



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

8
Des
23/10/1999

Estudios espectroscópicos y obtención de sales derivadas de iones tetrafenildicalcogenoimidodifosfinato

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:
Q U I M I C A
P R E S E N T A
RINA ARGELIA GARCIA DIAZ



MEXICO, D. F.



EXAMENES PROFESIONALES FACULTAD DE QUIMICA

281355 1999

TESIS CON FALLA DE ORIGEN



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

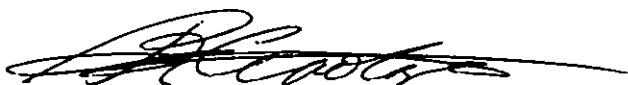
El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición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

Jurado asignado:

Presidente	Prof. Martha Rodriguez Perez
Vocal	Prof. Rafael Moreno Esparza
Secretario	Prof. Raymundo Cea Olivares
1er Suplente	Prof. Mirna Rosa Estrada Yañez
2º. Suplente	Prof. Araceli Tovar Tovar

Sitio donde se desarrolló el tema:

Laboratorio 6 de Química Inorgánica del Instituto de Química de la UNAM.
Circuito Exterior, Ciudad Universitaria, México, 04510, D.F., México.



Asesor:

Dr. Raymundo Cea Olivares



Sustentante:

Rina Argelia García Díaz

A mis padres

Agradecimientos

Estas páginas se deben en gran parte a aquellas personas maravillosas que me han ayudado a llenar mis alforjas de dudas y certidumbres. A cada una de esas personas, de verdad, muchas gracias...

A mis padres y mis hermanos que son como dos milagros.

A mis entrañables y luminosas amigas: Acely, Cristina, Angélica.

A mis compañeros de generación Q'94: Luis, Greys, Víctor, Dulce, Estela, Rafael, Marina, Carolina, Alfonso, Andrés.

En especial al Dr. Raymundo Cea Olivares por su apoyo en la realización de este trabajo, así como a los demás miembros del jurado por sus amables observaciones al mismo. Al CONACyT que me otorgó una beca durante los seis meses del trabajo experimental. A los espectroscopistas Simón Hernández y Alfredo Toscano.

Índice

<i>Capítulos</i>	<i>Página</i>
1. Introducción	1
2. Antecedentes	
2.1 Sobre los ligantes imidodifosfinato	3
2.2 Sobre los ligantes tipo corona	15
2.3 Sobre la Química Supramolecular y el reconocimiento molecular	29
3. Metodología	41
4. Resultados	
4.1 Punto de fusión y rendimiento de los compuestos obtenidos	48
4.2 Datos espectroscópicos obtenidos	50
4.3 Análisis elemental	57
4.4 Resultados cristalográficos	58
5. Discusión de resultados	78
6. Conclusiones	84
7. Espectros	85
8. Referencias	98
Apéndice A	104

Figuras

<i>Figura</i>	<i>Página</i>
1. Estructura de la imidodifosfinoamina	3
2. Estructura del ácido imidotetrafenilditiodifosfinico	5
3. Estructura general de los ácidos imidotetrafenildicalcogénodifosfato	6
4. Coordinación del anión $[(EPPh_2)_2N]^-$ a una centro metálico	8
5. Estructura de la sal $K[SPPH_2NPPH_2S]$	8
6. Estructura lineal del anión $[SPPH_2NPPH_2S]^-$	11
7. Anillos rígidos de éteres corona	20
8. Ejemplos de éteres corona en diferentes tamaños de anillos	21
9. Ejemplos de éteres corona con diferentes arreglos de oxígeno	21
10. Ejemplos de coronandos de azufre	22
11. Ejemplos de coronandos con nitrógeno	22
12. Ejemplos de coronandos con N, P y S	23
13. Coronandos con anillos heteroaromáticos	23
14. Coronandos con grupos funcionales	24
15. Compuestos corona cooperativos	25
16. Coronandos de diferentes dimensiones	25
17. Ejemplos de podandos	26
18. Ejemplos de podando – coronandos	27
19. Ejemplos de esferandos	28
20. Valinomicina	33
21. α - Ciclodextrina	36
22. Ejemplos de receptores que emplean interacciones electrostáticas	37
23. Ejemplos de receptores que forman complejos mediante enlaces de hidrógeno	40

Tablas

<i>Tabla</i>	<i>Página</i>
1. Datos cristalográficos de dffa y algunos de sus calcógenos	6
2. Comparación de distancias interatómicas y ángulos de enlace para diferentes moléculas	12
3. Topología y clasificación de los ligantes orgánicos neutros	17
4. Comparación de nomenclaturas	19
5. Datos cinéticos para el éter 18-c-6, la valinomicina y un criptando	35
6. Comparación entre el diámetro de los cationes y las cavidades de los receptores	49
R1. Longitudes de enlace en el compuesto $[\text{Ph}_3\text{PNPPh}_3]^+[\text{Ph}_2\text{OPNPOPh}_2]^-$	59
R2. Ángulos de enlace en el compuesto $[\text{Ph}_3\text{PNPPh}_3]^+[\text{Ph}_2\text{OPNPOPh}_2]^-$	60
R3. Enlaces de hidrógeno en el compuesto $[\text{Ph}_3\text{PNPPh}_3]^+[\text{Ph}_2\text{OPNPOPh}_2]^-$	61
R4. Longitudes de enlace en el compuesto $[\text{Na}(18\text{-c-}6)(\text{H}_2\text{O})_2]^+[\text{Ph}_2\text{SPNPSPPh}_2]^-$	62
R5. Ángulos de enlace en el compuesto $[\text{Na}(18\text{-c-}6)(\text{H}_2\text{O})_2]^+[\text{Ph}_2\text{SPNPSPPh}_2]^-$	63
R6. Enlaces de hidrógeno en el compuesto $[\text{Na}(18\text{-c-}6)(\text{H}_2\text{O})_2]^+[\text{Ph}_2\text{SPNPSPPh}_2]^-$	64
R7. Longitudes de enlace en el compuesto $[\text{Na}(18\text{-c-}6)]^+[\text{Ph}_2\text{SePNPSePh}_2]^- \cdot \text{H}_2\text{O}$	66
R8. Ángulos de enlace en el compuesto $[\text{Na}(18\text{-c-}6)]^+[\text{Ph}_2\text{SePNPSePh}_2]^- \cdot \text{H}_2\text{O}$	67

1. Introducción

Las estructuras de los ligantes bis(difenildicalcogenofosfino)amina, principalmente con S, Se y O, en su forma neutra, se conocen¹ desde hace algún tiempo, sin embargo, no ocurre lo mismo con algunas estructuras de los mismos ligantes como sales alcalinas. Este trabajo intenta aportar un poco más al estudio de la estructura del anión $[\text{Ph}_2\text{P}(\text{calcógeno})]_2\text{N}^-$.

Se desea describir el comportamiento estructural de las formas aniónicas de los ligantes tetrafenildicalcogenoimidodifosfinato obtenidos a partir de bis(difenilfosfino)aminas. Para lograrlo, las sales de sodio de los ligantes tetrafenildicalcogenoimidodifosfinato se coordinan al éter 18-corona-6 de tal forma que en el complejo resultante, la interacción del anión con la nueva estructura iónica $[\text{Na} (18\text{-C-}6)]^+$, sea menor y se comporte con libertad, a diferencia de lo que ocurría cuando sólo existía la interacción electrostática entre el mismo anión y el ión Na^+ . Es así, que se piensa que la conformación que tome el ligante tetrafenildicalcogenoimidodifosfinato de esta manera, será diferente a la que adquiere cuando se lo coordina formando complejos donde la interacción del anión es mayor.

Se buscó también formar complejos en los que el mismo ligante imidodifosfinato se coordinara con el contraión $[\text{Ph}_3\text{PNPPH}_3]^+$. Así que se sigue el mismo razonamiento ya mencionado anteriormente sobre la conformación estructural del ligante imidodifosfinato.

2. Antecedentes

2.1 LIGANTES IMIDODIFOSFINATO

En las últimas décadas se han hecho esfuerzos considerables para la obtención de compuestos de coordinación de metales de transición en estados de oxidación cero o muy bajos. Esto se puede explicar por la gran influencia que ha tenido la catálisis homogénea, que requiere de la preparación de compuestos de metales de transición estables en bajos estados de oxidación, lo cual depende en gran medida del uso de ligantes que se consideren aceptores π fuertes como el monóxido de carbono y las fosfinas terciarias. Los compuestos organometálicos que contienen ligantes difosfínicos con esqueleto P-C-P han sido el objeto de numerosas investigaciones en las décadas pasadas, sin embargo, también ha venido creciendo el interés por los ligantes difosfinoamina (difosfazano) $RN(PX_2)_2$.²

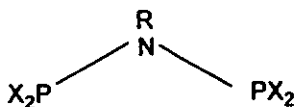


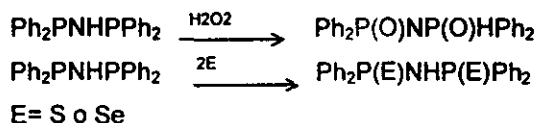
Figura 1. Estructura del compuesto difosfinoamina.

Una característica que hace atractiva la química de las difenilfosfinoaminas es la facilidad con la que se pueden obtener una gran cantidad de ligantes con diferentes propiedades electrónicas y estéricas, variando los sustituyentes en el átomo de nitrógeno y fósforo. Las pequeñas diferencias en estos ligantes pueden provocar cambios significativos en el comportamiento de coordinación y características estructurales de los complejos resultantes.

Así, para obtener difenilfosfinoamina (dffa) con buenos rendimientos³, se hace reaccionar hexametildisilazano con clordifenilfosfina:



La oxidación de ambos centros de fósforo en la dffa da lugar a nuevos ligantes⁴ que participan en ciclocondensaciones originando heterociclos, abriendo una gama de posibilidades en la química de coordinación.



En la década de los 80's se publicó la estructura cristalina del ácido imidotetrafenilditiodifosfínico⁵, $\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{NHP}(\text{S})\text{Ph}_2$. En el artículo, se hace constar que el esqueleto del ácido, S-P-N-P-S, tiene una conformación trans en relación con el segmento P-N-P, en contraposición con lo que ocurre cuando la misma molécula actúa como ligante bidentado en su forma aniónica y en la que se observa una conformación cis. También se encontró que existen interacciones de hidrógeno entre N-H...S. En la siguiente figura 2 se muestra la estructura del ácido mencionado.

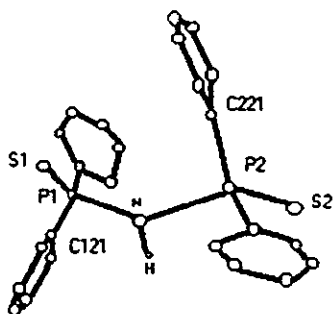


Figura 2. Molécula del ácido imidotetraferenilditiodifosfínico.

Se dice¹ que $\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{NHP}(\text{S})\text{Ph}_2$ y $\text{Ph}_2\text{P}(\text{Se})\text{NHP}(\text{Se})\text{Ph}_2$ son isoestructurales, porque en ambas moléculas sus enlaces $\text{P} = \text{E}$, donde $\text{E} = \text{S}$ o Se , están orientados en posiciones anti además de que existe evidencia de enlaces de hidrógeno debido a los grupos NH interactuando con los grupos $\text{P} = \text{E}$, con lo cual se puede explicar la formación de dímeros en estado sólido⁶. Esto, no ocurre con el ligante $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{NP}(\text{O})\text{HPh}_2$ que en estado sólido tiene un arreglo $\text{P}-\text{N}-\text{P}$ en donde los enlaces $\text{P} = \text{O}$ están orientados en forma sin. En la siguiente figura 3 se pueden observar las estructuras generales de los compuestos $\text{Ph}_2\text{P}(\text{E})\text{NHP}(\text{E})\text{Ph}_2$.

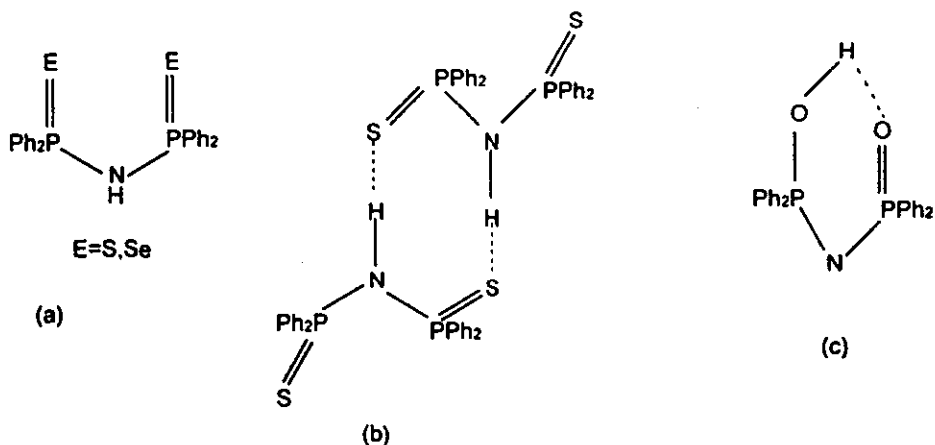


Figura 3. (a) Estructura molecular de $Ph_2P(E)NHP(E)Ph_2$. (b) Interacciones debidas a puentes de hidrógeno para la formación de dímeros en estado sólido para el compuesto de $Ph_2P(S)NHP(S)Ph_2$. c) Estructura molecular de $Ph_2P(O)NP(O)HPh_2$

A continuación se muestra la tabla 1, en la que se pueden observar algunos datos cristalográficos sobre estos ligantes, lo cual permite comparar ángulos y distancias de enlace entre ellos mismos con lo que se pueden ver los cambios que producen distintos sustituyentes sobre los átomos de fósforo.

Tabla 1. Datos cristalográficos de la dffa y algunos de sus calcógenos¹

Ligante	Longitud P-E (Å)	Longitud P-N (Å)	Longitud N-H (Å)	Ángulos (°) NPE	Ángulos (°) PNP
$(Ph_2P)_2NH$	-----	1.692(2)	0.977(4)	-----	118.9(2)
$Ph_2P(O)NP(O)HPh_2$	1.519(2)	1.535(1)	-----	116.69(8)	180.0
$Ph_2P(S)NHP(S)Ph_2$	1.950(1) 1.936(1)	1.671(2) 1.684(2)	0.807 (20)	114.73(7) 115.53(7)	132.62 (11)
$Ph_2P(Se)NHP(Se)Ph_2$	2.101(1) 2.085(1)	1.686(3) 1.678(4)	0.94	116.1(1) 114.5(1)	132.3(2)

Antes de hacer un análisis de los datos de la tabla anterior, se debe mencionar que un enlace P-N sencillo presenta una longitud de enlace de 1.77Å y la de un enlace P-N doble es de 1.56Å. Así, según la tabla anterior, para todos los ligantes en su forma ácida la longitud de los enlaces P-N se encuentra entre aquellos valores propios de un enlace doble y entre aquellos de un enlace sencillo.

Ante la desprotonación, los ligantes adquieren diferentes conformaciones. Cuando se hacen reaccionar los ligantes en su forma ácida con iones metálicos, se desprotona el ligante y los grupos E (S, Se u O) del nuevo anión se coordinan para dar complejos en donde el nuevo ligante imidodifosfinato es $[(EPPH_2)_2N]^-$. Algunos autores⁷ consideran al anión imidodifosfinato como un análogo inorgánico de los β -dicetonatos $[R_2C(O)CHC(O)R_2]$. Según ciertas referencias bibliográficas⁸⁻²⁰, se han obtenido complejos a partir de ligantes imidodifosfinato con la mayoría de los metales de transición así como con algunos metales representativos. Se conocen los complejos dioxo- y ditiimidodifosfinato para la mayoría de los metales de transición y algunos metales representativos. Con respecto a éstos últimos, no son muchos los complejos obtenidos a partir de ligantes imidodifosfinatos con metales alcalinos.

En 1994 se presentaron datos de la estructura de la sal de potasio del anión tetrafenilditioimidodifosfinato¹¹, $K[SPPH_2NPPH_2S]$. Esta estructura en Rayos-X reveló que después de la formación de la sal y en comparación con la molécula del ligante en forma ácida, la conformación de la cadena SPNPS cambia de anti⁵ a sin, al coordinarse los dos átomos de azufre al ión de potasio. Se observó también que después de la desprotonación del nitrógeno, se presentó una pequeña contracción del ángulo P-N-P [de 132.6° a 128.6°], además de que disminuyó la longitud de enlace P-N [de 1.67 y 1.68 a 1.59Å] y aumentó la longitud de enlace P-S [de 1.95 y 1.93 a 1.978 Å]. También se presenta un incremento en el ángulo N-P-S [de 114.7 y 115.3 a 120.7°]. Esta sal parece presentar una estructura polimérica con geometría octahédrica alrededor del átomo de potasio donde existen interacciones electrostáticas de K —fenilo [3.36Å], además de las interacciones del mismo potasio con el azufre. De hecho las

distancias de enlace K--S -son de 3.203Å dentro del anillo de seis miembros que se forma. En cuanto a los cambios en las longitudes de enlace con respecto a la molécula del ligante en forma ácida, se dice que representan un incremento en la deslocalización electrónica dentro de la cadena SPNPS ante la desprotonación. Pero este comportamiento ante la desprotonación no es exclusivo de este ácido en particular, sino que también lo presentan los ligantes en los que E=Se u O, en los que de nuevo, se presenta deslocalización electrónica en la cadena EPNPE ya sin el protón.

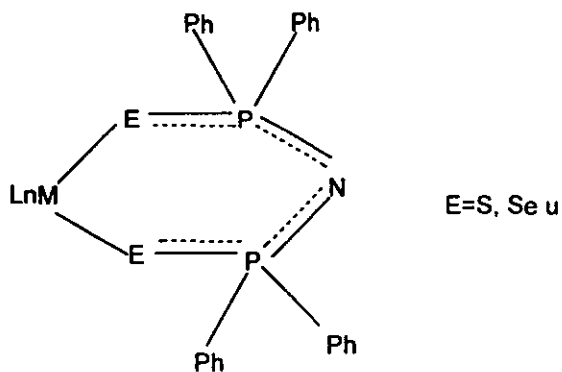


Figura 4. Coordinación del anión $[(EPPh_2)_2N]^-$ a un centro metálico.

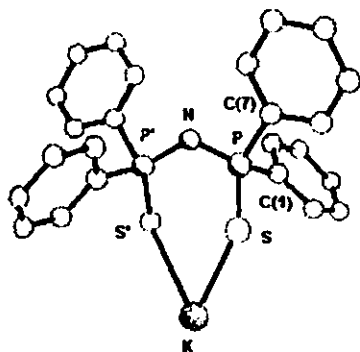


Figura 5. Estructura de la sal $K[SPPh_2NPPh_2S]^-$

Hace algunos años se publicó un trabajo²¹, en el que se informa sobre la sal de potasio del ligante tetrafenilditioimidodifosfinato coordinada al éter 18-corona-6, $[K(18\text{-corona-6})]^+ [(Ph_2PS)_2N]^-$. El estudio cristalográfico revela que no hay cambio en el ángulo de enlace PNP (132.6°) comparado con el de la molécula del mismo ligante en su forma ácida, $[Ph_2PS]_2NH$, además de que se acortan las distancias de enlace PN y se alargan las distancias de enlace PS también en comparación con la misma molécula. Además, entre los dos planos SPN existe un ángulo de 60.6° uno con respecto al otro, mientras que los dos átomos de azufre en la molécula en su forma ácida, $[Ph_2PS]_2NH$, están mucho más separados (98.7°). Pero ¿qué pasa con la otra parte catiónica de la molécula? Quizás para explicar la conformación del catión $Na(18\text{-corona-6})^+$ valga la pena tomar como antecedentes, los trabajos hechos por C.J. Pedersen y H.K. Frensdorff³³. Ya hacia 1972, publicaron un trabajo en donde queda asentado que la propiedad más importante de los poliéteres macrocíclicos (compuestos de éteres corona) es su tendencia a formar complejos con sales de metales alcalinos. Hacia ese mismo año, ya se habían sintetizado cerca de 60 poliéteres macrocíclicos, es decir, compuestos neutros que contienen de 4 a 20 átomos de oxígeno, cada uno separado del otro por dos o más átomos de carbono, sin embargo observaron que los agentes complejantes más efectivos para los metales alcalinos, son aquellos que contienen de 4 a 10 átomos de oxígeno. Éstos compuestos forman complejos 1:1 en donde el catión queda atrapado dentro del anillo por los átomos de oxígeno. Es en el anillo, donde se presentan interacciones electrostáticas entre el catión y los oxígenos en el dipolo C-O. El descubrimiento de las propiedades complejantes de los poliéteres corona atrajo el interés de muchos investigadores del fenómeno de transporte iónico debido a las propiedades similares que comparten con ciertos antibióticos. Estos compuestos parecen tener similitudes con ciertos antibióticos como la valinomicina y la nonactina, ya que éstas últimas tienen grupos éter, éster y amida cuyos efectos biológicos están relacionados con el transporte de Na^+ y K^+ a través de la membrana celular. Con la llegada de los éteres corona, se presentó así la

oportunidad de estudiar con materiales sintéticos los efectos estructurales en la membrana celular³⁴.

