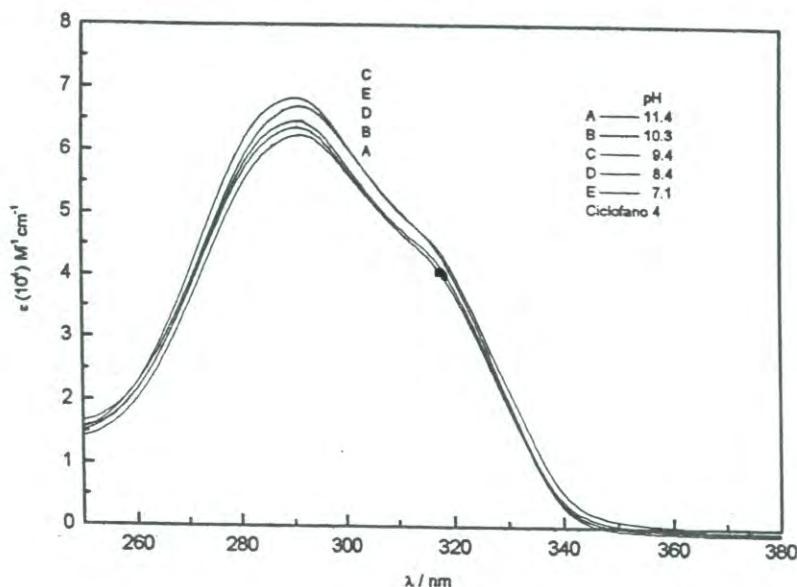


Figura 61. Espectro electrónico del Ciclofano **4** a diferentes valores de pH

Complejos metálicos del Ciclofano 4.

Transiciones $\pi-\pi^*$. En el caso del Ciclofano **4**, la banda de la transición $\pi-\pi^*$ en 290 nm a $\text{pH}=10.6$, no se ve alterada de manera considerable cuando se lleva a cabo la complejación con iones Cu^{2+} ya que, como se observa en la Figura 62, a medida que la concentración del metal aumenta, la intensidad del pico apenas disminuye de $73,800 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ a $\approx 66,600 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$; además, se mantiene la forma de la banda, a diferencia de los ciclofanos anteriores.

Bandas de Transferencia de Carga. En la Figura 63 se muestran las bandas de transferencia de carga que exhiben los complejos de cobre(II) del Ciclofano **4** a

diferentes relaciones de concentración $[\text{Cu}^{2+}]/[\text{Ciclofano}]$ a $\text{pH}=10.6$. El ligando en forma libre no presenta ninguna absorción desde los 350 nm en adelante. Sin embargo, cuando a una solución de ligando se añaden iones Cu^{2+} en relaciones $[\text{Cu}^{2+}]/[\text{Ciclofano}]= 0.5, 1.0$ y 2.0 , se observa la aparición de una nueva banda alrededor de los 370 nm atribuible a la transferencia de carga metal-ligando.