En lo que se refiere a la coordinación de los ligantes imidodifosfato al contraión $[\text{Ph}_3\text{PNPPH}_3]^+$, resulta interesante, ya que se dice que las especies $[\text{Ph}_3\text{PNPPH}_3]^+$ son invaluable para la estabilización de algunos aniones organometálicos en estado sólido²⁴. En 1995 se publicó un trabajo²² que se puede considerar como antecedente directo, en el cual se hace un estudio cristalográfico que revela la situación conformacional del anión tetrafenilditioimidodifosfato cuando se coordina al ya mencionado contraión. El estudio concluye de manera sorprendente que es lineal la parte aniónica $[\text{SPh}_2\text{PNPPH}_2\text{S}]^-$, de la estructura bis(trifenilfosfino)iminoditiotetrafenilimidodifosfato, $[\text{Ph}_3\text{PNPPH}_3]^+ [\text{SPh}_2\text{PNPPH}_2\text{S}]^-$. De la misma parte aniónica de la estructura, se encuentra que se hace más corta la longitud de enlace P-N (1.554 Å), en comparación con la misma molécula pero en su forma ácida. De nuevo, la orientación de los átomos de azufre es anti. En la siguiente figura 6 se observa la estructura del anión mencionado. En cuanto a la parte catiónica de la misma molécula, se encuentra que su fragmento P-N-P toma la conformación no lineal (143°), lo que es usual en el contraión²³, sin embargo, su longitud del enlace P-N aumenta (1.577Å). De hecho hasta 1995 sólo se contaban alrededor de 5 estructuras que presentaban la secuencia P-N-P lineal en la parte catiónica de algunas estructuras²⁷⁻³⁰.

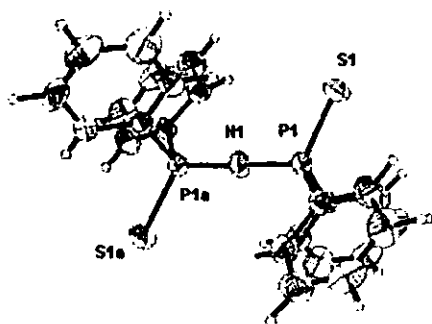


Figura 6. Estructura del anión $[\text{SPH}_2\text{PNPPH}_2\text{S}]^{2-}$ ²²

Con todo esto, se puede hacer una comparación de distancias interatómicas y ángulos de enlace tanto de la molécula en su forma ácida como del anión imidoditiodifosfato entre las diferentes especies $\text{Ph}_2\text{SPNHPSPh}_2$, (1); $\text{K}^+[\text{SPH}_2\text{PNPPH}_2\text{S}]^-$, (2); $[\text{K}(18\text{-corona-6})]^+[\text{SPH}_2\text{PNPPH}_2\text{S}]^-$, (3) y $[\text{Ph}_3\text{PNPPH}_3]^+[\text{SPH}_2\text{PNPPH}_2\text{S}]^-$, (4); como se puede observar en la tabla 2 .

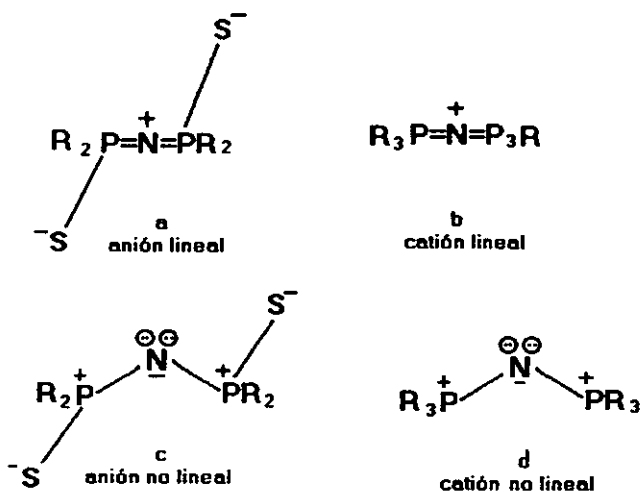
Tabla 2. Comparación de algunas distancias interatómicas y ángulos de enlace en las diferentes moléculas $\text{Ph}_2\text{SPNHPSPh}_2$, $\text{K}^+[\text{SPh}_2\text{PNPPH}_2\text{S}]^-$,

$[\text{K}(18\text{-corona-6})]^+[\text{SPh}_2\text{PNPPH}_2\text{S}]^-$ y $[\text{Ph}_3\text{PNPPH}_3]^+[\text{SPh}_2\text{PNPPH}_2\text{S}]^-$.

Compuesto	P-S (Å)	P-N (Å)	P-N-P (°)	S-P-N (°)	Ref
$\text{Ph}_2\text{SPNHPSPh}_2$ (1)	1.936 ^(a) 1.950	1.684 1.671	132.6	114.7 115.5	12
$\text{K}^+[\text{SPh}_2\text{PNPPH}_2\text{S}]^-$ (2)	1.978	1.592	128.6	120.7	11
$[\text{K}(18\text{-corona-6})]^+[\text{SPh}_2\text{PNPPH}_2\text{S}]^-$ (3)	1.976	1.599	132.8	120.8	22
$[\text{Ph}_3\text{PNPPH}_3]^+[\text{SPh}_2\text{PNPPH}_2\text{S}]^-$ (4)					23
anión lineal	1.975	1.554	180	117.4	
catión no lineal	-----	1.577	143.0	-----	

(a) La diferencia entre las longitudes de enlace P=S se debe a la participación de uno de ellos (el que posee mayor longitud) en la interacción de hidrógeno P=S...H-N para la formación del dímero.

Si se analizan los resultados de la tabla 2, se encuentra lo siguiente: en (1) las distancias interatómicas indican un carácter de doble enlace P=S y enlace sencillo P-N, sin embargo, no ocurre lo mismo con los aniones $[\text{SPh}_2\text{PNPPH}_2\text{S}]^-$, en los cuales, el aumento en la longitud de enlace P-S en forma intermedia, es decir, entre valores²⁵ de enlace doble y sencillo y además el acortamiento en la distancia interatómica P-N, indican la existencia de un carácter parcial de doble enlace, esto es, la deslocalización de la carga sobre todo el fragmento SPNPS. Se dice que los valores de longitud de enlace en P-N que se encuentran en el intervalo observado en los ciclofosfazenos²⁶. De acuerdo con lo anterior, se podría pensar que estas estructuras se pueden describir con la ayuda de las formas canónicas que se muestran a continuación:



Éstas formas canónicas parecen más cercanas a la realidad cuando comparamos los valores experimentales ya tabulados de los diferentes compuestos con esqueleto P-N-P con aquellos valores esperados para un doble enlace P=N (1.56Å) y un enlace sencillo P-N (1.77Å)³¹. Se puede notar que aún en su forma ácida, la molécula de Ph₂SPNHPSPh₂ parece sugerir que cuenta con un pequeño grado de deslocalización π en el segmento P-N-P debido a las longitudes de enlace P-N que presenta y por la casi planaridad que muestran (hibridación sp²) los tres enlaces (2 P-N y N-H) alrededor del átomo de nitrógeno (la suma de los ángulos de enlace es de 358.7°)⁵.

Se dice entonces, que las diferencias observadas en las longitudes de enlace P-N se pueden interpretar simplemente como efectos de hibridación. Si se hace una analogía con lo que ocurre en los compuestos de carbono, se encuentra que en éstas especies, en ausencia de cualquier interacción π, las distancias de

enlace carbono-carbono difieren por un grupo metilo unido a un átomo de carbono en diferentes estados de hibridación como se observa : $\text{H}_3\text{C-C (sp}^3\text{)}$ 1.53-1.54 Å, $\text{H}_3\text{C-C (sp}^2\text{)}$ 1.50 Å y $\text{H}_3\text{C-C (sp)}$ 1.47 Å³². Tomando en cuenta lo anterior se podría pensar que en nuestros compuestos, la hibridación del nitrógeno es sp^3 en los fragmentos no lineales y sp en los fragmentos lineales y por ésta causa se producen efectos similares en lo que se refiere a longitudes de enlace.

2.2 Ligantes tipo corona

Compuestos tipo corona

Clasificación de los compuestos neutros oligo-/multidentados

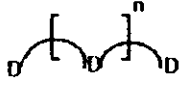
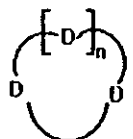
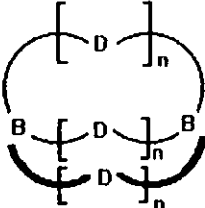
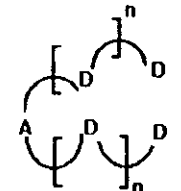
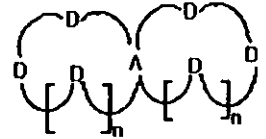
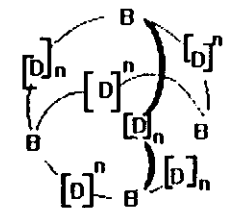
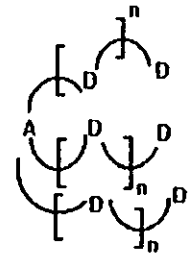
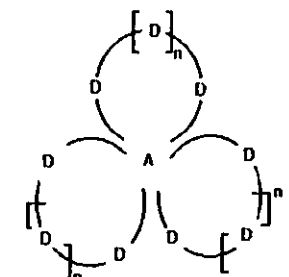
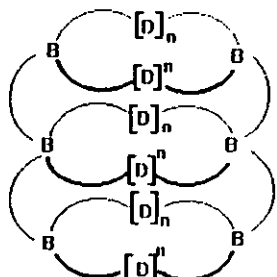
En la siguiente tabla 3 se puede observar la clasificación de los ligantes tipo corona con respecto a la topología que presentan. Además, se puede ver que cada ligante descrito representa aquél con el número mínimo de átomos donadores. Los ligantes multidentados y monocíclicos que poseen cualquier tipo de átomos donadores se denominan coronandos (compuestos "corona"), mientras que el término "éter corona" se reserva para los oligoéteres cíclicos que contienen exclusivamente oxígeno como átomo donador.


Como se puede esperar, la clasificación de este tipo de compuestos no es absoluta, es decir, cabe la posibilidad de que se los pueda clasificar de acuerdo con otros parámetros diferentes a la topología, es más, podrían surgir subdivisiones que ampliarían aún más cualquier clasificación.

Debido a la propiedad que presentan estos compuestos de interaccionar con iones y transportarlos a través de algún medio lipofílico, a estos compuestos también se los han denominado "ionóforos", que se pueden comparar en cuanto estructura con cierto tipo de antibióticos⁴⁹.

Para diferenciar los ligantes éteres corona de sus respectivos complejos de iones metálicos se han sugerido los términos "coronando" y "coronato". De manera análoga se han empleado los términos "criptando" y "criptato", así como "podando" y "podato".

Tabla 3. Topología y clasificación de ligantes orgánicos neutros³⁵.

Podandos (cadena abierta)	coronandos (cíclicos)	criptandos (esféricos)
 <p>monopodando</p>	 <p>monocroronando</p>	 <p>criptando</p>
 <p>dipodando</p>	 <p>dicoronando</p>	 <p>tricyptando</p>
 <p>tripodando</p>	 <p>tricoronando</p>	 <p>tetracyptando</p>

D=átomo donador, A= grupo fijador o de anclaje,  = segmento de la cadena, B= átomo que funge como cabeza puente

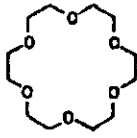
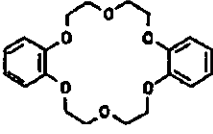
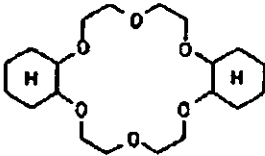
Ligantes tipo corona

Los primeros ionóforos sintéticos que obtuvo Pedersen en 1967 fueron los hexaéteres cíclicos [18]corona-6 y dibenzo[18]corona-6⁵⁰⁻⁵¹, cuyos nombres a primera vista parecen ser más ilustrativos que su nomenclatura IUPAC (como se puede observar en la siguiente tabla 4), ya que tratándose del segundo compuesto, "dibenzo", indica dos anillos de benceno anexados al anillo principal, mientras que [18] indica a su vez el número de átomos en el mismo anillo. La especificación de la clase "corona" es seguida por el número de heteroátomos en el anillo, que en este caso específico es de "6".

Nomenclatura

Sin embargo, la nomenclatura compuesta por Pedersen corre el riesgo de no ser muy específica cuando se trata de definir la localización exacta de los átomos donadores, núcleos de benceno, unidades de ciclohexano u otras unidades que pudieran acompañar al anillo principal de éter corona. Así, con este panorama surge una nomenclatura más sistemática, aparte de la recomendada por la IUPAC y ampliamente aplicable que cubre todos los tipos de ligantes cíclicos y no cíclicos así como sus complejos. A continuación se muestra la tabla 4 en la que se compara la nomenclatura que se ha empleado para estos compuestos a través del tiempo.

Tabla 4. Comparación de la nomenclatura empleada para éteres corona a través del tiempo.

Estructura			
Designación IUPAC	1,4,7,10,13,16-hexaoxaciclooctadecano	2,5,8,15,18,21-hexaoxatriciclo[20.4.0.0]hexacos-1(22),8,11,13,23,24-hexaeno	2,5,8,15,18,21-hexaoxatriciclo[20.4.0.0]-hexacosano
Nombre corto (nomenclatura propuesta por Pedersen)	[18]corona-6	dibenzo [18]corona-6	diciclohexano[18]corona-6
Notación corta	[18]C6	DB[18]C-6	DCH[18]C-6
Nuevo sistema	18<O ₆ coronando-6>	18<O ₆ (1,2)benzo.2 ₂ -(1,2)benceno.2 ₂ coronando-6>	18<O ₆ (1,2)ciclohexano.2 ₂ (1,2)ciclohexano.2 ₂ coronando-6>

Coronandos

Desde el descubrimiento de los éteres corona⁵⁰⁻⁵¹, no se han dejado de sintetizar especies corona con otras distribuciones, así en número y tipo de heteroátomos o sitios donadores diferentes como el nitrógeno, oxígeno, fósforo, arsénico o azufre. Así, se ha logrado obtener:

a) anillos rígidos. La basicidad y la capacidad donadora de los átomos de oxígeno se ven disminuidas. Ejemplos de ello son las moléculas de la figura 7.

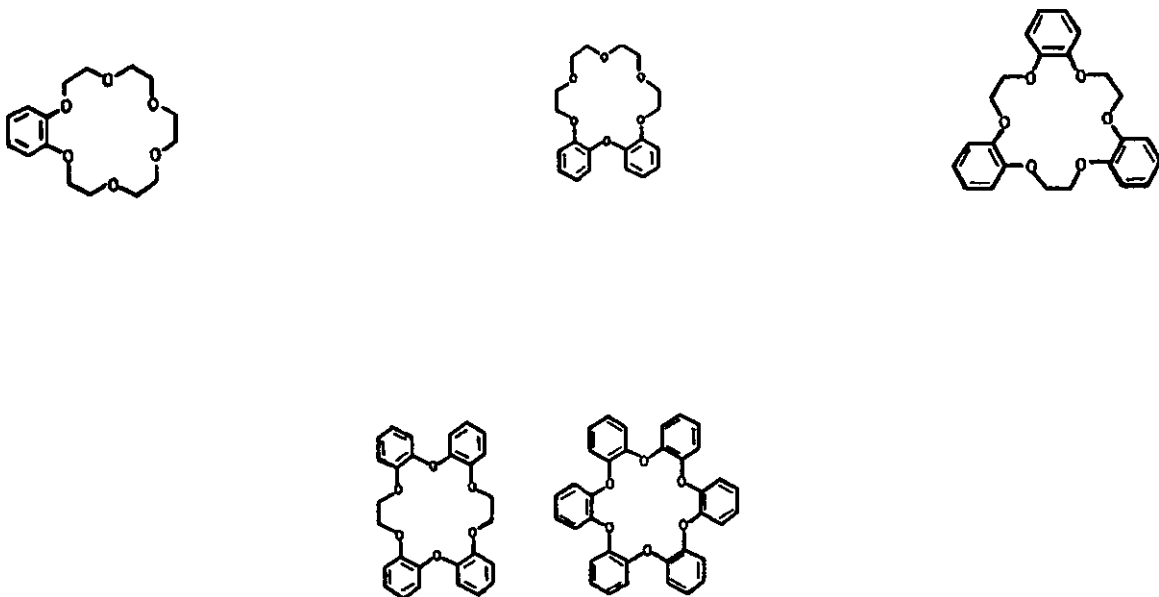


Figura 7. El esqueleto del 18-corona-6 se hace cada vez más rígido mediante benzocondensación⁵²⁻⁵³.

b) Una gran variedad de tamaños de anillo. Cualquier número de miembros en el anillo y átomos donadores en el mismo parece ser posible como se puede observar en las moléculas de la figura 8.

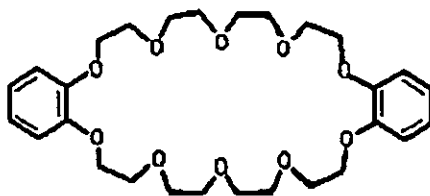
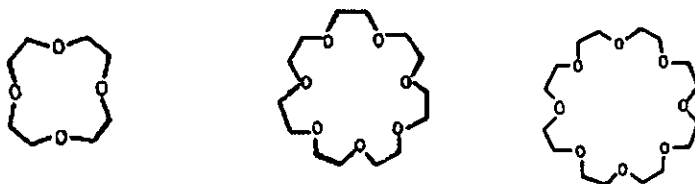


Figura 8. Éteres corona con diferentes tamaños de anillo⁵³⁻⁵⁵.

c) Diferentes arreglos geométricos de los átomos donadores en el anillo. En la síntesis, los átomos de oxígeno se pueden separar o acercar unos con otros, como lo muestran las moléculas de la figura 9.

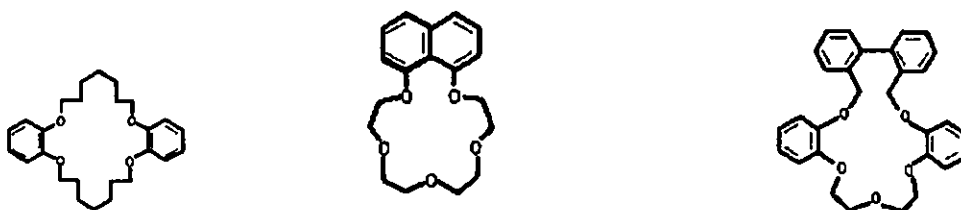


Figura 9. Diferentes posibilidades de arreglo de los oxígenos en el anillo del éter corona⁵⁶⁻⁶⁰.

d) Moléculas en las que el azufre es un átomo donador alternativo. Parecen posibles todas las combinaciones con la secuencia O,S y aún coronas de azufre como lo demuestran los ejemplos de la figura 10.

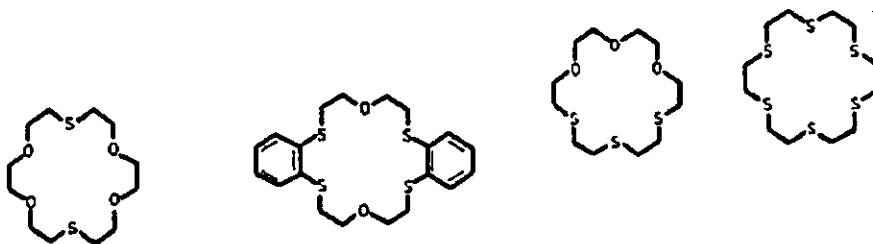


Figura 10. Coronandos de azufre⁹²⁻⁹⁵.

e) Moléculas con nitrógeno como átomo donador. Es posible la incorporación de cualquier número de átomos de nitrógeno al anillo y en cualquier posición. Así se puede ver con los ejemplos de la figura 11.



Figura 11. Los átomos de nitrógeno en diferentes posibilidades⁶⁵⁻⁶⁸.

f) Coronandos mixtos (O,N,S,P). Se han obtenido ligantes con propiedades especiales cuando se introduce nitrógeno, así como azufre en diferentes sitios de una misma molécula inicial. También se han incorporado átomos de fósforo dentro de la estructura cíclica. Ver figura 12.