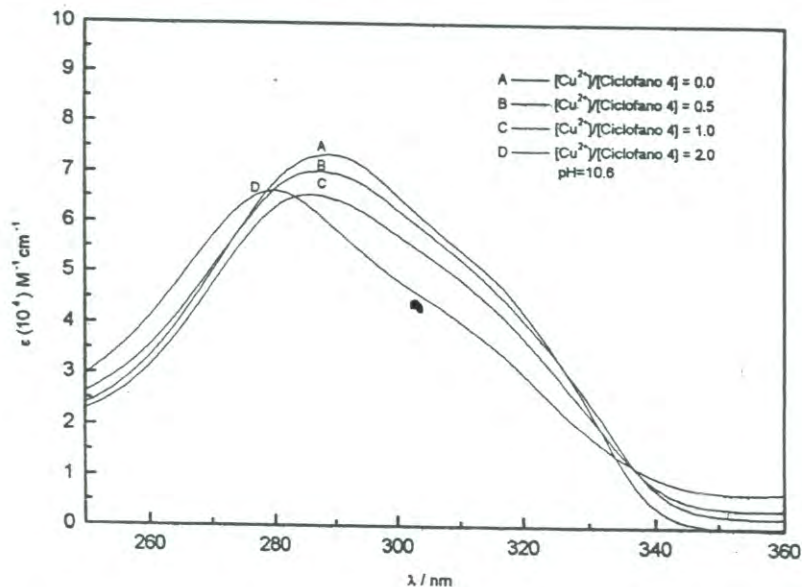


Figura 62. Región ultravioleta de los espectros electrónicos de los complejos de cobre(II) del Ciclofano 4 a diferentes relaciones de concentración a $\text{pH}=10.6$

Transiciones $d-d$. En la Figura 64 se muestra la región visible de los espectros discutidos en la sección anterior en donde se observa la banda de transición $d-d$ del cobre ($\text{pH}=10$); como se puede observar, la banda aparece a una longitud de onda máxima $\lambda_{\text{max}}=635$ nm, misma que se mantiene constante independientemente de la concentración del metal. Así también, el valor de ϵ con respecto al cobre, se mantiene alrededor de $400 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Estos valores, de acuerdo a reportes de estudios anteriores⁽²⁹⁻³¹⁾ son indicativos de la formación de un complejo con geometría plano cuadrada en medio básico.

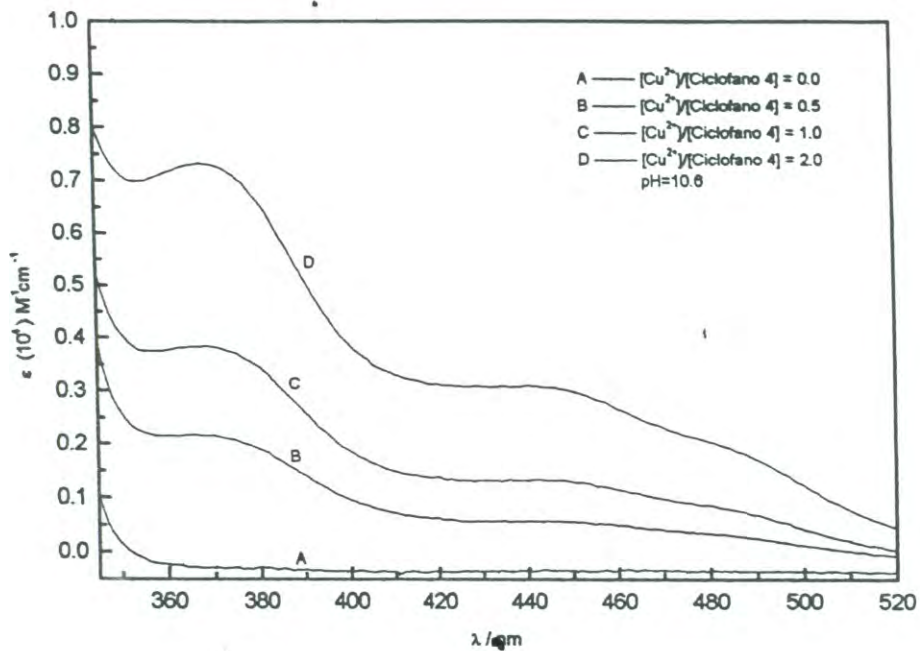


Figura 63. Bandas de transferencia de carga de los complejos de cobre(II) del Ciclofano 4 a diferentes relaciones de concentración a pH=10.6.

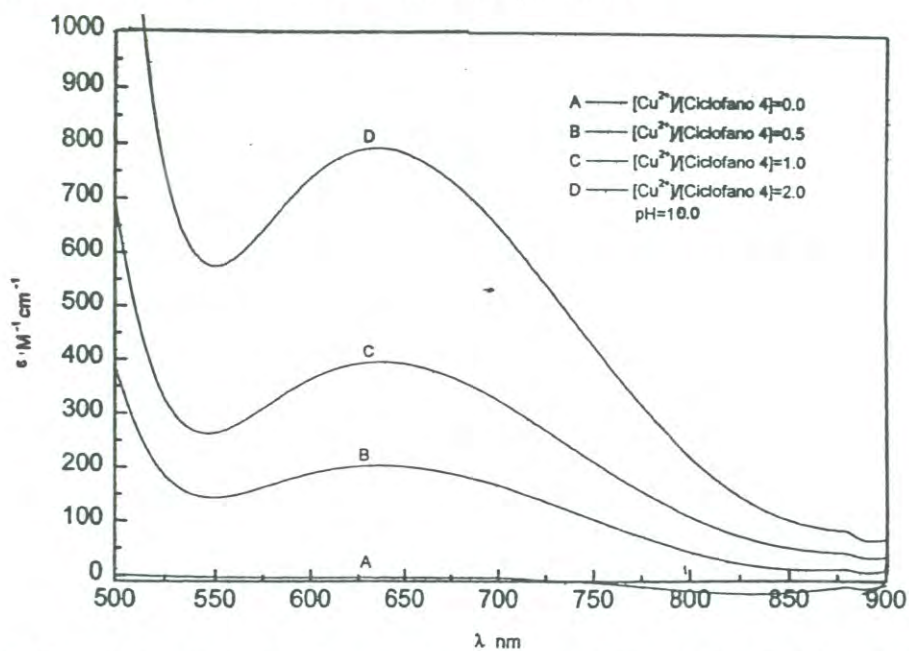


Figura 64. Bandas de transición d-d de los complejos de cobre(II) del Ciclofano 4 a diferentes relaciones de concentración a pH=10.6.

La banda d-d y la banda de transferencia de carga indican la coordinación con los nitrógenos amida cuando el ligando está desprotonado. El comportamiento de la banda $\pi-\pi^*$ no sigue el patrón del Ciclofano **1** ni de los ciclofanos de referencia, en los que la banda se ve distorsionada de su forma normal a causa del acercamiento de las unidades aromáticas debido a la complejación. Inoue y colaboradores^(29, 30) trabajaron con un ciclofano similar a los reportados en este trabajo cuyas unidades aromáticas son dos grupos naftaleno; en dicho trabajo, los autores concluyen que los [n,n]naftalenofanos con diferentes tipos de cadena presentan una variedad de patrones espectrales dependiendo de la forma en que se “apilan” los grupos naftaleno al momento de la coordinación metálica. De acuerdo a esto, en el caso del Ciclofano **4**, es probable que durante la contracción del anillo macrocíclico, las unidades aromáticas se apilen de manera que no queden situadas cara a cara, evitándose las interacciones transanulares y la distorsión de los anillos aromáticos de su configuración plana.

CONCLUSIONES

De acuerdo con estudios realizados en este trabajo para los Ciclofanos **1-4** y sus complejos de cobre(II) se deduce que presentan en común el siguiente comportamiento:

- Se lleva a cabo la formación de complejos metálicos binucleares cuya geometría de coordinación cambia con el pH de la solución: de plano cuadrada en pH alcalino a octaédrica en pH ácido.
- En la geometría plano cuadrada la coordinación es a través de los dos nitrógenos amina y los dos nitrógenos amida cargados negativamente. En medio ácido, los nitrógenos amida están protonados y la coordinación se da entonces con los dos oxígenos de los carbonilos amida, los dos carboxilatos y los dos nitrógenos amina.
- La complejación metálica en medio alcalino da como resultado la contracción de la cavidad presentando espectros de ultravioleta anormales (excepto para Ciclofano **4**), como resultado de las interacciones $\pi-\pi^*$ entre las unidades aromáticas y distorsión de la configuración plana de las mismas.

De particular interés resulta el Ciclofano **2**, el cual tiene una estructura con elevada tensión estérica debida a la introducción de los cuatro grupos metilo en el anillo aromático. De esta forma, las distintas conformaciones que este macrociclo puede adoptar están estrechamente ligadas con la especie protonada y desprotonada.