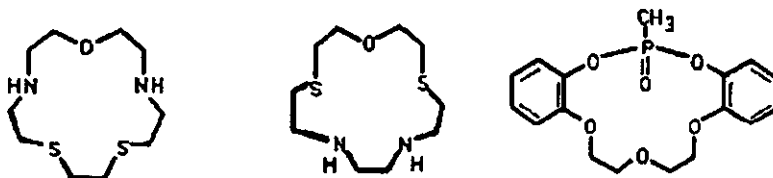


Figura 12. Coronandos con N, P y S⁶⁹⁻⁷⁸

g) Coronandos heteroarómicos. Se trata de un concepto diferente, que implica la incorporación de un núcleo aromático dentro del anillo del éter corona, en el cual, el átomo donador del heterociclo (furano, piridina, tiofeno, etc.) se localiza en la posición etano con lo que se logra una óptima capacidad donadora. Así se observa en las moléculas de la figura 13.



Figura 13. Coronandos que contienen anillos heteroarómicos⁷⁹⁻⁹¹.

h) Sitios donadores incorporados a grupos funcionales. Este concepto combina la rigidez del ligante (enlaces amida) con áreas de coordinación altamente polarizables y selectivas, dadas por unidades éster -, tioéster, amida, uretano o tiourea-. Ver figura 14.

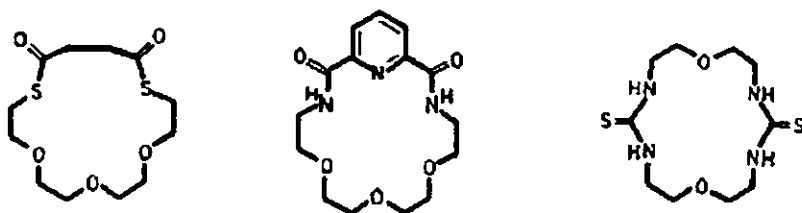
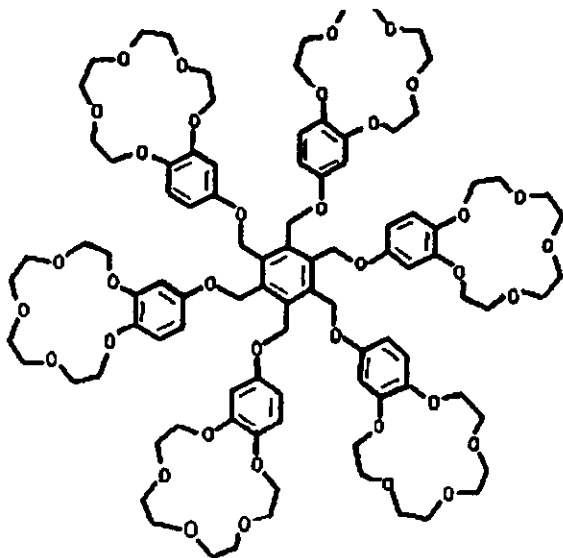


Figura 14. Coronandos con grupos funcionales⁶¹⁻⁶⁴.

i) [n]coronandos. Se trata de ensamblajes lineales, angulares, radiales o esféricos de anillos de éteres corona que pueden actuar de manera cooperativa. Así se puede ver en la figura 15.



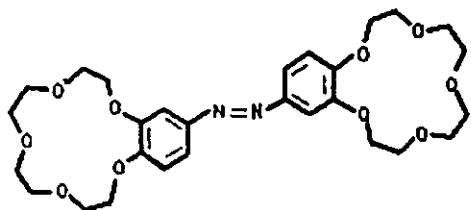


Figura 15. Compuestos corona cooperativos.

Criptandos

Se trata de moléculas que están conformadas no sólo por un anillo de éter corona, sino que además constan de una cadena oligoéter lo que da lugar a un ligante bicíclico. Lehn, su descubridor, los llamó criptandos (derivado de la palabra griega *cryptos* que significa cripta) para expresar su especial forma topológica). Sus complejos correspondientes se denominan criptatos.

Los criptandos convencionales poseen dos átomos de nitrógeno como cabezas puente que son unidades características y que además están unidos por tres cadenas oligoéxo de diferente longitud y número de átomos donadores.

Parece ser posible una gran variedad de compuestos en los cuales varían el número y algunas veces el tipo de átomos donadores que hasta pueden encontrarse en anillos heteroaromáticos. Las cadenas o puentes adicionales dan lugar a ligantes tricíclicos muy sofisticados, éstos últimos se conocen como "moléculas bola de soccer" debido a su esqueleto tridimensional esférico. En la siguiente figura se pueden observar algunos ejemplos de este tipo de moléculas.

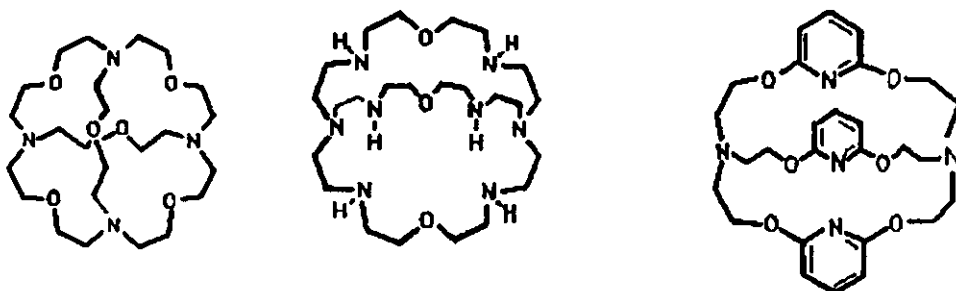


Figura 16. Coronandos de dimensiones esféricas, cilíndricas y con diferentes características en cuanto a átomos donadores.

Podandos (compuestos corona y criptandos de cadenas lineales con silios donadores como O,N,S,P y As, de cadena abierta)

Parece ser que para 1986 habia un gran interés por producir compuestos tipo corona de cadena abierta y baratos. El primer compuesto corona de cadena abierta con estructura de glima (oligoetilenglicoldimetiléter) y que forma complejos con iones metálicos alcalinos y alcalinotérreos fue el bis(quinolín)oligoéter que en su forma comercial se conocía como Kriptofix-5. En la siguiente figura se pueden observar algunos ejemplos de estas moléculas.

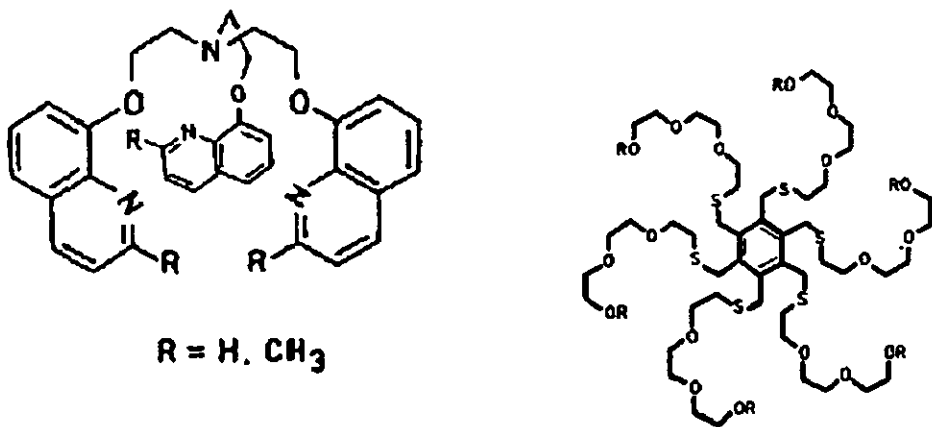


Figura 17. Ejemplos de podandos

Podandocoronandos

Se trata de moléculas que se encuentran justo en el límite entre criptandos y coronandos. El tipo de arreglo geométrico que se obtendrá depende de los grupos donadores que se encuentren al final de las cadenas abiertas los cuales determinan si se comportará como un criptando esférico o se favorecerá un arreglo tipo corona "bidimensional".

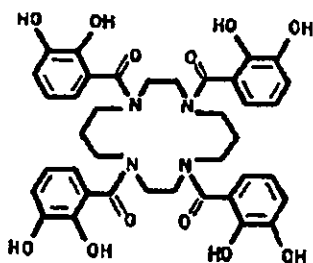
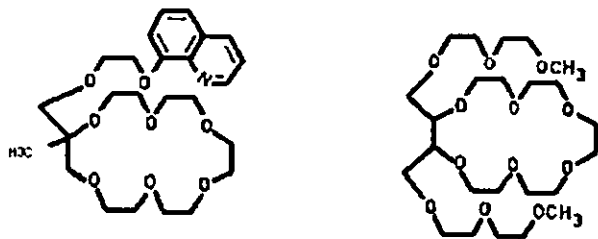


Figura 18. Ejemplos de moléculas de podando coronandos

Eferandos

Se trata de ligandos que poseen grupos donadores unidos a un esqueleto rígido que posee más de tres anillos juntos. Al final, se obtiene un complejo con una conformación esférica. Parecen ser los ligandos con sitios donadores más rígidos que se encuentran.

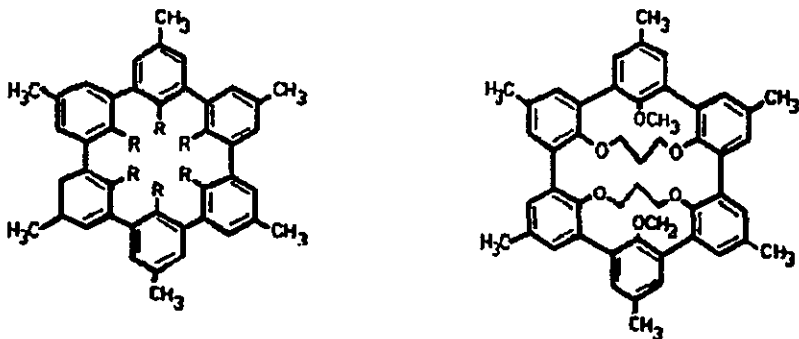


Figura 19 Ejemplos de moléculas tipo esferandos.

2.3 Sobre la Química Supramolecular y el reconocimiento molecular

Aspectos históricos

Se dice, y quizá con validez, que el Premio Nobel en Química otorgado en 1987 a Charles Pedersen, Donald Cram y Jean- Marie Lehn⁹⁹⁻¹⁰¹, marcó el inicio de una nueva era. Esta nueva era de la Química está involucrada de primera mano con las llamadas interacciones no covalentes. Esto no quiere decir que haya iniciado el fin del interés por las interacciones covalentes, pero sí el inicio de una época que reconoce a las fuerzas débiles presentes en la naturaleza³⁶.

Algunas moléculas de éter corona de Pedersen ya se conocían antes del inicio de sus trabajos. Fue el reconocimiento de Pedersen de la habilidad de éstas moléculas para formar complejos con ciertos cationes metálicos lo que llamó la atención de la comunidad científica. Antes de los trabajos de Pedersen, se sabía muy poco acerca de la capacidad de interacción de los cationes metálicos alcalinos así como de las interacciones entre sistemas neutros y cationes metálicos⁹⁶⁻⁹⁸.

Este descubrimiento de que ciertos macrociclos se pueden unir a metales alcalinos y alcalinotérreos dio un gran ímpetu al campo de lo que ahora se conoce como la Química del *anfitrión - huésped*, o *Química Supramolecular*⁹⁹⁻¹⁰⁰.

Pedersen fundó el campo "moderno" de los éteres corona con la síntesis de un gran número de ligantes capaces de interactuar con cationes metálicos. Su trabajo, fue posteriormente ampliado por Cram y Lehn en direcciones ligeramente diferentes. De hecho, Cram desarrolló el *Principio de Complementariedad* y Lehn a su vez la idea de las fuerzas no covalentes como parte importante del reconocimiento molecular. Los compuestos que resultaron de interés para éstos últimos investigadores, eran aquellos ligantes tridimensionales rígidos, mientras que el interés de Pedersen se enfocaba a los compuestos "bidimensionales" y flexibles. El término "bidimensional" implica a aquellos ligantes que por sí solos pueden reacomodar sus átomos donadores en un plano; mientras que el término "tridimensional" en éste mismo contexto, habla de aquellos ligantes cuyos átomos donadores se reacomodan de tal manera que toda superficie del catión entra en contacto con los átomos donadores del ligante, así, las moléculas de disolvente son por lo regular excluidas.

Lehn llamó a los primeros compuestos que desarrolló "criptandos" porque tenían la capacidad de envolver completamente o encapsular al catión. Por su parte, los esferandos- denominados así por Lehn, pero desarrollados exclusivamente por Cram- generalmente proveen a los cationes con un arreglo octaédrico a su alrededor, de átomos donadores del ligante. Estos ligantes han probado no sólo ser fascinantes, sino también selectivos; sin embargo, la fuerza de interacción, debe ser balanceada con los procesos dinámicos que también se llevan a cabo en el fenómeno de complejación.

Conceptos básicos

Química Supramolecular. Se dice que consiste en el estudio de las estructuras y funciones de los complejos que resultan del enlace de sustratos con receptores moleculares. La pareja de una especie supramolecular se ha denominado: receptor molecular-sustrato o anfitrión-huésped.

La interacción de un sustrato a su receptor genera una supermolécula o complejo que se caracteriza por su estabilidad termodinámica y cinética.

La Química Supramolecular está estrechamente ligada con el reconocimiento molecular, que es el estudio de las especies polimoleculares y su ensamblaje, en donde participan interacciones intermoleculares no covalentes, fuerzas electrostáticas, enlaces de hidrógeno, fuerzas de van der Waals e interacciones π - π , las cuales mantienen unidos a los complejos resultantes³⁷.

Muchos sistemas biológicos como lo son las enzimas y los anticuerpos llevan a cabo reacciones con gran selectividad formando complejos no covalentes con los sustratos³⁸. En estos complejos, el sustrato se acomoda dentro de la cavidad de la enzima para lograr un contacto máximo y óptimo entre la superficie del sustrato y la cavidad de la enzima a través de sitios de enlace múltiples apropiadamente orientados y colocados. Aún cuando la energía de cada sitio de enlace es de unas pocas Kcal/mol (mucho más baja que aquella correspondiente a un enlace covalente), los efectos acumulativos producen que el sustrato se una fuertemente en los sitios activos de las enzimas.

Así, el principio de complementariedad se convierte en un requerimiento fundamental para el reconocimiento estructural³⁹.

Principio de complementariedad. Para formar un complejo, el anfitrión (host) debe contar con sitios de enlace que contacten en forma cooperativa y atraigan a los sitios de enlace del huésped (guest) sin generar repulsiones que impidan la interacción⁴⁰.

Así, la fortaleza en asociación y por ende la selectividad sobre el huésped, dependerá del grado de preorganización¹⁰² del receptor antes del fenómeno de complejación, porque si ocurre una reorganización del sitio activo, entonces le puede costar parte de la energía libre de enlace y se reduciría la fuerza del complejo⁴¹.

Reconocimiento molecular. Es la piedra angular de la Química supramolecular ya que los complejos o supermoléculas se forman por el reconocimiento entre el receptor y un sustrato guardando el *Principio de Complementariedad* que es el requerimiento fundamental en este proceso de reconocimiento, que implica la formación de interacciones cooperativas entre el anfitrión y el huésped.

Sobre el reconocimiento entre las moléculas, se encuentra que los receptores con cavidades intramoleculares surcados con sitios de enlace dirigidos hacia el sustrato se les denomina convergentes y endopolarofílicos o endoreceptores.

Se denominan receptores aniónicos a aquellos que reconocen aniones previa protonación del ligante o la inclusión de un ión metálico.

Los co-receptores son aquellos que contienen más de una subunidad de enlace dentro de la misma estructura macropolíclica.

Existen co-receptores heterotópicos que cuentan con subunidades de enlace de diferente naturaleza y pueden enlazar sustratos mediante la interacción simultánea con sitios catiónicos, aniónicos y neutros por medio de interacciones electrostáticas y fuerzas de Van der Waals entre otras.

En el campo de la Química Orgánica que se dedica a la Química Supramolecular se busca sintetizar compuestos artificiales que actúen como anfitriones tratando de imitar la actividad de los receptores biológicos y así llevar a cabo reacciones altamente selectivas. Para lograr esto, por lo general se busca que los anfitriones tengan flexibilidad, ya que la rigidez de los mismos no permite que ocurra el fenómeno de complejación. Así que el diseño de anfitriones sintéticos contempla un alto grado de flexibilidad en su diseño, lo que permite el ajuste conformacional adecuado durante el complejamiento con el huésped; sin embargo, también se deben de considerar los siguientes aspectos: constitución y conformación, grupos funcionales y sitios de interacción, efectos estéricos, polaridad, polarizabilidad y tamaño.

En cuanto a la estructura, se deben de contemplar los siguientes aspectos: flexibilidad vs rigidez, existencia de cavidades. También será importante conocer su selectividad ante otros sustratos así como su estabilidad en diversas condiciones.

Flexibilidad vs rigidez

Preorganización del receptor³⁶.

La fuerza de asociación, y por lo tanto, la selectividad sobre el huésped depende del grado de organización del receptor antes del complejamiento, de tal forma que una gran rigidez en el receptor, inhibe la formación del complejo, así que cuando se desea sintetizar receptores, se deben buscar estructuras que den un poco de flexibilidad de manera que se presente un ajuste conformacional durante el complejamiento del ión, molécula o en general el huésped (guest), el cual va a ser reconocido.

A pesar de lo anterior, se dice que se ha logrado obtener estructuras con un alto grado de reconocimiento aún cuando el receptor tiene una organización rígida, sin embargo, los procesos de intercambio y regulación requieren de una flexibilidad apropiada. El balance entre rigidez y flexibilidad es de suma importancia, así se puede constatar en las interacciones biológicas anfitrión-huésped, donde la interacción molecular es la base del reconocimiento altamente específico en los procesos de reacción, transporte y regulación que ocurren por ejemplo en el enlace entre los sustratos a una proteína receptora, reacciones enzimáticas, ensamblaje de complejos proteína-proteína, asociaciones antígeno-anticuerpo, traducción y transducción del código genético, inducción por neurotransmisores y reconocimiento celular.

Algunas de las moléculas que han inspirado el estudio de éste tipo de interacciones, se presentan en la naturaleza, como es el caso de la valinomicina, que es un ciclododecadepsipéptido que tiene la estructura que se muestra en la figura 20.

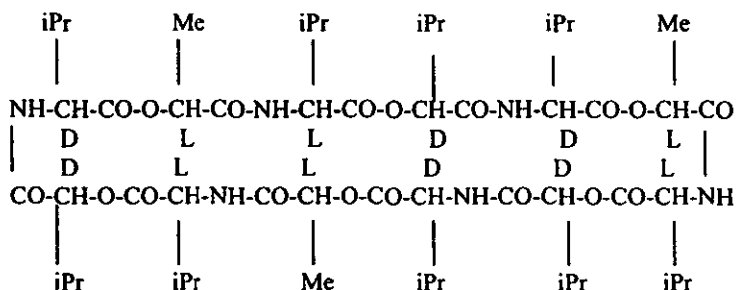


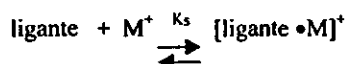
Figura 20. Molécula de valinomicina

Esta molécula presenta algunas características que la hacen excepcional, en primer lugar, es altamente selectiva para K^+ , en presencia de Li^+ , Na^+ , o Ca^{2+} . También exhibe una fuerza considerable de unión al catión a pesar de que cuenta con 36 miembros en su estructura cíclica, los cuales parecen ser demasiados como para unirse apenas a un ión metálico alcalino de esa manera. Por otra parte, la valinomicina cuenta con una superficie lipofílica (nueve isopropilos y tres grupos metilo) que sin duda contribuyen a su capacidad como ionóforo.

La estructura cristalina de la valinomicina formando complejo con el K^+ , demuestra que sólo los carbonilos de los ésteres en lugar de los carbonilos de las amidas que son más polares, son los que solvatan al catión. La valinomicina es demasiado grande como para interactuar con el ión K^+ si se piensa en una interacción "bidimensional"; sin embargo, se puede pensar una interacción "tridimensional" si ocurre que la molécula de valinomicina cubra al catión en la forma que Truter ha denominado "bola de tenis", en donde el macrociclo adquiere esta conformación mediante enlaces de hidrógeno que se forman entre los grupos carbonilo de las amidas y los hidrógenos de $>N-H$. Estos seis enlaces de hidrógeno llevan a la valinomicina a una conformación apropiada de tal forma que el fenómeno de complejación se lleva a cabo rápidamente. Lo cual es importante en el proceso de transporte membranar. Así, debido a que éstos seis grupos carbonilos de las amidas están ocupados en los enlaces de hidrógeno, sólo los grupos funcionales éster están disponibles para solvatar al catión. Esto es sumamente importante, ya que los grupos donadores amida, debido a que son más polares, serían más selectivos para Na^+ que para K^+ .

La valinomicina es en este sentido, una estructura intermedia entre los criptandos y los éteres corona. Es "bidimensional" y flexible como lo son los éteres corona, pero cuando envuelven al catión, se convierten en un agente complejante "tridimensional" como los criptandos. Así pues, la valinomicina exhibe un comportamiento balanceado entre la rigidez y la flexibilidad que lo convierte en un ligante y ionóforo único.