El efecto estérico es incrementado con la complejación metálica. El cambio espectral inusual en el complejo del Ciclofano **2** lleva a concluir que las interacciones metal-ligando en el complejo binuclear son diferentes a las del complejo mononuclear, por lo que se deduce que la adición del segundo ion metálico requiere de mucha mayor energía que la ocupación del primer centro del ligando. De esta manera, la especie binuclear se presenta sólo cuando la relación molar $[\text{Cu}^{2+}]/[\text{Ligando}] > 1$ y los cambios

espectrales son consecuencia de los cambios conformacionales de la molécula de ligando, la cual presenta una alta tensión estérica cuando se encuentra formando el complejo binuclear.

Los complejos metálicos de Ciclofano **3** presentan propiedades espectroscópicas similares a los de Ciclofanos análogos por lo que se concluye que la introducción de grupos $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ como puente entre los grupos fenileno de los macrociclos no altera su conformación con respecto a la de sus compuestos de referencia.

En el caso del Ciclofano **4** se concluye que, a diferencia de los demás Ciclofanos estudiados, sus complejos metálicos no presentan distorsión de las bandas $\pi-\pi^*$ debido al arreglo de las unidades aromáticas durante la complejación, lo cual evita las interacciones transanulares.

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- 1) A.E. Martell y R.D. Hancock, *Metal Complexes in Aqueous Solutions*, Editorial Plenum Press, New York, 1996. p63-120.
- 2) L. Stryer, *Biochemistry*, Segunda edición. Ed. W.H. Freeman and Company. New York, 1981. p431-453.
- 3) G.A. Melson, *Coordination Chemistry of Macrocyclic Compounds*, Editorial Plenum Press, New York, 1979. p1-6.
- 4) L.F. Linday, *The Chemistry of Macrocyclic Ligand Complexes*, Editorial Cambridge University Press, New York, 1989.
- 5) Y. A. Zolotov, *Macrocyclic Compounds in Analytical Chemistry*, Editorial John Wiley & Sons, Inc., New York, 1997. p41-62.
- 6) B.G. Cox y H. Schneider, *Coordination and Transport Properties of Macrocyclic Compounds in Solution*, Editorial Elsevier Science Publishers. New York, 1992.
- 7) J. Rebek, Jr., "Model Studies in Molecular Recognition", *Science* 235 (1987) 1478-1483.
- 8) F. Diederich, "Molecular Recognition in Aqueous Solution", *J. Chem. Educ.* 67 (1990) 813-820.
- 9) H.J. Schneider, "Mechanisms of Molecular Recognition: Investigation of Organic Host-Guest Complexes", *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 30 (1991) 1417-1436.
- 10) S.H. Gellman, "Introduction: Molecular Recognition", *Chem. Rev.* 97 (1997) 1231-1232.
- 11) A.D. Hamilton, "Molecular Recognition. Design and Synthesis of Artificial Receptors Employing Directed Hydrogen Bonding Interactions", *J. Chem. Educ.* 67 (1990) 821-828.
- 12) J.M. Lehn, "Supramolecular Chemistry - Scope and Perspectives. Molecules, Supermolecules, and Molecular Devices", *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 89-112.