La reacción que ocurre entre un catión y su ligante, se puede expresar por la reacción de equilibrio



Parece simple, pero a veces desconcertante, que la constante de equilibrio se pueda expresar como un parámetro que indique la velocidad de la reacción. Así, K_s en la ecuación anterior se puede definir como $K_s = k_{\text{complejación}} / k_{\text{descomplejación}}$ o lo que es lo mismo, $k_s = k^1 / k^{-1}$. En todos los casos, el factor importante, es que la posición de equilibrio se determina no sólo por qué tan pronto el catión es atrapado por el ligante, sino qué tan rápido lo libera. Esta consideración es muy importante para el transporte del catión a través de la membrana, ya que esto implica varios pasos. En la superficie membranal, se desea una rápida y fuerte unión al catión. Mientras el complejo atraviesa la membrana, la parte importante es qué tan fuerte se une el catión. En la superficie interna de la membrana lo que se requiere es la liberación del catión, así que $k_{\text{descomplejación}}$ se vuelve más importante.

A continuación se muestra el comportamiento cinético de algunos ligantes comparados con la valinomicina.

Tabla 5 Datos cinéticos y de equilibrio para 18-corona-6, [2.2.2]-criptando y valinomicina en su interacción con K^+

Ligante	$k_{\text{complejación}} (M^{-1} s^{-1})$	$k_{\text{liberación}} (M^{-1} s^{-1})$	$k_s (M^{-1})$
18-corona-6 ^a	4.3×10^8	3.7×10^6	115
[2.2.2]-criptando ^a	7.5×10^6	38	2.0×10^5
[2.2.2]-criptando ^c	4.7×10^8	1.8×10^{-2}	2.6×10^{10}
valinomicina ^c	4.0×10^7	1.3×10^3	3.1×10^4

^a Datos para H_2O

^c Datos para solución en metanol

Anfitriones solubles en agua

Para el caso de los receptores solubles en agua, la fuerza que dirige la complejación de un huésped neutro, consiste predominantemente en eliminar el contacto entre el disolvente (agua) y el huésped. Este es el caso de las ciclodextrinas⁴², que son oligosacáridos cíclicos que pueden contener de 6 a 12 unidades de sacarosa. La más pequeña de estas ciclodextrinas es la α -ciclodextrina que se puede ver en la siguiente figura y de la que se sabe que forma complejos con un gran número de sustancias orgánicas e inorgánicas y que se ha empleado para catalizar reacciones⁴³⁻⁴⁴.

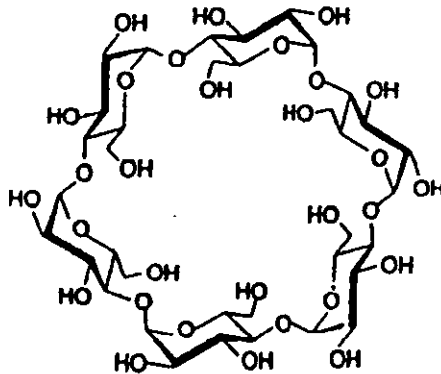


Figura 21. Molécula de α - ciclodextrina

Receptores solubles en disolventes orgánicos

La fuerza que dirige la reacción de complejación en la cavidad de un receptor en un medio con disolvente orgánico involucra interacciones más sutiles como se puede leer a continuación.

Interacciones electrostáticas. Los éteres corona desarrollados por Pedersen pertenecen a una categoría de ligantes macrocíclicos más general, conocida como coronandos. Así se puede observar en las siguientes estructuras.

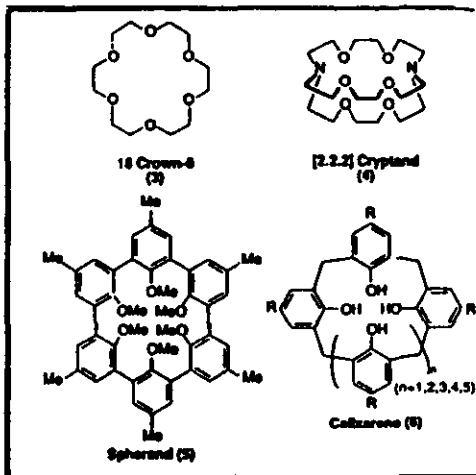


Figura 22. Estructuras de receptores que forman complejos mediante interacciones electrostáticas.

Estas moléculas están formadas por arreglos cíclicos de heteroátomos unidos por unidades $\text{H}_2\text{C}-\text{CH}_2$ y forman complejos muy fuertes empleando esencialmente interacciones electrostáticas con iones de metales alcalinos y otros metales como el oro y la plata. También forman complejos menos fuertes con iones de metales de transición.

Debido a que estos éteres corona contienen un oxígeno hidrofílico y un grupo $\text{H}_2\text{C}-\text{CH}_2$ lipofílico, muchos de ellos son solubles tanto en medios hidrofílicos (agua o metanol) como en disolventes lipofílicos (cloroformo o tolueno). Así, la conformación del macrociclo y por ende su habilidad para formar complejos depende de la lipofilidad del disolvente, dando lugar a la formación de complejos muy fuertes en disolventes no polares más que en aquellos polares.

Los complejos más fuertes se forman cuando el ion se acomoda muy bien dentro de la cavidad. Por ejemplo, el compuesto 18-corona-6 tiene una gran selectividad por los iones potasio, K^+ , comparada con otros iones de metales alcalinos, debido a que el diámetro del ion permite un acoplamiento perfecto dentro de la cavidad. Esto maximiza la interacción electrostática entre los oxígenos planares y el catión. En el caso de cationes más pequeños, el éter corona no adopta una configuración planar y trata de hacer máxima la interacción electrostática envolviendo a su alrededor al ion metálico a expensas del incremento en la rigidez del macrociclo.

A su vez, los cationes más grandes no pueden entrar a la cavidad y en lugar de ello permanecen sobre el plano del éter corona, disminuyéndose de esta manera la interacción electrostática. Para estos cationes se puede lograr la complejación mediante un arreglo tipo sandwich entre dos macrociclos.

Pero la habilidad de estos macrociclos de unirse a cationes específicos no depende solamente del tamaño de la cavidad, sino que se puede modificar incorporando heteroátomos (N, S o P) e introduciendo sustituyentes al macrociclo. Por ejemplo, la introducción de átomos de N o S al éter corona reduce la fuerza de complejación con los iones de metales alcalinos mientras que incrementa su habilidad para complejar metales pesados como los iones Ag^+ . Es precisamente esta habilidad de los macrociclos con nitrógeno para formar complejos con metales pesados, la que se ha empleado para formar conjugados macrociclo-anticuerpo para marcar ciertos tumores⁴⁵. Estos conjugados contienen un agente complejante bifuncional que se puede pegar a una proteína pero también se puede unir a iones metálicos valiosos en inmunoensayos (como Tb^{3+} y Eu^{3+}).

La arquitectura de los éteres corona se expandió en una tercera dimensión con la síntesis de los criptandos, que son ligantes tipo jaula que encapsulan a los iones de metales alcalinos y alcalinotérreos con una estabilidad mayor que aquella de los éteres corona. Por ejemplo, el complejo de K^+ y el [2.2.2] criptando, es 10^5 veces más estable que aquel que se forma con el diaza corona correspondiente.

Pero la complejación de iones metálicos, no es exclusiva de anfitriones con estructuras de poliéter. Existe otra clase de compuestos que exhiben un comportamiento hacia la complejación similar y se les denomina cavitandos. Se trata de anfitriones orgánicos que contienen cavidades forzadas y son suficientemente grandes como para acomodar moléculas o iones simples. Algunos ejemplos de cavitandos incluyen a los esferandos⁴⁶, hemiesferandos y calixarenos⁴⁷.

Interacciones por enlaces de hidrógeno. En la naturaleza, uno de los procesos clave en el reconocimiento biológico, involucra la formación de enlaces de hidrógeno. En estos casos es capaz de formar enlaces de hidrógeno con sustratos complementarios. Esto se dice que es evidente en la estructura de doble hélice del ADN, en donde las dos tramas complementarias se mantienen en su lugar mediante enlaces de hidrógeno entre los pares de bases adenina y timina y guanina y citocina⁴⁸. La siguiente figura muestra ejemplos de receptores que forman complejos con barbituratos que son importantes en anestésicos.

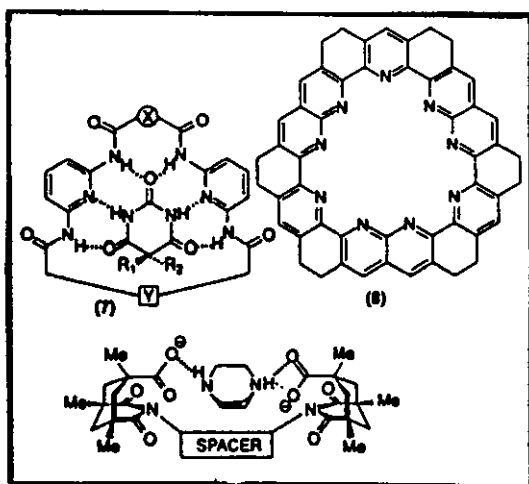


Figura 23. Receptores que forman complejos mediante enlaces de hidrógeno.

Interacciones π - π . En la doble hélice del ADN las interacciones π - π están presentes entre residuos aromáticos que incrementan la estabilidad de la estructura helicoidal. En algunas otras estructuras que también son complicadas como las de los catenanos, los anillos aromáticos se encuentran "cara a cara" lo cual es ideal para establecer la estructura mediante interacciones π - π .

Química de los receptores

Es la química de las moléculas receptoras artificiales y puede ser considerada una química de coordinación generalizada que no se limita sólo a los iones metálicos sino que se ha extendido hacia todo tipo de sustrato como especies catiónicas, aniónicas, neutras de naturaleza orgánica, inorgánica o biológica.

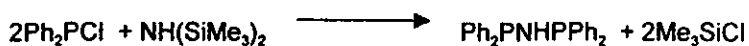
3. Metodología

A grandes rasgos, el plan de trabajo que se siguió fue el siguiente:

- a. Síntesis de la difenilfosfinamina (dff), $\text{Ph}_2\text{PNHPPh}_2$, a partir de hexametildisilazano, $\text{NH}(\text{SiMe}_3)_2$, y clorodifenilfosfina, Ph_2PCl .
- b. Obtención de los ácidos imidotetrafenildicalcogenodifosfinato, $\text{Ph}_2\text{P}(\text{X})\text{NHP}(\text{X})\text{Ph}_2$, donde $\text{X} = \text{S}, \text{Se}$ u O , a partir de la dff.
- c. Preparación de las sales de sodio de los ácidos mencionados en el inciso anterior.
- d. Obtención de los complejos de las sales de sodio ya obtenidas, con el éter 18-corona-6.
- e. Síntesis de los complejos hexafenildifosfinoiminiodicalcogenotetrafenilimidodifosfinato, $(\text{Ph})_3\text{PNP}(\text{Ph})_3[\{(\text{Ph})_2\text{XPNPX}(\text{Ph})_2\}]$, donde $\text{X} = \text{Se}$ u O , a partir de las sales de sodio ya obtenidas y el compuesto $[(\text{Ph})_3\text{PNP}(\text{Ph})_3]\text{Cl}$.
- f. Caracterización y análisis por espectroscopía de masas, IR y RMN de los compuestos obtenidos.
- g. Crecimiento de cristales de productos finales por difusión.

Obtención de la difenilfosfinamina (dffa) Ph₂PNHPPh₂

En un principio se buscó la obtención de la difenilfosfinamina (dffa), para lo cual se llevó a cabo la siguiente reacción:



En un reflujo de cinco horas se dejaron reaccionar en THF previamente seco 37.5mL (0.417mol) de Ph₂PCI con 22mL (0.208mol) de NH(SiMe₃)₂. Pasado el tiempo de reacción y una vez formado el producto, se extrajo el THF y el subproducto formado (Me₃SiCl) del matraz de reacción mediante vacío. Para recristalizar el producto se empleó EtOH previamente seco en un reflujo de tres horas, luego de las cuales se dejó el matraz de reacción en reposo lo que dio lugar a la formación del producto en forma de cristales de tamaño considerable. El punto de fusión que presentó el producto fue 145-146°C (lit.⁴ 149°-151°C). Se obtuvo un rendimiento de reacción del 61%. La reacción se llevó a cabo en atmósfera inerte.

Obtención del ácido imidotetrafenildifosfinico $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{NP}(\text{O})\text{HPh}_2$

Para la preparación de éste compuesto, se adicionó gota a gota 3mL de H_2O_2 (30%) a una solución fría y en agitación de 5g(0.013 mol) de $\text{Ph}_2\text{PNHPPH}_2$ en 50mL de THF previamente seco. Se obtuvo un sólido blanco que se filtró y lavó con THF. Para recristalizarlo, se disolvió el producto en MeOH (100mL) y posteriormente se adicionó gota a gota NH_4OH (2mL). Se filtró el material insoluble para posteriormente precipitar el producto mediante la lenta adición de HCl concentrado (5mL). Una vez filtrado el producto, se lavó con EtOH y éter. Se obtuvo un rendimiento del 85% y un punto de fusión de 271-272°C (lit.⁴ 268'-269°C)

Obtención del ácido imidotetrafenilditiodifosfinico $\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{NHP}(\text{S})\text{Ph}_2$

Para obtener éste compuesto, se dejó reaccionar en un reflujo de seis horas 1g (0.031 g-átom) de azufre previamente fundido con una solución de 5g(0.013 mol) de $\text{Ph}_2\text{PNHPPH}_2$, todo en 100mL de tolueno anhidro. Se obtuvieron cristales que se lavaron con tolueno y hexano fríos. El rendimiento de la reacción fue de 74% y los cristales funden a 215-216°C. La reacción se llevó a cabo en atmósfera inerte.

Obtención del ácido imidotetrafenildiselenodifosfínico $\text{Ph}_2\text{P}(\text{Se})\text{NHP}(\text{Se})\text{Ph}_2$

En un reflujo de siete horas se dejó reaccionar 3.85g (10 mmol) de $\text{Ph}_2\text{PNHPPH}_2$ y 1.58g (20 mmol) de selenio gris, todo en tolueno anhidro. Después de terminado el reflujo se dejó reposar el matraz de reacción por varias horas, lo cual dio pie a la formación de cristales del producto. El punto de fusión que presentaron fue de 213-214°C con un 80% de rendimiento de reacción. La reacción se llevó a cabo en atmósfera inerte.

Obtención de las sales de sodio de los ácidos preparados, $\text{Na}[\text{PS}(\text{Ph})_2]_2\text{N}$, $\text{Na}[\text{PO}(\text{Ph})_2]_2\text{N}$ y $\text{Na}[\text{PSe}(\text{Ph})_2]_2\text{N}$

Para la obtención de las sales, se hizo reaccionar a cada uno de los ácidos por separado con tert-butóxido de sodio recién preparado de tal manera que la reacción fuese 1:1. Todas las reacciones se llevaron a cabo en presencia de hexano. Cabe mencionar que en todas las reacciones se trató de que los ligantes ácidos estuvieran en exceso frente al NaBuO^\dagger . La sal de sodio del ligante con oxígeno no fundió (justo como se espera de todas las sales), sin embargo, las de selenio y azufre se descomponen a 295°C.

Obtención del imidotetrafenilditiodifosfinato (18-corona-6) de sodio.

Para la obtención de éste compuesto se empleó la sal de sodio del ligante con azufre, Na [PS(Ph)₂]₂N (0.37g, 0.8 mmol) y se hizo reaccionar con éter 18-corona-6 (0.21g, 0.8 mmol), todo en 10mL de EtOH previamente seco. Se dejó en agitación por tres horas, se filtró la solución y se dejó reposar por varias horas, después de las cuales se formaron cristales que funden entre 91-93°C. El rendimiento de reacción fue del 64%.

Obtención del imidotetrafenildiselenodifosfinato (18-corona-6) de sodio

Se hizo reaccionar 0.2g (0.35mmol) de Na [PSe(Ph)₂]₂N y 93mg (0.5 mmol) del éter 18-corona-6, todo en EtOH previamente seco. Se obtuvo un precipitado blanco muy soluble en CH₂Cl₂, pero no en hexano. Aprovechando éstas características, se pensó en el crecimiento de cristales por difusión de éste compuesto y en efecto se obtuvieron cristales que en cuanto a su punto de fusión, presentan una característica especial, ya que en su forma cristalina, funden entre 92-94°C, pero el sólido blanco lo hace hasta 167-169°C. Cuando se toma el punto de fusión de los cristales en forma lenta, se observa un cambio de conformación justo entre 92-94°C para fundir realmente entre 167-169°C. El rendimiento de la reacción fue de 76%.

Obtención del hexafenildifosfinoimiodiselenotetrafenilimidodifisfinato,



Se emplearon 0.12g (0.22mmol) de Na $[PSe(Ph)_2]_2N$ y 0.12g (0.22mmol) de $[(Ph)_3PNP(Ph)_3]Cl$, todo en 10 mL de EtOH. Se agitó por tres horas. Se obtuvo al final un precipitado blanco que funde entre 223-225°C. El rendimiento de la reacción fue de 62%. Por el método de difusión en CH_2Cl_2 /hexano se obtuvo el compuesto en forma cristalina

Obtención del hexafenildifosfinoiminitetrafenilimidodifosfinato



Para la obtención de éste compuesto, se emplearon 0.186g (0.42 mmol) de Na $[PO(Ph)_2]_2N$ y 0.24g (0.42mmol) de $[(Ph)_3PNP(Ph)_3]Cl$, todo en agitación por tres horas en 10mL de EtOH. Para precipitar el producto en forma de sólido blanco, se adicionaron 5mL de agua y se dejó agitando todo dos horas más. Al final sólo se filtró el producto y se trató de obtenerlo en forma cristalina mediante el método de difusión en CH_2Cl_2 /hexano. El punto de fusión de los cristales obtenidos es de 271-273°C. El rendimiento de la reacción fue del 51%.

4. Resultados

4.1 Punto de fusión y rendimiento de los compuestos obtenidos

En la siguiente tabla 6 se pueden observar las reacciones que se llevaron a cabo para obtener los productos finales que se muestran en letras negritas, además de sus puntos de fusión y rendimientos. En la primera reacción se observa la formación de la materia prima, la difenilfosfinoamina, **dffa**. A partir de ésta última, se llevan a cabo tres reacciones más, como se muestra, en las que se obtienen los ligantes en sus formas ácidas y con sus respectivos sustituyentes en los átomos de fósforo. Las siguientes tres reacciones muestran la desprotonación de cada uno de los ligantes, de tal forma que se obtiene la sal de sodio de cada uno de ellos. En las siguientes dos, se muestra la reacción entre las sales de sodio de dos de los ligantes obtenidos y el éter 18-corona-6. Las tres últimas reacciones muestran la formación de tres productos diferentes a partir de las sales de sodio de los correspondientes ligantes con diferentes átomos donadores y el reactivo $[(\text{Ph})_3\text{P}]_2\text{NCl}$.

Tabla 6. Puntos de fusión y rendimientos de las reacciones llevadas a cabo.

Reacción	Rendimiento	Punto de fusión del producto
$2\text{Ph}_2\text{PCI} + \text{NH}(\text{SiMe}_3)_2 \longrightarrow \text{Ph}_2\text{PNHPPh}_2 + 2\text{Me}_3\text{SiCl}$	61%	149-151°C
$\text{Ph}_2\text{PNHPPh}_2 + \text{H}_2\text{O}_2 \longrightarrow \text{HN}[\text{PO}(\text{Ph})_2]_2$	85%	271-272°C
$\text{Ph}_2\text{PNHPPh}_2 + 2\text{S} \longrightarrow \text{HN}[\text{PS}(\text{Ph})_2]_2$	74%	215-216°C
$\text{Ph}_2\text{PNHPPh}_2 + 2\text{Se} \longrightarrow \text{HN}[\text{PSe}(\text{Ph})_2]_2$	80%	213-214°C
$\text{HN}[\text{PO}(\text{Ph})_2]_2 + \text{NaBuO} \longrightarrow \text{Na}[\text{PO}(\text{Ph})_2]_2\text{N}$	90%	> 300°C
$\text{HN}[\text{PS}(\text{Ph})_2]_2 + \text{NaBuO} \longrightarrow \text{Na}[\text{PS}(\text{Ph})_2]_2\text{N}$	89%	desc. 295°C
$\text{HN}[\text{PSe}(\text{Ph})_2]_2 + \text{NaBuO} \longrightarrow \text{Na}[\text{PSe}(\text{Ph})_2]_2\text{N}$	92%	f c/d 295°C
$\text{Na}[\text{PS}(\text{Ph})_2]_2\text{N} + 18\text{-corona-6} \longrightarrow [18\text{-corona-6}]\text{Na}^+[\text{Ph}_2\text{SPNPSPPh}_2]^-$	64%	91-93°C
$\text{Na}[\text{PSe}(\text{Ph})_2]_2\text{N} + 18\text{-corona-6} \longrightarrow [18\text{-corona-6}]\text{Na}^+[\text{Ph}_2\text{SePNPSePh}_2]^-$	76%	*167-169°C
$\text{Na}[\text{PS}(\text{Ph})_2]_2\text{N} + [(\text{Ph})_3\text{P}]_2\text{NCl} \longrightarrow [(\text{Ph})_3\text{PNP}(\text{Ph})_3]^{+}[(\text{Ph})_2\text{SPNPSP}(\text{Ph})_2]^{-}$	60%	216-221°C
$\text{Na}[\text{PSe}(\text{Ph})_2]_2\text{N} + [(\text{Ph})_3\text{P}]_2\text{NCl} \longrightarrow [(\text{Ph})_3\text{PNP}(\text{Ph})_3]^{+}[(\text{Ph})_2\text{SePNPSe}(\text{Ph})_2]^{-}$	62%	225-227°C
$\text{Na}[\text{PO}(\text{Ph})_2]_2\text{N} + [(\text{Ph})_3\text{P}]_2\text{NCl} \longrightarrow [(\text{Ph})_3\text{PNP}(\text{Ph})_3]^{+}[(\text{Ph})_2\text{OPNPO}(\text{Ph})_2]^{-}$	51%	200°C

desc.= descompone a ...

f c/d= funde con descomposición

* A partir de este producto se formaron dos tipos de cristales, uno de los cuales funde en el intervalo en el que lo hace el sólido a partir del cual se obtuvieron y el otro tipo, que entre 92-94°C cambia de conformación para fundir como el sólido. Hay que recordar que muchos sólidos cristalinos son polimórficos o existen como diferentes formas cristalinas y llevan a cabo transiciones de fase a diferentes estructuras si se cambia la temperatura o la presión.

4.2 Datos espectroscópicos obtenidos

Espectroscopia infrarroja

<u>Compuesto</u>	<u>Importantes vibraciones observadas cm^{-1}</u>
HN[PS(Ph) ₂] ₂	ν_{NH} , 2631; δ_{NH} , 1325; ν_{P_2N} , 923,783; ν_{PS} , 648,612
HN[PSe(Ph) ₂] ₂	ν_{NH} , 2622; δ_{NH} , 1322; ν_{P_2N} , 1103,918,736, ν_{PSe} , 547
HN[PO(Ph) ₂] ₂	ν_{P_2N} , 1185; ν_{PO} , 1308
Na [PS(Ph) ₂] ₂ N	ν_{P_2N} , 1153; ν_{PS} , 544,507
Na [PSe(Ph) ₂] ₂ N	ν_{P_2N} , 1203, 1156; ν_{PSe} , 545
[(18-corona-6) Na] ⁺ [Ph ₂ SPNPSPPh ₂] ⁻	ν_{P_2N} , 1207; ν_{CO} , 1106;
[(18-corona-6) Na] ⁺ [Ph ₂ SePNPSePh ₂] ⁻	ν_{P_2N} , 1220; ν_{CO} , 1103; ν_{PSe} , 542
[(Ph) ₃ PNP(Ph) ₃] ⁺ [(Ph) ₂ SePNPSe(Ph) ₂] ⁻	ν_{P_2N} , 1267, 1114; ν_{PSe} , 544
[(Ph) ₃ PNP(Ph) ₃] ⁺ [(Ph) ₂ OPNPO(Ph) ₂] ⁻	ν_{P_2N} , 1287, 1139, 1115, ν_{PO} , 1305

Algunos de los espectros de IR obtenidos se muestran en la sección 7.

Espectroscopia de masas

<u>Compuesto</u>	<u>Fragmentos observados</u> <u>FAB*</u>
$[(18\text{-corona-6})\text{Na}]^+[\text{Ph}_2\text{SPNPSPPh}_2]^+$	734 $[\text{Na}(18\text{-C-6})]^+[\text{lig S}]$; 448 $[\text{S}_2(\text{PPh}_2)_2\text{N}^+]$; 416 $[\text{S}(\text{PPh}_2)_2\text{N}^+]$; 384 $[(\text{PPh}_2)_2\text{N}^+]$; 340 $[\text{Ph}_3\text{P}_2\text{SN}^+]$; 287 $[\text{Na}(18\text{-C-6})]^+$ 217 $[\text{Ph}_2\text{PS}^+]$ 200 $[\text{Ph}_2\text{PN}^+]$ 185 $[\text{Ph}_2\text{P}^+]$ 154 $[\text{PhP}_2\text{N}^+]$ o $[\text{Ph-Ph}^+]$
$[(18\text{-corona-6})\text{Na}]^+[\text{Ph}_2\text{SePNPSePh}_2]^+$	828 $[\text{Na}(18\text{-C-6})]^+[\text{lig Se}]$; 544 $[\text{Se}_2(\text{PPh}_2)_2\text{N}^+]$; 464 $[\text{Se}(\text{PPh}_2)_2\text{N}^+]$; 384 $[(\text{PPh}_2)_2\text{N}^+]$; 287 $[\text{Na}(18\text{-C-6})]^+$ 199 $[\text{Ph}_2\text{PN}^+]$ 185 $[\text{Ph}_2\text{P}^+]$ 154 $[\text{PhP}_2\text{N}^+]$ o $[\text{Ph-Ph}^+]$

Compuesto observado	Fragmentos
	<i>FAB+</i>
$[(\text{Ph})_3\text{PNP}(\text{Ph})_3]^+ [(\text{Ph})_2\text{SePNPSe}(\text{Ph})_2]^+$	1081 $[(\text{Ph})_3\text{PNP}(\text{Ph})_3]^+$ $[(\text{Ph})_2\text{SePNPSe}(\text{Ph})_2]^+$ 544 $[\text{Se}_2(\text{PPh}_2)_2\text{N}^+]$; 538 $[\text{Ph}_3\text{PNPPh}_3]^+$ 464 $[\text{Se}(\text{PPh}_2)_2\text{N}^+]$; 384 $[(\text{PPh}_2)_2\text{N}^+]$; 154 $[\text{PhP}_2\text{N}^+]$ o $[\text{Ph-Ph}^+]$
$[(\text{Ph})_3\text{PNP}(\text{Ph})_3]^+ [(\text{Ph})_2\text{OPNPO}(\text{Ph})_2]^+$	538 $[\text{Ph}_3\text{PNPPh}_3]^+$ 460 $[\text{P}_2\text{Ph}_5\text{N}^+]$ 418 $[\text{O}_2(\text{PPh}_2)_2\text{N}^+]$; 400 $[\text{O}(\text{PPh}_2)_2\text{N}^+]$; 384 $[(\text{PPh}_2)_2\text{N}^+]$; 322 $[\text{Ph}_3\text{P}_2\text{ON}^+]$ 307 $[\text{Ph}_3\text{P}_2\text{N}^+]$ 262 $[\text{Ph}_3\text{P}^+]$ 230 $[\text{Ph}_2\text{P}_2\text{N}^+]$ 215 $[\text{Ph}_2\text{OPN}^+]$ 201 $[\text{Ph}_2\text{PN}^+]$ 183 $[\text{Ph}_2\text{P}^+]$ 154 $[\text{PhP}_2\text{N}^+]$ o $[\text{Ph-Ph}^+]$

Espectroscopia de RMN

<u>Compuesto</u>	<u>¹H (ppm)</u>	<u>³¹P (ppm.)</u>	<u>¹³C (ppm)</u>
Na [PS(Ph) ₂] ₂ N	7.93 (H's de fenilos orto, integra para 8 H's) 7.25 (H's de fenilos meta y para, integra para 12 H's)	Aparece una sola señal debida a los fósforos equivalentes en 36.28	

<u>Compuesto</u>	<u>¹H (ppm)^{sp1}</u>	<u>³¹P (ppm.)^{sp2}</u>	<u>¹³C (ppm)</u>
[(18-corona-6) Na] ⁺ [Ph ₂ SPNPSPPh ₂] ⁻	8 (H's de fenilos en orto, integra para 8 H's) 7.2 (H's de fenilos en meta y para, integra para 12 H's) 3.5 (H's equivalentes de metilenos del éter corona, integra para 24 H's)	Aparece una sola señal debida a los fósforos equivalentes en 37.03	En 69.3 aparece señal debida a los carbonos equivalentes de metilenos del éter corona. En 128.8 aparecen señales debidas a los carbonos aromáticos.

<u>Compuesto</u>	<u>^1H (ppm)</u>	<u>^{31}P (ppm.)</u>	<u>^{13}C (ppm)</u>
Na [PSe(Ph) ₂] ₂ N	7.99 (H's en posición orto de fenilos, integra para 8 H's) 7.24 (H's en posición meta y para de fenilos, integra para 12 H's)	28.11 (aparece una sola señal debida a los fósforos equivalentes)	

<u>Compuesto</u>	<u>^1H (ppm)^{sp3}</u>	<u>^{31}P (ppm.)^{sp4}</u>	<u>^{13}C (ppm)</u>
[(18-corona-6) Na] ⁺ [Ph ₂ SePNPSePh ₂] ⁻	8 (H's de fenilos en orto, integra para 8 H's) 7.2 (H's de fenilos en meta y para, integra para 12 H's) 3.5 (H's equivalentes de metilenos del éter corona, integra para 24 H's)	27.77 (aparece una sola señal debida a los fósforos equivalentes)	131, 128 (cuaternario) y 127 (se observan señales debidas a carbonos aromáticos) 69.31 (se observa una sola señal debida a los carbonos de metilenos del éter corona)

<u>Compuesto</u>	<u>¹H (ppm)^{sp5}</u>	<u>³¹P (ppm.)^{sp6}</u>	<u>¹³C (ppm)</u>
<p>$[(Ph)_3PNP(Ph)_3]^+$ $[(Ph)_2SePNPSe(Ph)_2]^+$</p>	<p>Centrado en 8.1 se observa un multiplete que integra para 12 H's debido a los hidrógenos aromáticos orto del anión y también otro multiplete centrado en 7.4 que integra para 34 H's que corresponde a los hidrógenos meta y para del mismo. A su vez, los hidrógenos aromáticos del catión se observan en dos multipletes centrados en 7.6 y 7.1, que integran para 8.7 y 17.6 respectivamente</p>	<p>Se observan dos señales debidas a los diferentes fósforos en la molécula. En 28.74 se observa una sola señal para los fósforos equivalentes de la parte aniónica de la molécula y en 21.70 una sola señal para los fósforos equivalentes de la parte catiónica de la misma.</p>	<p>En 132 y 129 se observan las señales de los carbonos aromáticos de la parte aniónica de la molécula. Los carbonos aromáticos de la parte catiónica de la misma se ven representados por las señales en 134, 131y 127</p>

<u>Compuesto</u>	<u>^1H (ppm)</u>	<u>^{31}P (ppm.)</u>	<u>^{13}C (ppm)</u>
Na [PO(Ph) ₂] ₂ N	7.7 (H's en posición orto de fenilos, integra para 8 H's) 7.25 (H's en posición meta y para de fenilos, integra para 12 H's)	10.5 (se observa una sola señal debida a los fósforos equivalentes)	

<u>Compuesto</u>	<u>^1H (ppm)^{sp7}</u>	<u>^{31}P (ppm.)^{sp8}</u>	<u>^{13}C (ppm)</u>
[(Ph) ₃ PNP(Ph) ₃] ⁺ [(Ph) ₂ OPNPO(Ph) ₂] ⁻	Centrado en 7.9 se observa un multiplete que integra para 12. Se observa otro multiplete centrado en 7.4 que integra para 33.2. Centrado en 7.6 se observa un multiplete que integra para 8.9 y centrado en 7.0 se observa otro multiplete que integra para 16.7.	En 21.6 se observa un singulete debido a los fósforos equivalentes de la parte catiónica de la molécula. La parte aniónica de la misma, se encuentra representada por un singulete en 8.22 debido a los fósforos equivalentes.	Las señales debidas a todos los carbonos aromáticos de la molécula se encuentran de la siguiente manera: un singulete en 134, un multiplete centrado en 132, otro multiplete centrado en 129.6, dos singuletes en 128.3 y 127.6 además de un multiplete centrado en 127.0

4.3 Análisis elemental



Los porcentajes de carbono e hidrógeno calculado para este compuesto son de 75.47% y 5.24% respectivamente. El análisis de la muestra indica que los porcentajes son: 72.10% y 5.58% para carbono e hidrógeno respectivamente.



Los porcentajes de carbono e hidrógeno calculados para este compuesto son: 66.66% y 4.62% respectivamente. El análisis elemental indica que el porcentaje de carbono en la muestra es de 61.17% y 4.46% para hidrógeno.



Los porcentajes para carbono e hidrógeno calculados para este compuesto son: 58.77% y 5.98% respectivamente. El análisis demuestra que de carbono hay 57.13% y 6.39% de hidrógeno.

4.4 Resultados cristalográficos

Los resultados del análisis por dispersión de Rayos-X para el compuesto $[\text{Ph}_3\text{PNPPPh}_3]^+[\text{Ph}_2\text{OPNPOPh}_2]^- \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ en su forma cristalina, se presentan a continuación.

Fórmula empírica: $\text{C}_{60}\text{H}_{54}\text{N}_2\text{O}_4\text{P}_4$

Peso fórmula: 990.93

Temperatura de análisis: 293(2) K

Longitud de onda empleada: 0.71073 Å

Sistema cristalino: monoclinico

Grupo espacial: C2/c

Dimensiones de la celda unitaria: $a = 18.604(2)$ Å $\alpha = 90^\circ$

$b = 12.352(1)$ Å $\beta = 103.55(2)^\circ$

$c = 23.710(2)$ Å $\gamma = 90^\circ$

Volumen: 5296.8(8) Å³

Densidad calculada (1.243 Mg/m³)

Coefficiente de absorción: 0.191mm⁻¹

F(000): 2080

Dimensiones del cristal: 0.72*0.34*0.24 se trata de un prisma incoloro

Índices R finales [$I > 2\sigma(I)$]: R1=0.0621, wR2=0.1442

Índices R (todos los datos): R1= 0.1293, wR2= 0.1800

En las siguientes tablas se pueden observar las longitudes de enlace [Å], los ángulos [°] y las distancias en los enlaces de hidrógeno para el compuesto $[\text{Ph}_3\text{PNPPh}_3][\text{Ph}_2\text{OPNPOPh}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Tabla R1. Longitudes de enlace en el compuesto $[\text{Ph}_3\text{PNPPh}_3][\text{Ph}_2\text{OPNPOPh}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Enlace	Longitud de enlace [Å]	Enlace	Longitud de enlace [Å]
P(1)-O(1B)	1.311(16)	P(1)-N(1)#1	1.426(16)
P(1)-O(1A)	1.680(14)	P(1)-N(1)	1.746(14)
P(1)-C(1)	1.801(5)	P(1)-C(7)	1.809(5)
N(1)-P(1)#1	1.426(16)	C(1)-C(6)	1.368(7)
C(1)-C(2)	1.387(7)	C(2)-C(3)	1.372(7)
C(3)-C(4)	1.366(9)	C(4)-C(5)	1.376(9)
C(5)-C(6)	1.408(8)	C(7)-C(8)	1.374(6)
C(7)-C(12)	1.385(7)	C(8)-C(9)	1.379(8)
C(9)-C(10)	1.357(8)	C(10)-C(11)	1.366(8)
C(11)-C(12)	1.379(7)	P(2)-N(2)	1.5761(19)
P(2)-C(13)	1.795(4)	P(2)-C(25)	1.800(4)
P(2)-C(19)	1.805(4)	N(2)-P(2)#2	1.5761(18)
C(13)-C(14)	1.382(6)	C(13)-C(18)	1.394(6)
C(14)-C(15)	1.389(7)	C(15)-C(16)	1.343(8)
C(16)-C(17)	1.369(8)	C(17)-C(18)	1.382(7)
C(19)-C(24)	1.381(6)	C(19)-C(20)	1.395(6)
C(20)-C(21)	1.379(7)	C(21)-C(22)	1.376(8)
C(22)-C(23)	1.375(7)	C(23)-C(24)	1.390(6)
C(25)-C(30)	1.374(7)	C(25)-C(26)	1.393(7)
C(26)-C(27)	1.372(8)	C(27)-C(28)	1.337(11)
C(28)-C(29)	1.382(12)	C(29)-C(30)	1.415(9)

Tabla R2. Ángulos de enlace en el compuesto $[\text{Ph}_3\text{PNPPh}_3][\text{Ph}_2\text{OPNPOPh}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Enlace	Angulo [°]	Enlace	Angulo [°]
O(1B)-P(1)-N(1)#1	92.3(7)	N(1)#1-P(1)-O(1A)	111.7(6)
O(1B)-P(1)-N(1)	119.2(7)	O(1A)-P(1)-N(1)	139.0(6)
O(1B)-P(1)-C(1)	112.5(8)	N(1)#1-P(1)-C(1)	118.9(7)
O(1A)-P(1)-C(1)	105.4(6)	N(1)-P(1)-C(1)	99.2(6)
O(1B)-P(1)-C(7)	116.9(7)	N(1)#-P(1)-C(7)	112.6(8)
O(1A)-P(1)-C(7)	102.5(5)	N(1)-P(1)-C(7)	102.5(6)
C(1)-P(1)-C(7)	104.1(2)	P(1)#1-N(1)-P(1')	152.3(8)
C(6)-C(1)-C(2)	118.0(5)	C(6)-C(1)-P(1)	122.3(4)
C(2)-C(1)-P(1)	119.6(4)	C(3)-C(2)-C(1)	121.8(6)
C(4)-C(3)-C(2)	119.3(6)	C(3)-C(4)-C(5)	121.3(6)
C(4)-C(5)-C(6)	118.3(6)	C(1)-C(6)-C(5)	121.3(6)
C(8)-C(7)-C(12)	117.5(5)	C(8)-C(7)-C(1)	120.3(4)
C(12)-C(7)-C(1)	122.2(4)	C(7)-C(8)-C(9)	121.2(5)
C(10)-C(9)-C(8)	120.8(5)	C(9)-C(10)-C(11)	118.9(5)
C(10)-C(11)-C(12)	120.8(6)	C(11)-C(12)-C(7)	120.7(5)
N(2)-P(2)-C(13)	110.59(15)	N(2)-P(2)-C(25)	115.4(2)
C(13)-P(2)-C(25)	107.2(2)	N(2)-P(2)-C(19)	107.2(2)
C(13)-P(2)-C(19)	108.53(19)	C(25)-P(2)-C(19)	107.8(2)
P(2)-N(2)-P(2)#2	144.2(4)	C(14)-C(13)-C(18)	118.2(4)
C(14)-C(13)-P(2)	121.1(3)	C(18)-C(13)-P(2)	120.7(4)
C(13)-C(14)-C(15)	120.1(5)	C(16)-C(15)-C(14)	121.2(6)
C(15)-C(16)-C(17)	119.7(5)	C(16)-C(17)-C(18)	120.5(5)
C(17)-C(18)-C(13)	120.2(5)	C(24)-C(19)-C(20)	119.3(4)
C(24)-C(19)-P(2)	119.7(3)	C(20)-C(19)-P(2)	121.0(4)
C(21)-C(20)-C(19)	120.1(5)	C(22)-C(21)-C(20)	119.9(5)
C(23)-C(22)-C(21)	120.9(5)	C(22)-C(23)-C(24)	119.3(5)
C(19)-C(24)-C(23)	120.5(4)	C(30)-C(25)-C(26)	120.0(5)
C(30)-C(25)-P(2)	120.4(4)	C(26)-C(25)-P(2)	119.4(4)
C(27)-C(26)-C(25)	120.8(6)	C(28)-C(27)-C(26)	120.0(7)
C(27)-C(28)-C(29)	121.1(7)	C(28)-C(29)-C(30)	120.0(7)
C(25)-C(30)-C(29)	118.0(6)		

Tabla R3. Enlaces de hidrógeno para el compuesto



D-H...A	d(D-H) [Å]	d(H...A)	d (D...A) [Å]	< (DHA)°
O(2)-H(2B)...O(1A)	1.02	1.86	2.720(18)	139.0
O(2)-H(2B)...O(1B)	1.02	1.83	2.771(17)	151.1
O(2)-H(2B)...O(1A)	1.02	1.86	2.720(18)	139.0

Los resultados cristalográficos para el compuesto

$[(18\text{-corona-6})\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_2]^+[\text{Ph}_2\text{SPNPSPPh}_2]^-$ se presentan a continuación

Formula empírica: $\text{C}_{36}\text{H}_{48}\text{NNaO}_8\text{P}_2\text{S}_2$

Peso fórmula: 771.80

Temperatura de trabajo: 293(2) K

Sistema cristalino: tetragonal

Grupo espacial: I4

Dimensiones de la celda unitaria: a= 13.255(1)Å $\alpha=90^\circ$
 b= 13.255(1)Å $\beta= 90^\circ$
 c= 23.750(3)Å $\gamma= 90^\circ$