- 13) J.M. Lehn, *Supramolecular Chemistry. Concepts and Perspectives*, Editorial VCH, Alemania, 1995. p11-30.
- 14) E.J. Baran, *Química Bioinorgánica*, Editorial McGraw-Hill/Interamericana, Madrid, 1995. p19-27.
- 15) H. Dugas, *Bioorganic Chemistry. A Chemical Approach to Enzyme Action*, Editorial Springer, New York, 3ª edición, 1996. p252-387.
- 16) D.K. Cabbiness y D.W. Margerum, "Macrocyclic Effect on the Stability of Copper(II) Tetramine Complexes" *J.Am.Chem.Soc.* 91:23 (1969) 6540.
- 17) F. Diederich, "Cyclophanes". Editorial The Royal Society of Chemistry, Cambridge, 1991. p1-3.
- 18) D.J. Cram, "The Design of Molecular Host, Guest and their Complexes", *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 1009 - 1020.
- 19) F.A. Cotton, G. Wilkinson, C.A. Murillo y M. Bochman. *Advanced Inorganic Chemistry*. Sexta edición. Ed. John Wiley & sons Inc. E.U.A. 1999 p85-89.
- 20) D.J. Cram, H. Steinberg, *J.Am. Chem.Soc.*, 1951, **73**, 5691.
- 21) K. Odashima y K. Koga, "Cyclophanes in Host-Guest Chemistry" en *Cyclophanes, Vol II*, Editorial Academic Press, Inc., 1983, p629 - 677.
- 22) P. Mattei y F. Diederich, "A Flavo-Thiazolio-Ciclophane as a Functional Model for Pyruvate Oxidase" *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **35**, (1996) 1341-1344.
- 23) D.F. Shriver, P. Atkins y C.H. Langford, *Inorganic Chemistry*, segunda edición. Editorial W.H. Freeman and Company, New York, 1994. p226-266, 581-601.
- 24) R. Chang, *Chemistry*. Tercera edición. Editorial Random House, New York, 1988. p909-941.
- 25) G.E. Rodgers, *Química Inorgánica. Introducción a la Química de Coordinación del Estado Sólido y Descriptiva* Editorial McGraw Hill, España, 1995. p11-32.
- 26) M. Gerloch y E.C. Constable, *Transition Metal Chemistry. The Valence Shell in d-Block Chemistry*. Editorial VCH, Alemania, 1994. p40-56, 161-165.

- 27) G. L. Miessler, D.A.Tarr, "Inorganic Chemistry" Segunda edición. Ed. Prentice Hall. New Jersey, 1999. p352.
- 28) M.B. Inoue, M. Inoue, R. Sugich, L.Machi, E.F. Velázquez y Q. Fernando. "High Steric Constraints and Molecular Distortion in Methyl-Substituted Amide-Based Paracyclophanes and the Binuclear Cu^{2+} Complexes: X-ray Structures, NMR, Luminescence and Absorption Spectra" *Inorg. Chim. Acta*, 317 (2001) 181-189.
- 29) M.B. Inoue, I.C. Muñoz, L.Machi, M. Inoue, Q. Fernando, "Structural and Spectroscopic Studies of Binuclear Cu^{2+} and Co^{2+} Complexes with an Amide-Based Naphtalenophane" *Inorg. Chim. Acta*. 311 (2000) 50-56.
- 30) M.B. Inoue, E.F. Velázquez, F. Medrano, K.L. Ochoa, J.C.Gálvez, M. Inoue, Q. Fernando. "Binuclear Copper(II) Chelates of Amide Based Cyclophanes" *Inorg. Chem.* 37 (1998) 4070-4075.
- 31) M.B. Inoue, E.F. Velázquez, M. Inoue, Q. Fernando, "Molecular Recognition of Phenethylamine, Tyramine and Dopamine with New Anionic Cyclophanes in Aqueous Media". *T. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* (1997) 2113-2118.
- 32) D.J. Cram, N.L. Allinger, H. Steinberg, "Macro rings. VII. The Spectral Consequences of Bringing Two Benzene Rings Face to Face", *J.Am.Chem.Soc.* 76 (1954) 6132-6141.
- 33) D.J. Cram, R.H.Bauer, "Macro rings. XX. Transannular Effects in $\pi - \pi$ Complexes", *J.Am.Chem.Soc.* 81(1959) 5971-5977.
- 34) D.J. Cram, R.H. Bauer, N.L.Allinger, R.A. Reeves, W.J. Wechter, E. Heilbronner. "Macro Rings. XXI. Mono- and Polysubstituted [2.2]paracyclophanes" *J.Am.Chem.Soc.* 81 (1959) 5977-5983.