Volumen: 4172.8(7)Å³

Densidad calculada: 1.229 Mg/m³

Coefficiente de absorción: 0.261mm⁻¹

F(000): 1632

Dimensiones del cristal: 0.40*0.40*0.34. se trata de un prisma incoloro

Índices R finales [$|I| > 2\sigma(I)$]: R1=0.1180, wR2= 0.3093

Índices R: R1= 0.1764, wR2= 0.3700

En las siguientes tablas se pueden observar las distancias de enlace, los ángulos de enlace y los enlaces de hidrógeno en el compuesto [(18-corona-6)Na(H₂O)₂]⁺[Ph₂SPNPSPPh₂]⁻

Tabla R4. Longitudes de enlace en el compuesto

[(18-corona-6)Na(H₂O)₂]⁺[Ph₂SPNPSPPh₂]⁻

Enlace	longitud [Å]	Enlace	longitud Å
O(1)-C(2)	1.4013	O(1)-C(9)#1	1.48(4)
O(1)-Na(1)	3.00(2)	C(2)-C(3)	1.5023
C(3)-O(4)	1.3969	O(4)-C(5)	1.4133
O(4)-Na(1)	2.665(18)	C(5)-C(6)	1.5023
C(6)-O(7)	1.4102	O(7)-C(8)	1.4215
O(7)-Na(1)	2.748(16)	C(8)-C(9)	1.4838
C(9)-O(1)#1	1.48(3)	Na(1)-O(3)	2.24(2)
Na(1)-O(2)	2.300(11)	Na(1)-O(4)#1	2.67(2)
Na(1)-O(7)#1	2.75(2)	Na(1)-O(1)#1	300(2)
O(2)-Na(1)#2	2.300(11)	S(1)-P(1)	1.968(5)
P(1)-N(1)	1.608(8)	P(1)-C(19)	1.806(14)
P(1)-C(25)	1.816(14)	N(1)-P(1)#3	1.608(8)
C(19)-C(20)	1.36(2)	C(19)-C(24)	1.36(2)
C(20)-C(21)	1.32(3)	C(21)-C(22)	1.42(4)
C(22)-C(23)	1.42(3)	C(23)-C(24)	1.33(3)
C(25)-C(30)	1.36(2)	C(25)-C(26)	1.402(19)
C(26)-C(27)	1.36(3)	C(27)-C(28)	1.39(3)
C(28)-C(29)	1.39(2)	C(29)-C(30)	1.41(2)

Tabla R5. Angulos de enlace en el compuesto $[(18\text{-corona-6})\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_2]^+[\text{Ph}_2\text{SPNPSPPh}_2]^-$

Enlace	Angulo [°]	Enlace	Angulo [°]
C(2)-O(1)-C(9)#1	153.9(19)	C(2)-O(1)-Na(1)	103.3(5)
C(9)#1-O(1)-Na(1)	101(2)	O(1)-C(2)-C(3)	110.2
O(4)-C(3)-C(2)	108.4	C(3)-O(4)-C(5)	112.2
C(3)-O(4)-Na(1)	125.2(5)	C(5)-O(4)-Na(1)	116.5(4)
O(4)-C(5)-C(6)	108.4	O(7)-C(6)-C(5)	109.5
C(6)-O(7)-C(8)	111.0	C(6)-O(7)-Na(1)	105.0(6)
C(8)-O(7)-Na(1)	103.8(4)	O(7)-C(8)-C(9)	108.6
C(8)-C(9)-O(1)#1	94.5(15)	O(3)-Na(1)-O(2)	180.000(2)
O(3)-Na(1)-O(4)	81.5(4)	O(2)-Na(1)-O(4)	98.5(4)
O(3)-Na(1)-O(4)#1	81.5(13)	O(2)-Na(1)-O(4)#1	98.5(13)
O(4)-Na(1)-O(4)#1	163.0(14)	O(3)-Na(1)-O(7)	100.7(5)
O(2)-Na(1)-O(7)	79.3(5)	O(4)-Na(1)-O(7)	63.2(3)
O(4)#1-Na(1)-O(7)	120.4(9)	O(3)-Na(1)-O(7)#1	100.7(13)
O(2)-Na(1)-O(7)#1	79.3(13)	O(4)-Na(1)-O(7)#1	120.4(8)
O(4)#1-Na(1)-O(7)#1	63.2(3)	O(7)-Na(1)-O(7)#1	158.5(14)
O(3)-Na(1)-O(1)	95.4(6)	O(2)-Na(1)-O(1)	84.6(6)
O(4)-Na(1)-O(1)	58.7(4)	O(4)#1-Na(1)-O(1)	123.2(10)
O(7)-Na(1)-O(1)	115.9(6)	O(7)#1-Na(1)-O(1)	61.8(10)
O(3)-Na(1)-O(1)#1	95.4(6)	O(2)-Na(1)-O(1)#1	84.6(6)
O(4)-Na(1)-O(1)#1	123.2(4)	O(4)#1-Na(1)-O(1)#1	58.7(11)
O(7)-Na(1)-O(1)#1	61.8(6)	O(7)#1-Na(1)-O(1)#1	115.9(11)
O(1)-Na(1)-O(1)#1	169.1(13)	Na(1)#2-O(2)-Na(1)	180.000(1)
N(1)-P(1)-C(19)	101.7(7)	N(1)-P(1)-C(25)	109.3(5)
C(19)-P(1)-C(25)	102.7(6)	N(1)-P(1)-S(1)	121.0(5)
C(19)-P(1)-S(1)	110.1(5)	C(25)-P(1)-S(1)	110.2(5)
P(1)-N(1)-P(1)#3	132.8(12)	C(20)-C(19)-C(24)	115.1(15)

Enlace	Angulo [°]	Enlace	Angulo [°]
C(19)-C(20)-P(1)	122.6(13)	C(24)-C(19)-P(1)	122.3(10)
C(19)-C(20)-C(21)	126.6(19)	C(22)-C(21)-C(20)	116(2)
C(23)-C(22)-C(21)	120.8(19)	C(24)-C(23)-C(22)	116(2)
C(23)-C(24)-C(19)	126.0(17)	C(30)-C(25)-C(26)	119.5(13)
C(30)-C(25)-P(1)	118.9(10)	C(26)-C(25)-P(1)	121.5(11)
C(27)-C(26)-C(25)	120.6(16)	C(26)-C(27)-C(28)	120.4(17)
C(29)-C(28)-C(27)	119.6(17)	C(28)-C(29)-C(30)	119.5(17)
C(25)-C(30)-C(29)	120.2(14)		

Tabla R6. Enlaces de hidrógeno en el compuesto

$[(18\text{-corona-6})\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_2]^+[\text{Ph}_2\text{SPNPSPPh}_2]^-$

D-H...A	d(D-H) [Å]	d(H...A) [Å]	d(D...A) [Å]	<(DHA) [°]
O(3)-H(3C)...S(1)#1	0.86	2.47	3.322(16)	179.3

Los resultados cristalográficos para el compuesto

$[(18\text{-corona-6})\text{Na}]^+[\text{Ph}_2\text{SePNPSePh}_2]^- \cdot \text{H}_2\text{O}$ se presentan a continuación:

Formula empírica: $\text{C}_{36}\text{H}_{48}\text{NNaO}_7\text{P}_2\text{Se}_2$

Peso fórmula: 847.59

Temperatura de trabajo: 293(2) K

Sistema cristalino: monoclinico

Grupo espacial: $p2_1/n$

Dimensiones de la celda unitaria:	$a = 12.423(3)\text{Å}$	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 15.429(3)\text{Å}$	$\beta = 99.856(1)^\circ$
	$c = 21.160(4)\text{Å}$	$\gamma = 90^\circ$

Volumen: $3995.9(15)\text{Å}^3$

Densidad calculada: 1.409 Mg/m^3

Coefficiente de absorción: 1.987 mm^{-1}

F(000): 1736

Índices R finales [$I > 2\sigma(I)$]: $R1 = 0.0472$, $wR2 = 0.0762$

Índices R: $R1 = 0.1552$, $wR2 = 0.0959$

En las siguientes tablas se pueden observar las distancias de enlace, los ángulos de enlace y los enlaces de hidrógeno en el compuesto

$[(18\text{-corona-6})\text{Na}]^+[\text{Ph}_2\text{SePNPSePh}_2]^- \cdot \text{H}_2\text{O}$

Tabla R7. Longitudes de enlace en el compuesto



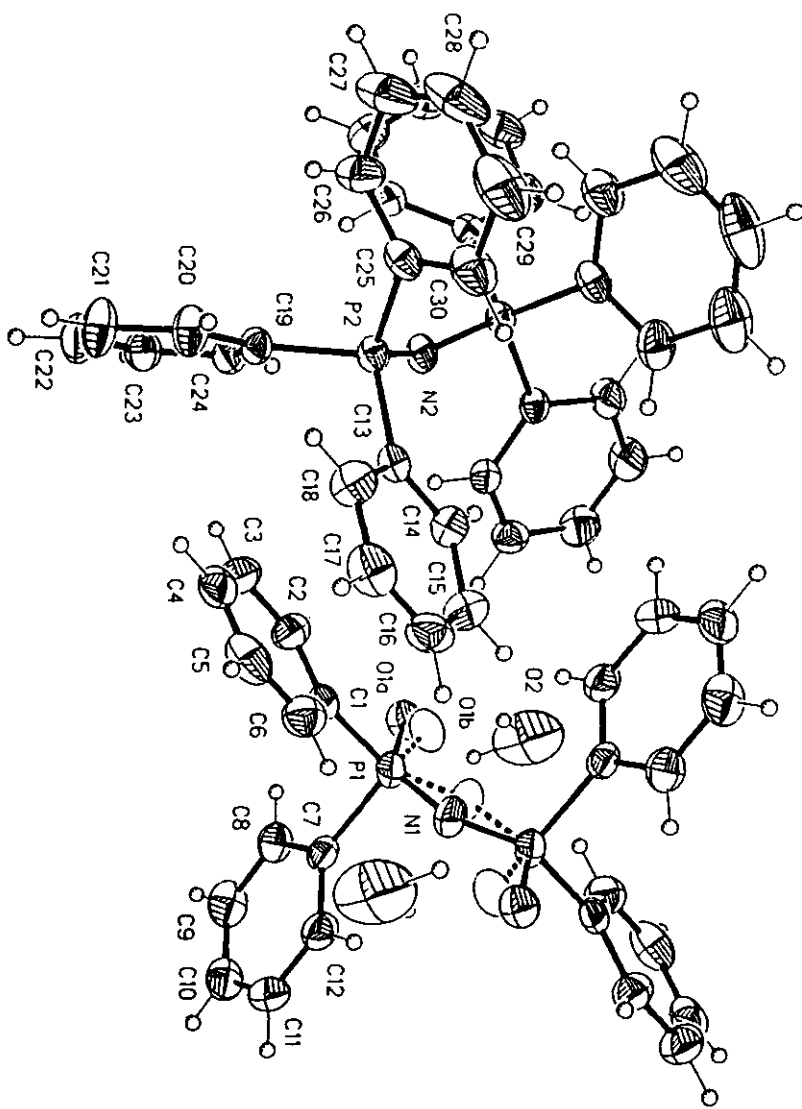
Enlace	longitud [Å]	Enlace	longitud Å
Se(1)-P(1)	2.1464(15)	Se(2)-P(2)	2.1457(17)
P(1)-N(1)	1.582(4)	P(1)-C(1)	1.817(6)
P(1)-C(7)	1.824(6)	P(2)-N(1)	1.596(5)
P(2)-C(13)	1.814(7)	P(2)-C(19)	1.831(6)
C(1)-C(6)	1.384(7)	C(1)-C(2)	1.385(8)
C(2)-C(3)	1.383(9)	C(3)-C(4)	1.368(9)
C(4)-C(5)	1.388(9)	C(5)-C(6)	1.381(8)
C(7)-C(12)	1.363(8)	C(7)-C(8)	1.381(7)
C(8)-C(9)	1.367(8)	C(9)-C(10)	1.345(9)
C(10)-C(11)	1.356(9)	C(11)-C(12)	1.378(8)
C(13)-C(18)	1.354(8)	C(13)-C(14)	1.406(8)
C(14)-C(15)	1.380(9)	C(15)-C(16)	1.376(10)
C(16)-C(17)	1.339(9)	C(17)-C(18)	1.382(9)
C(19)-C(20)	1.382(7)	C(19)-C(24)	1.397(7)
C(20)-C(21)	1.399(7)	C(21)-C(22)	1.379(9)
C(22)-C(23)	1.348(9)	C(23)-C(24)	1.374(7)
Na(1)-O(1A)	2.271(6)	Na(1)-O(10)	2.439(6)
Na(1)-O(1)	2.462(6)	Na(1)-O(13)	2.548(6)
Na(1)-O(4)	2.563(6)	Na(1)-O(7)	2.683(7)
O(1)-C(2')	1.374(9)	O(1)-C(18')	1.424(9)
O(4)-C(5')	1.392(10)	O(4)-C(3')	1.394(11)
O(7)-C(6')	1.402(12)	O(7)-C(8')	1.425(12)
O(10)-C(9')	1.369(12)	O(10)-C(11')	1.439(12)
O(13)-C(12')	1.365(13)	O(13)-C(14')	1.458(13)
O(16)-C(15')	1.328(11)	O(16)-C(17')	1.424(11)
C(2')-C(3')	1.381(11)	C(5')-C(6')	1.395(13)
C(8')-C(9')	1.447(13)	C(11')-C(12')	1.480(15)
C(14')-C(15')	1.455(14)	C(17')-C(18')	1.439(11)

Tabla R8. Angulos de enlace en el compuesto [(18-corona-6)Na]⁺[Ph₂SePNPSePh₂]⁻·H₂O

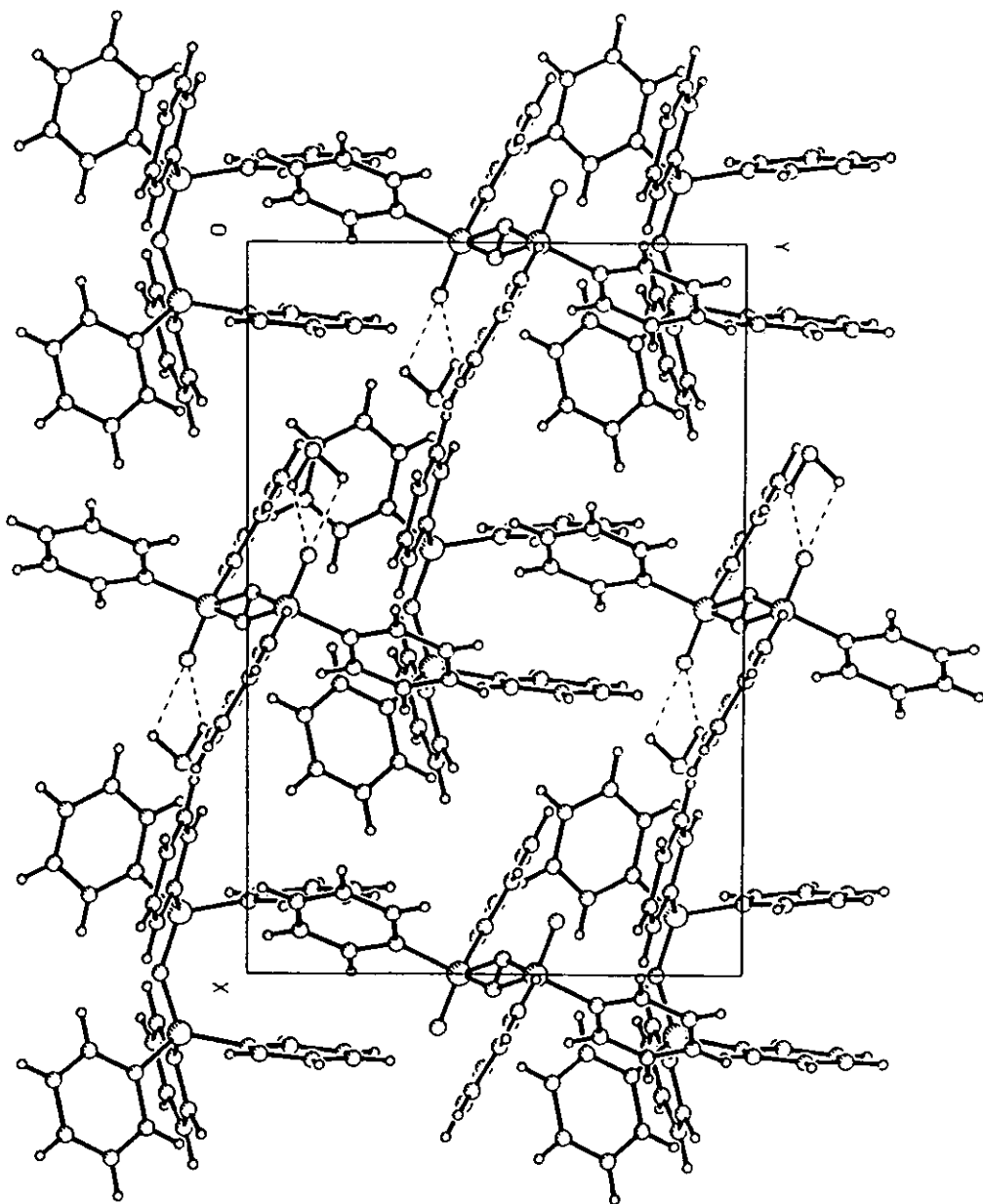
Enlace	Angulo [°]	Enlace	Angulo [°]
N(1)-P(1)-C(1)	103.4(3)	N(1)-P(1)-C(1)	108.7(3)
C(1)-P(1)-C(7)	103.6(3)	N(1)-P(1)-Se(1)	121.04(18)
C(1)-P(1)-Se(1)	107.8(2)	C(7)-P(1)-Se(1)	110.7(2)
N(1)-P(2)-C(13)	107.2(3)	N(1)-P(2)-C(19)	106.3(3)
C(13)-P(2)-C(19)	105.6(3)	N(1)-P(2)-Se(2)	120.56(18)
C(13)-P(2)-Se(2)	109.5(2)	C(19)-P(2)-Se(2)	106.7(2)
P(1)-N(1)-P(2)	138.2(3)	C(6)-C(1)-C(2)	118.0(6)
C(6)-C(1)-P(1)	121.7(5)	C(2)-C(1)-P(1)	120.3(5)
C(3)-C(2)-C(1)	121.6(6)	C(4)-C(3)-C(2)	120.0(7)
C(3)-C(4)-C(5)	119.4(7)	C(6)-C(5)-C(4)	120.0(4)
C(5)-C(6)-C(1)	120.7(7)	C(12)-C(7)-C(8)	116.1(6)
C(12)-C(7)-P(1)	123.8(5)	C(8)-C(7)-P(1)	120.1(5)
C(9)-C(8)-C(7)	122.3(7)	C(10)-C(9)-C(8)	121.0(7)
C(9)-C(10)-C(11)	117.6(7)	C(10)-C(11)-C(12)	122.2(7)
C(7)-C(12)-C(11)	120.8(6)	C(18)-C(13)-C(14)	117.3(7)
C(18)-C(13)-P(2)	124.7(6)	C(14)-C(13)-P(2)	117.7(5)
C(15)-C(14)-C(13)	119.4(7)	C(16)-C(15)-C(14)	121.5(8)
C(17)-C(16)-C(15)	118.7(8)	C(16)-C(17)-C(18)	120.8(8)
C(13)-C(18)-C(17)	122.3(7)	C(20)-C(19)-C(24)	117.8(5)
C(20)-C(19)-P(2)	120.6(5)	C(24)-C(19)-P(2)	121.5(5)
C(19)-C(20)-C(21)	121.2(6)	C(22)-C(21)-C(20)	118.7(7)
C(23)-C(22)-C(21)	120.8(7)	C(22)-C(23)-C(24)	120.9(7)
C(23)-C(24)-C(19)	120.6(6)	O(1A)-Na(1)-O(10)	92.1(2)
O(1A)-Na(1)-O(1)	128.4(2)	O(10)-Na(1)-O(1)	139.5(2)
O(1A)-Na(1)-O(13)	91.2(2)	O(10)-Na(1)-O(13)	67.8(3)
O(1)-Na(1)-O(13)	104.4(2)	O(1A)-Na(1)-O(4)	90.5(2)
O(10)-Na(1)-O(4)	124.9(3)	O(1)-Na(1)-O(4)	64.8(2)
O(13)-Na(1)-O(4)	167.1(3)	O(1A)-Na(1)-O(7)	100.8(2)
O(10)-Na(1)-O(7)	63.7(2)	O(1)-Na(1)-O(7)	104.9(2)
O(13)-Na(1)-O(7)	130.2(3)	O(14)-Na(1)-O(7)	61.8(2)
C(2')-O(1)-C(18')	113.6(8)	C(2')-O(1)-Na(1)	110.8(6)
C(18')-O(1)-Na(1)	116.6(6)	C(5')-O(4)-C(3')	111.8(8)

Enlace	Angulo [°]	Enlace	Angulo [°]
C(5')-O(4)-Na(1)	118.7(6)	C(3')-O(4)-Na(1)	112.9(5)
C(6')-O(7)-C(8')	111.3(10)	C(6')-O(7)-Na(1)	106.8(6)
C(8')-O(7)-Na(1)	109.3(6)	C(9')-O(10)-C(11')	115.7(9)
C(9')-O(10)-Na(1)	118.4(7)	C(11')-O(10)-Na(1)	114.0(6)
C(12')-O(13)-C(14')	113.1(9)	C(12')-O(13)-Na(1)	108.5(7)
C(14')-O(13)-Na(1)	116.4(7)	C(15')-O(16)-C(17')	112.6(10)
O(1)-C(2')-C(3')	110.8(10)	C(2')-C(3')-O(4)	113.2(10)
O(4)-C(5')-C(6')	112.1(10)	C(5')-C(6')-O(7)	109.1(10)
O(7)-C(8')-C(9')	106.3(11)	O(10)-C(9')-C(8')	109.6(11)
O(10)-C(11')-C(12')	108.2(10)	O(13)-C(12')-C(11')	111.4(13)
C(15')-C(14')-O(13)	107.3(11)	O(16)-C(15')-C(14')	111.2(13)
O(16)-C(17')-C(18')	111.8(10)	O(1)-C(18')-C(17')	115.2(9)

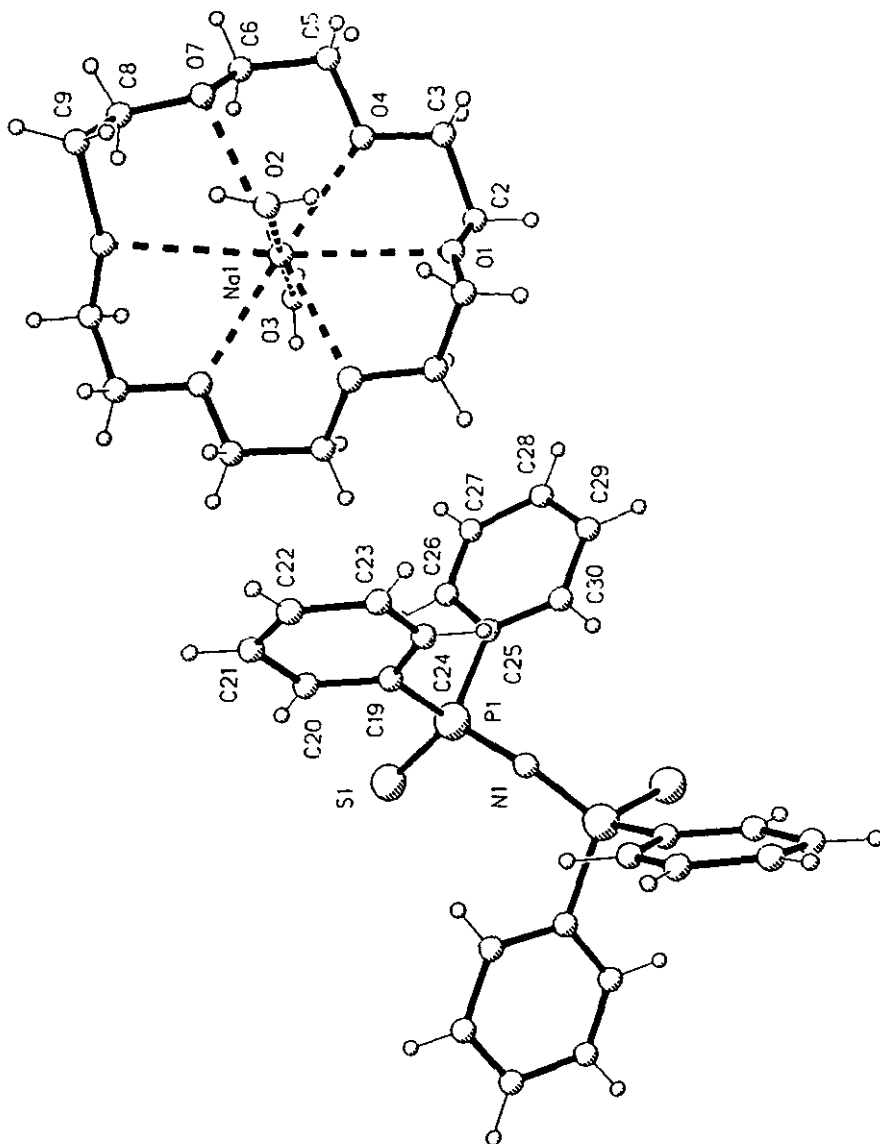
En las siguientes páginas se observan los esquemas de las estructuras obtenidas mediante difracción de Rayos-X para los compuestos mencionados.



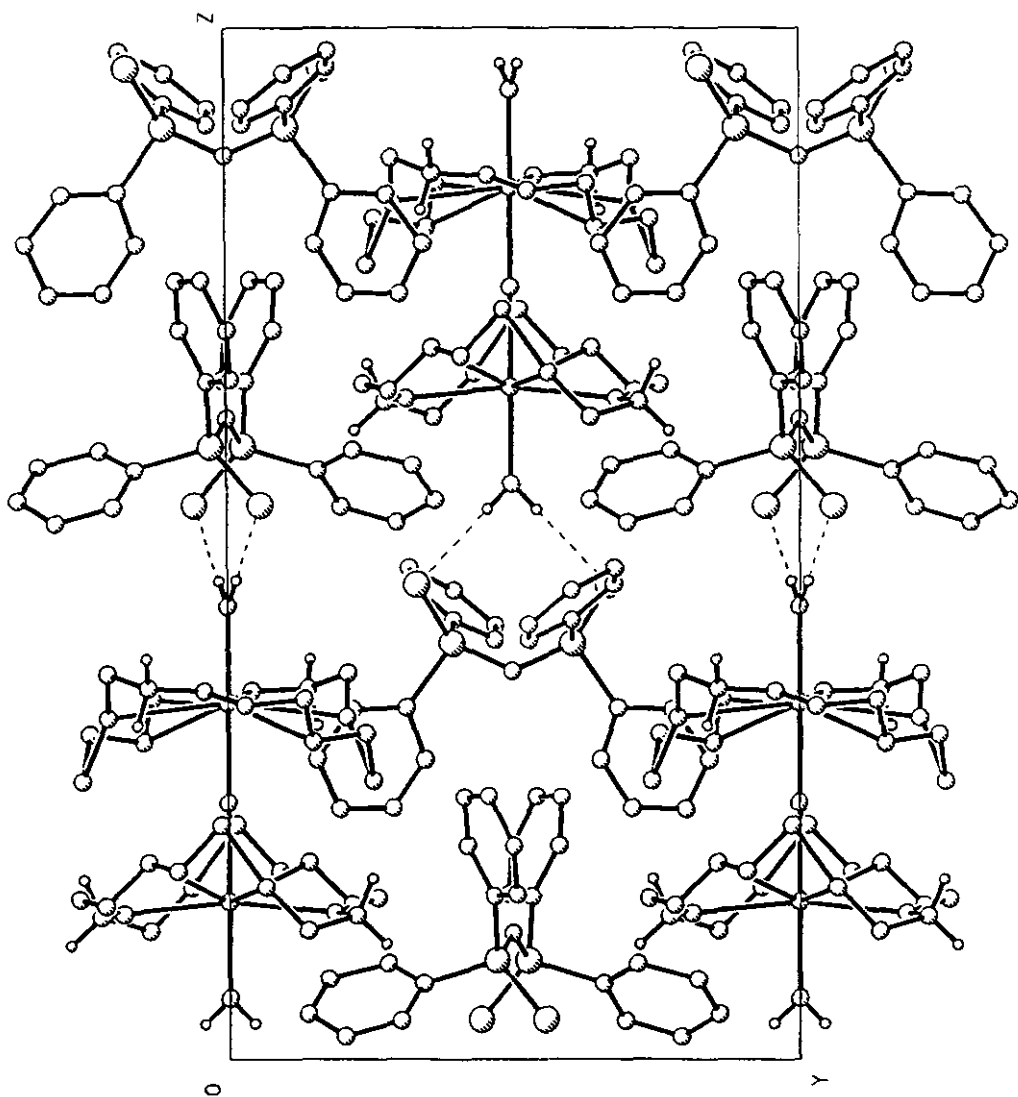
Estructura del compuesto $[\text{Ph}_3\text{PNPPh}_3]^+[\text{Ph}_2\text{OPNPOPh}_2]^- \cdot 2\text{H}_2\text{O}$



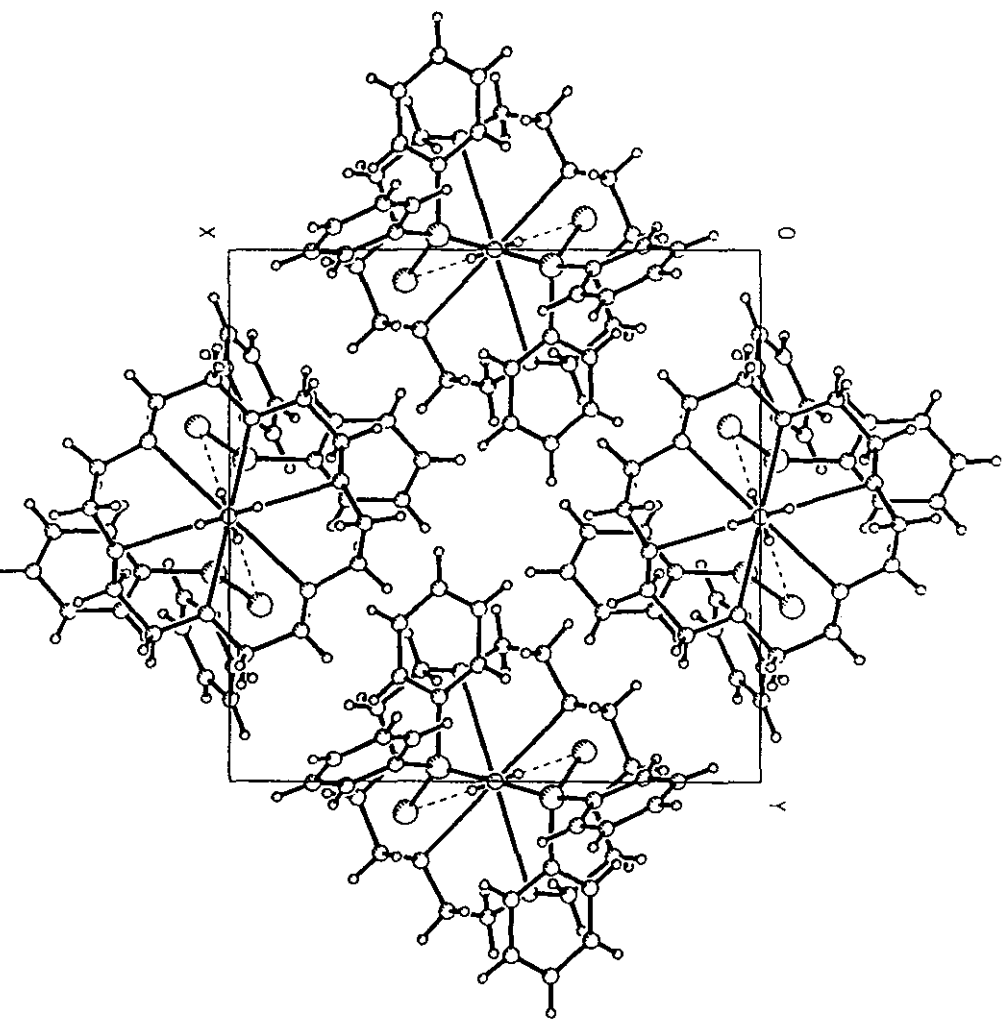
Estructura del compuesto $[\text{Ph}_3\text{PNPPh}_3]^+[\text{Ph}_2\text{OPNPOPh}_2]^- \cdot 2\text{H}_2\text{O}$



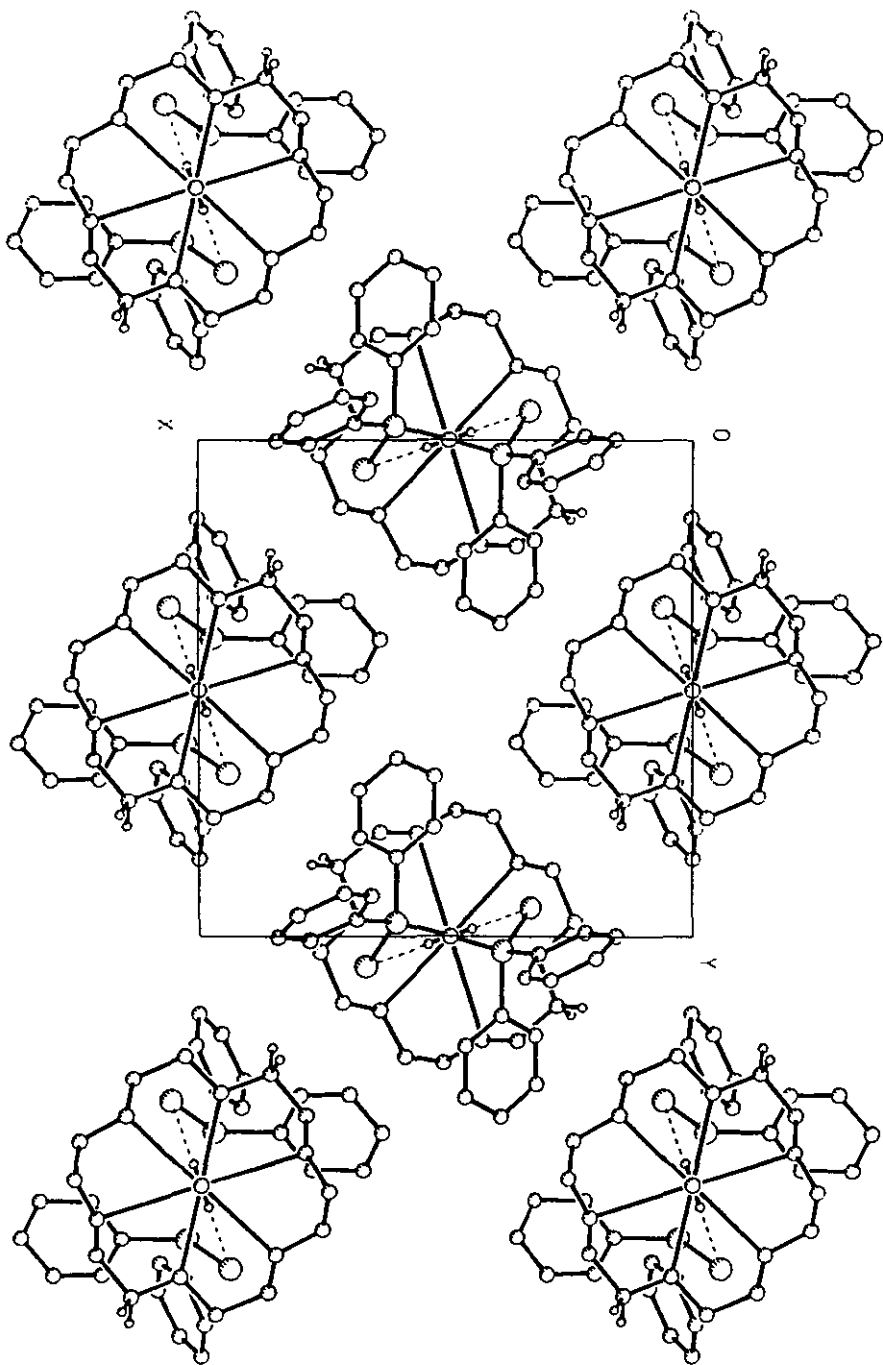
Estructura del compuesto $[(18\text{-crown-}6)\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_2]^+ [\text{Ph}_2\text{SPNPSPH}_2]^-$



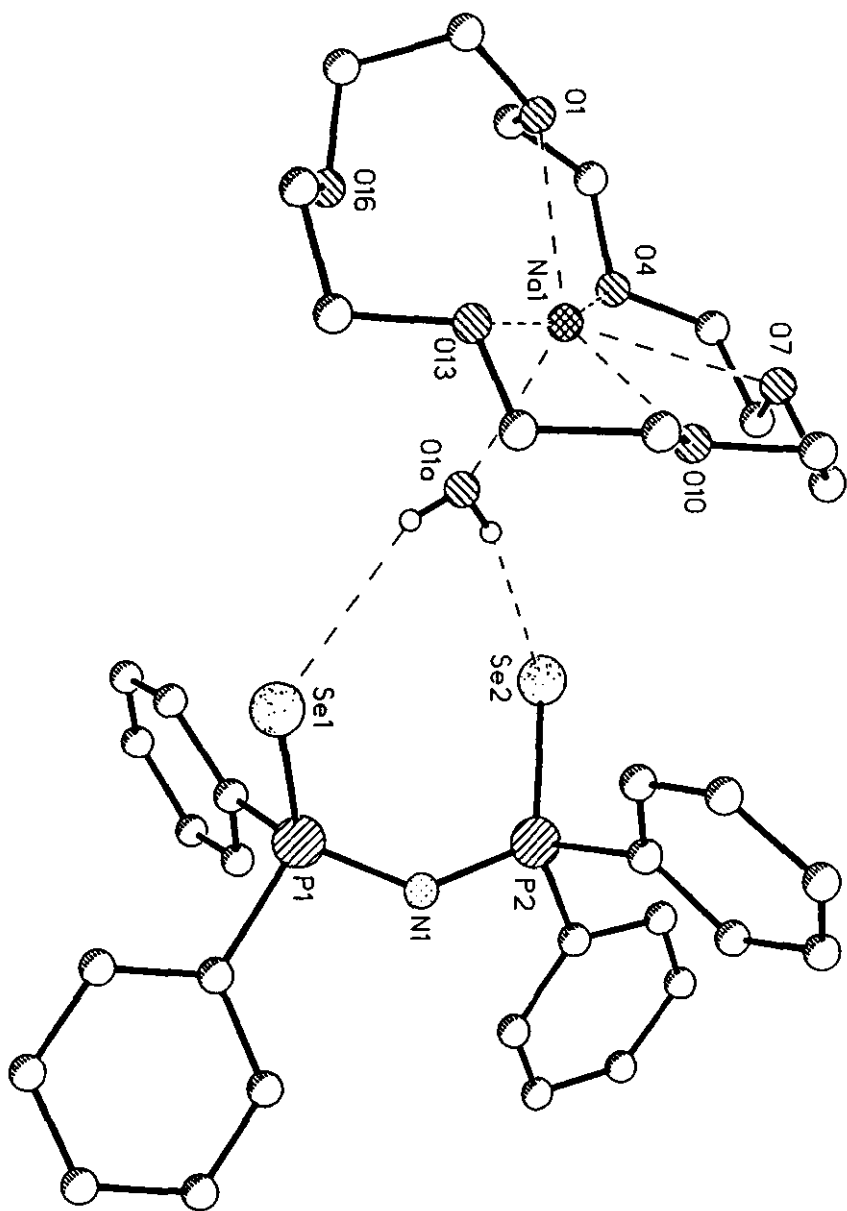
Estructura del compuesto $[(18\text{-corona-}6)\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_2]^+[\text{Ph}_2\text{SPNPSPPh}_2]^-$



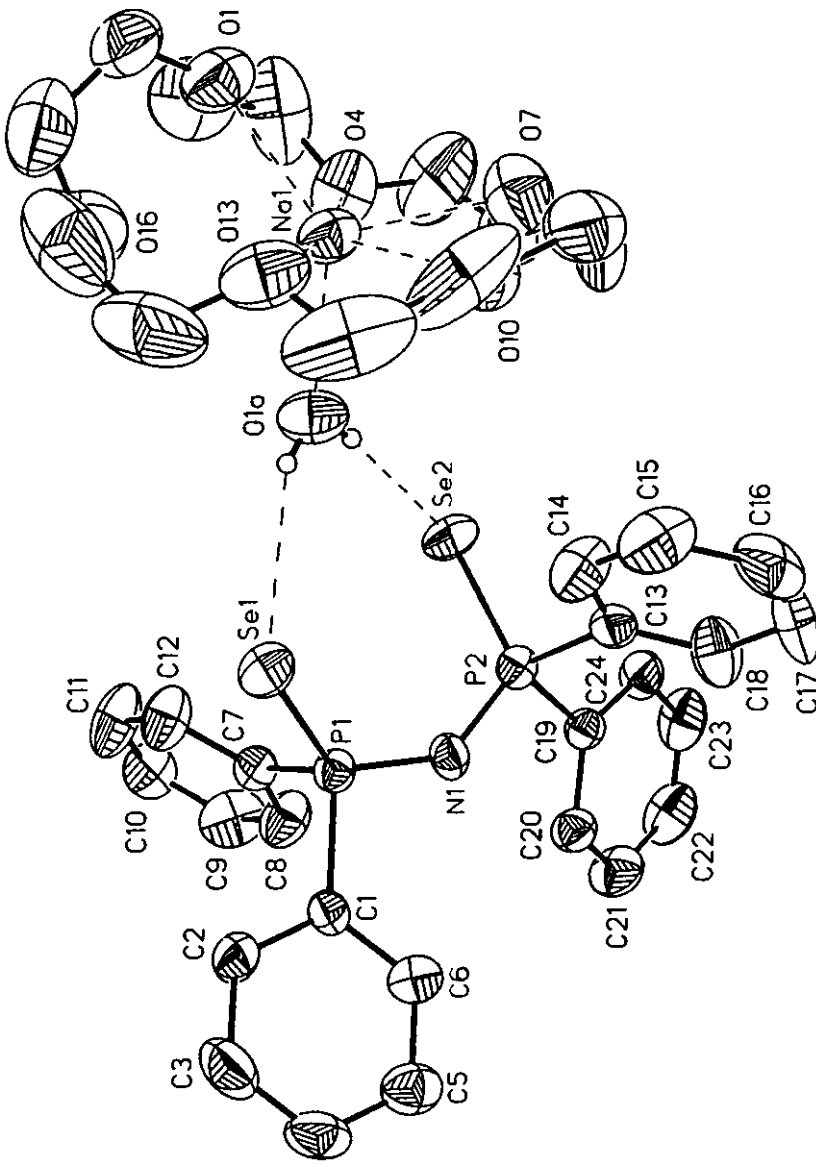
Estructura del compuesto $[(18\text{-corona-}6)\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_2]^+[\text{Ph}_2\text{SPNPSPPh}_2]^-$



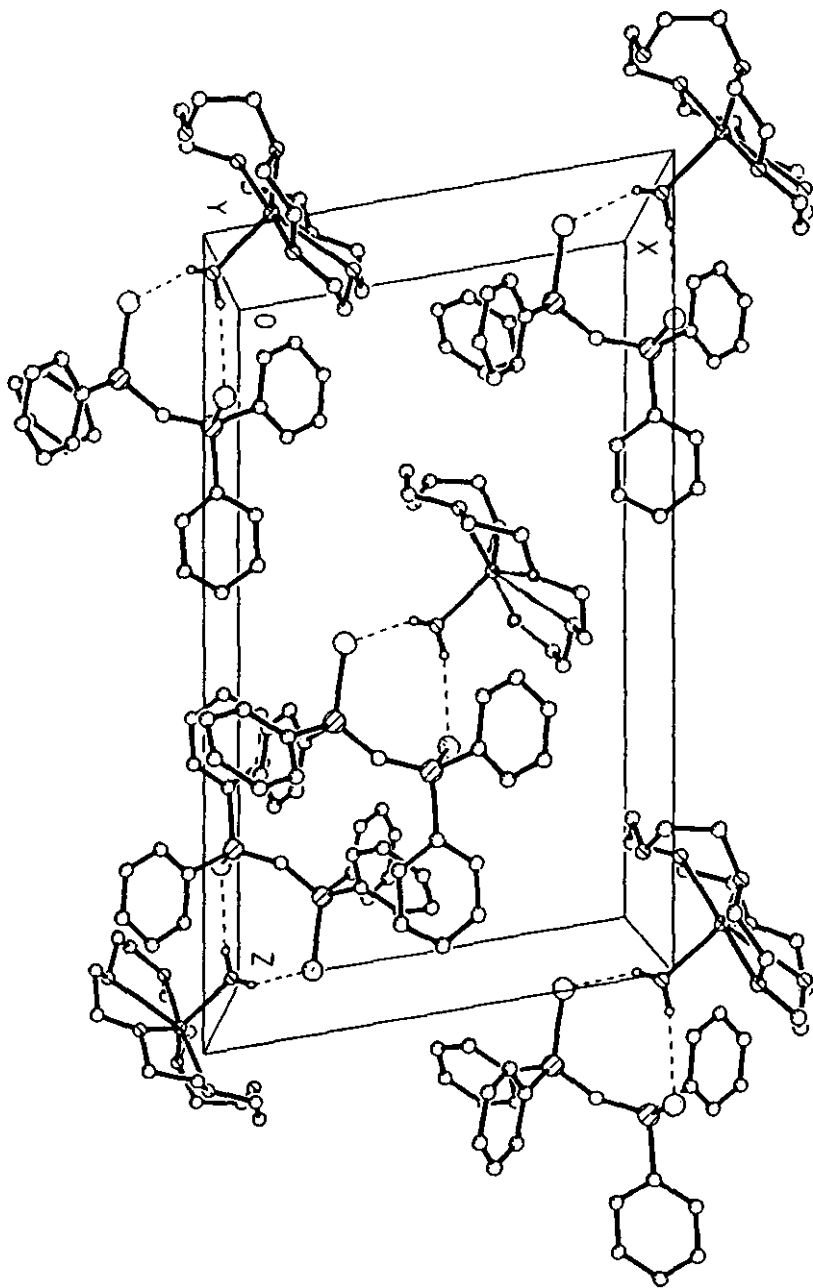
Estructura del compuesto $[(18\text{-crown-}6)\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_2]^+[\text{Ph}_2\text{SPNPSPPh}_2]^-$



Estructura del compuesto $[(18\text{-crown-}6)\text{Na}]^+[\text{Ph}_2\text{SePNPSePh}_2]^- \cdot \text{H}_2\text{O}$



Estructura del compuesto $[18\text{-crown-}6]\text{Na}^+[\text{Ph}_2\text{SePNPSePh}_2]^- \cdot \text{H}_2\text{O}$



Estructura del compuesto $[(18\text{-corona-}6)\text{Na}]^+[\text{Ph}_2\text{SePNPSePh}_2]^- \cdot \text{H}_2\text{O}$

5. Discusión de resultados

Sobre los puntos de fusión observados, se puede decir que surgieron como un buen indicio de que en las reacciones realizadas se estaban obteniendo los compuestos buscados puesto que coinciden con los que indica la literatura correspondiente.

En el análisis elemental se observaron ligeras variaciones en cuanto a los porcentajes de carbono e hidrógeno encontrados, pero estas variaciones se deben a que en los compuestos obtenidos las moléculas de agua o disolvente se encuentran dentro de la red cristalina de los mismos. De hecho, para dos de los tres compuestos sobre los que se hizo el análisis elemental, se observa un ligero aumento en cuanto a los porcentajes de hidrógeno calculados para los mismos y una disminución también ligera sobre sus respectivos porcentajes en carbono y es que en ambos compuestos, se encuentra que un par de moléculas de agua se presentan formando enlaces de hidrógeno con el compuesto.

Para comenzar con el análisis de los resultados obtenidos mediante difracción de Rayos-X de los cristales obtenidos, en cuanto a longitudes y ángulos de enlace, quizá valga la pena tabular no solo estos datos recientes sino los que se han venido recopilando desde hace ya algún tiempo. Se empezará con aquellos resultados que presentan los diferentes compuestos de los ligantes tetrafenilditioimidodifosfinato.

Tabla D1. Comparación de algunas distancias interatómicas y ángulos de enlace en diferentes compuestos con ligantes tetrafenilditioimidodifosfinato.

Compuesto	P-S [Å]	P-N [Å]	P-N-P [°]	S-P-N [°]	Ref.
Ph ₂ SPNHPSPh ₂	1.936	1.684	132.6	114.7	5
	1.950	1.671		115.5	
K ⁺ [Ph ₂ SPNPSPPh ₂] ⁻	1.978	1.592	128.6	120.7	11
[K(18-corona-6)] ⁺ [Ph ₂ SPNPSPPh ₂] ⁻	1.976	1.599	132.8	120.8	21
[Ph ₃ PNPPh ₃] ⁺ [Ph ₂ SPNPSPPh ₂] ⁻					23
anión lineal	1.975	1.554	180	117.4	
catión no lineal	-----	1.577	143.0	-----	
[Na(18-corona-6)(H ₂ O) ₂] ⁺ [Ph ₂ SPNPSPPh ₂] ⁻	1.968	1.608	132.8	121.0	nuevo

Se debe tomar en cuenta que para el mismo ligante en todos sus compuestos mencionados, la longitud de enlace P-N es menor que la suma de los radios covalentes de fósforo y nitrógeno (1.80 Å), de hecho la longitud del mismo enlace en la difenilfoafinoamina, (Ph₂P)₂NH es de 1.692 Å y además cuenta con un ángulo de enlace P-N-P de 118.9(2)°. Pero se debe considerar que la longitud calculada para un doble enlace P=N es de 1.56 Å y aquella para un enlace sencillo, P-N se encuentra de 1.77Å. De alguna manera, lo anterior confirma que para todos los compuestos descritos en la tabla anterior, se observa un enlace P-N cuyos valores oscilan entre aquellos sencillos y dobles.

Si a estos hechos aunamos aquel del incremento que se observa en la longitud del enlace P-S, entonces se puede decir que existe un pequeño grado de deslocalización de la carga en el segmento SPNPS.

La ligera contracción del enlace P-N, en el compuesto $[\text{Na}(\text{18-corona-6})(\text{H}_2\text{O})_2]^+ [\text{Ph}_2\text{SPNPSPh}_2]^-$, con respecto al mismo ligante pero en forma ácida, $\text{Ph}_2\text{SPNHPSPh}_2$, así como el incremento en la longitud del enlace P-S, sugiere un incremento en la deslocalización de la electrónica dentro del esqueleto SPNPS, que si bien no es comparable al que presenta el compuesto $[\text{Ph}_3\text{PNPPH}_3]^+ [\text{Ph}_2\text{SPNPSPh}_2]^-$, por lo menos es detectable.

La orientación de los átomos de azufre dentro del nuevo compuesto $[\text{Na}(\text{18-corona-6})(\text{H}_2\text{O})_2]^+ [\text{Ph}_2\text{SPNPSPh}_2]^-$ es anti como se ha venido observando en los compuestos que forma este ligante, salvo cuando se coordina con algún ión metálico, donde cambia su conformación de anti a sin.

En los esquemas obtenidos para la estructura $[\text{Na}(\text{18-corona-6})(\text{H}_2\text{O})_2]^+ [\text{Ph}_2\text{SPNPSPh}_2]^-$ se observa que la molécula de 18-corona-6 se distorsiona al complejarse con el ión sodio y que este último trata de completar su esfera de coordinación estableciendo interacciones con los oxígenos de dos moléculas de agua (que por cierto, se presentan formando un ángulo de 180° con el ión sodio), las cuales, a su vez se encuentran formando enlaces de hidrógeno con los átomos de azufre del ligante tetrafenilditioimidodifosfinato. Para hacer una interpretación adecuada de los sistemas mencionados se debe considerar que surgen como el resultado de los constantes movimientos de los átomos dentro de la red cristalina. Para este compuesto en especial, se observa una gran inestabilidad en la parte catiónica de la molécula, lo cual es comprensible si se considera que el tamaño del ión sodio es pequeño para la cavidad del éter corona, que precisamente por eso se presenta distorsionado al complejarse con el ión.

En la siguiente tabla se pueden comparar a su vez los resultados para el ligante $[\text{Ph}_2\text{OPNPOPh}_2]^-$ en un par de compuestos.

Tabla D2. Comparación de longitudes y ángulos de enlace en algunos compuestos del ligante tetrafenilimidodifosfinato.

Compuesto	P-O [Å]	P-N [Å]	P-N-P [°]	N-P-O [°]
$\text{Ph}_2\text{OPNHPOHPh}_2$	1.519	1.535	180	116.69
$[\text{Ph}_3\text{PNPPh}_3]^+[\text{Ph}_2\text{OPNPOPh}_2]^- \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ catión	-----	1.5761	144.2	-----
anión	1.311 1.680	1.426 1.746	152.3	119.2 139.0

Para el compuesto $[\text{Ph}_3\text{PNPPh}_3]^+[\text{Ph}_2\text{OPNPOPh}_2]^- \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ se observa que los ángulos PNP tanto del ligante aniónico como de su correspondiente contraión no son de 180° , sino $152.3(8)^\circ$ y $144.2(4)^\circ$ respectivamente. Hay que recordar que sólo un compuesto del ligante aniónico con azufre, el tetrafenilditioimidodifosfinato, y con el mismo contraión presenta un ángulo de enlace PNP de 180° .

Los átomos de oxígeno en el ligante aniónico se encuentran en posición anti con respecto al enlace PNP y ambos átomos se encuentran formando enlaces de hidrógeno con una molécula de agua cada uno.

A decir por la longitud de enlace P-N que presenta el nuevo compuesto $[\text{Ph}_3\text{PNPPh}_3]^+[\text{Ph}_2\text{OPNPOPh}_2]^- \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y sabiendo los valores calculados de longitudes de enlace para uno sencillo y uno doble, también se puede pensar que

efectivamente presenta un carácter de doble enlace y con la carga deslocalizada en el esqueleto OPNPO.

En los esquemas correspondientes a este compuesto se observa que existen dos conformaciones posibles para el esqueleto OPNPO en el ligante $[\text{Ph}_2\text{OPNPOPh}_2]$, lo que da lugar a dos longitudes de enlace P-N de 1.426 y 1.746 Å. Lo anterior es resultado del movimiento intenso de los átomos dentro de la estructura cristalina y ambas son probables.

Sobre el compuesto $[\text{Na}(18\text{-corona-6})]^+[\text{Ph}_2\text{SePNPSePh}_2]^- \cdot \text{H}_2\text{O}$ obtenido, a continuación se muestra una tabla en la que se comparan distancias y ángulos de enlace para el ligante tetrafenildiselenoimidodifosfinato tanto en su forma ácida como en la que se encuentra formando este nuevo compuesto.

Compuesto	P-Se (Å)	P-N (Å)	P-N-P (°)	Se-P-N (°)
$\text{Ph}_2\text{SePNHPSPh}_2$	2.101	1.686	132.3	116.1
	2.085	1.678		114.5
$[\text{Na}(18\text{-corona-6})]^+[\text{Ph}_2\text{SePNPSePh}_2]^- \cdot \text{H}_2\text{O}$	2.1464	1.582	138.2	121.04
	2.1457	1.596		120.56

La contracción que se observa en el enlace P-N para el nuevo compuesto y con respecto al mismo ligante pero en su forma ácida, así como el ligero incremento en la longitud del enlace P-Se, sugiere un aumento en el grado de deslocalización electrónica dentro del esqueleto Se-P-N-P-Se.

De nuevo, se observa que la orientación de los átomos de Se dentro de este nuevo compuesto es anti con respecto al esqueleto P-N-P.

En los esquemas correspondientes a este compuesto se puede observar que en la estructura del $[\text{Na} (18\text{-c-}6)]^+$, el éter corona se encuentra en una conformación distorsionada en la que el ión sodio no alcanza a interactuar con el sexto oxígeno del mismo éter pero sin embargo, trata de completar su esfera de coordinación con el oxígeno de una molécula de agua. De hecho esto resulta inusual en el sentido de que a menos de que la interacción del ligante $[\text{Ph}_2\text{SePNPSePh}_2]$ con el ión sodio sea muy fuerte, el mismo ión tiende a coordinarse a los seis átomos de oxígeno, porque el 18-corona-6 es suficientemente flexible como para adaptarse a las necesidades de coordinación del metal y son numerosos los ejemplos de complejos de sodio con éteres corona que se distorsionan para optimizar las interacciones anfitrión-huésped.

Las seis longitudes de enlace encontradas Na-O (5 de los oxígenos del éter corona y la sexta del oxígeno de la molécula de agua) se encuentran en el intervalo de 2.271-2.683 Å, siendo la más pequeña aquella de la interacción del ión con la molécula de agua. Estas longitudes Na-O pero del éter corona son usuales (cuyas longitudes generalmente para este compuesto se encuentran¹⁰⁸ entre 2.3-2.9Å).

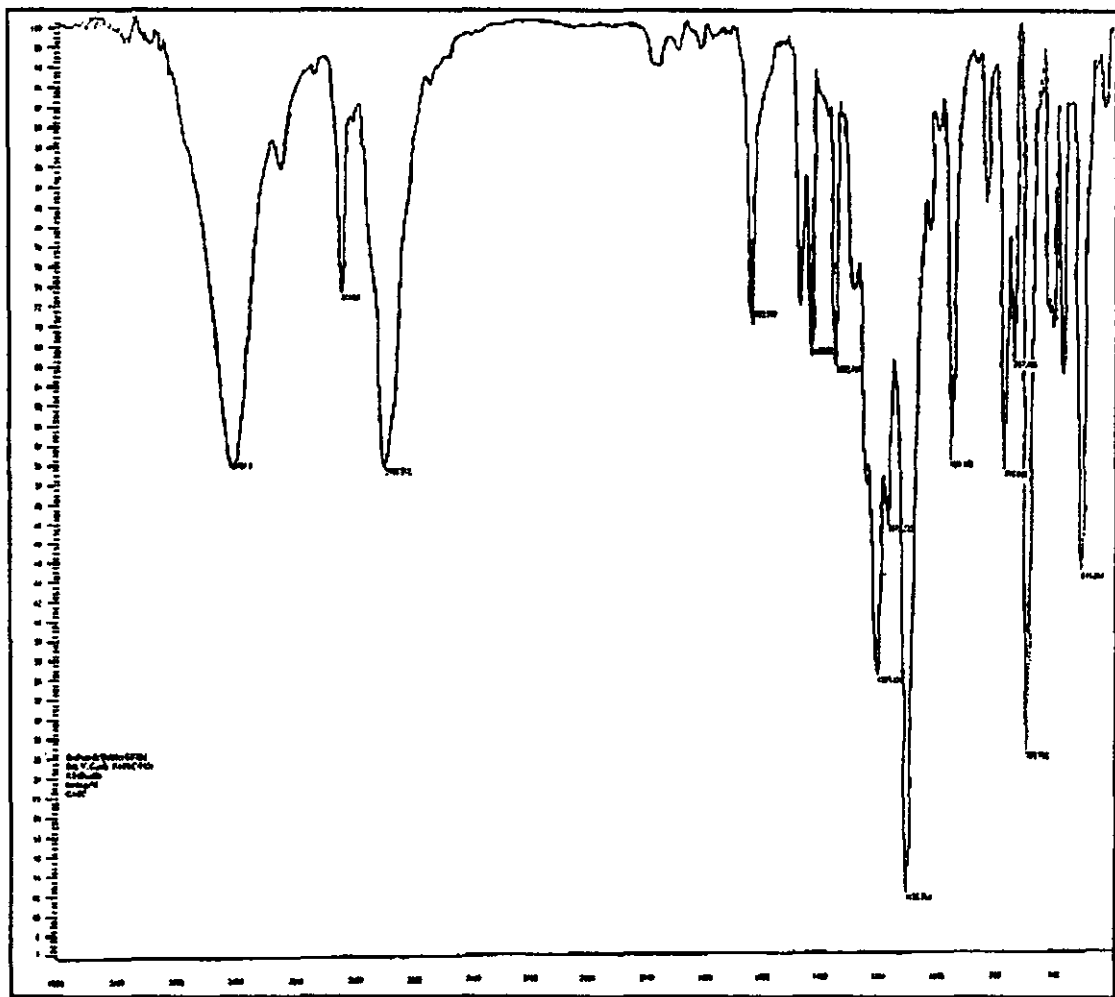
6. Conclusiones

Se obtuvieron cuatro compuestos nuevos $[\text{Na}(\text{18-corona-6})]^+[\text{Ph}_2\text{SePNPSePh}_2]^- \cdot \text{H}_2\text{O}$, $[\text{Na}(\text{18-corona-6})(\text{H}_2\text{O})_2]^+[\text{Ph}_2\text{SPNPSPPh}_2]^-$, $[\text{Ph}_3\text{PNPPh}_3]^+[\text{Ph}_2\text{OPNPOPh}_2]^- \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y $[\text{Ph}_3\text{PNPPh}_3]^+[\text{Ph}_2\text{SePNPSePh}_2]^-$. Sobre estos compuestos, de los tres primeros se logró describir las estructuras de los ligandos aniónicos correspondientes que adquieren después de formar complejos con diferentes contraiones. En cuanto al comportamiento de los ligandos, es impresionante observar cómo el cambio de sustituyente en el átomo de fósforo puede provocar grandes cambios definitivos en la conformación final del ligando mismo y por ende, la situación final del complejo. De alguna manera, este hecho abre una gran gama de posibilidades si se considera que se trata de ligandos que al complejarse con iones metálicos forman ciclos donde el esqueleto principal es totalmente inorgánico.

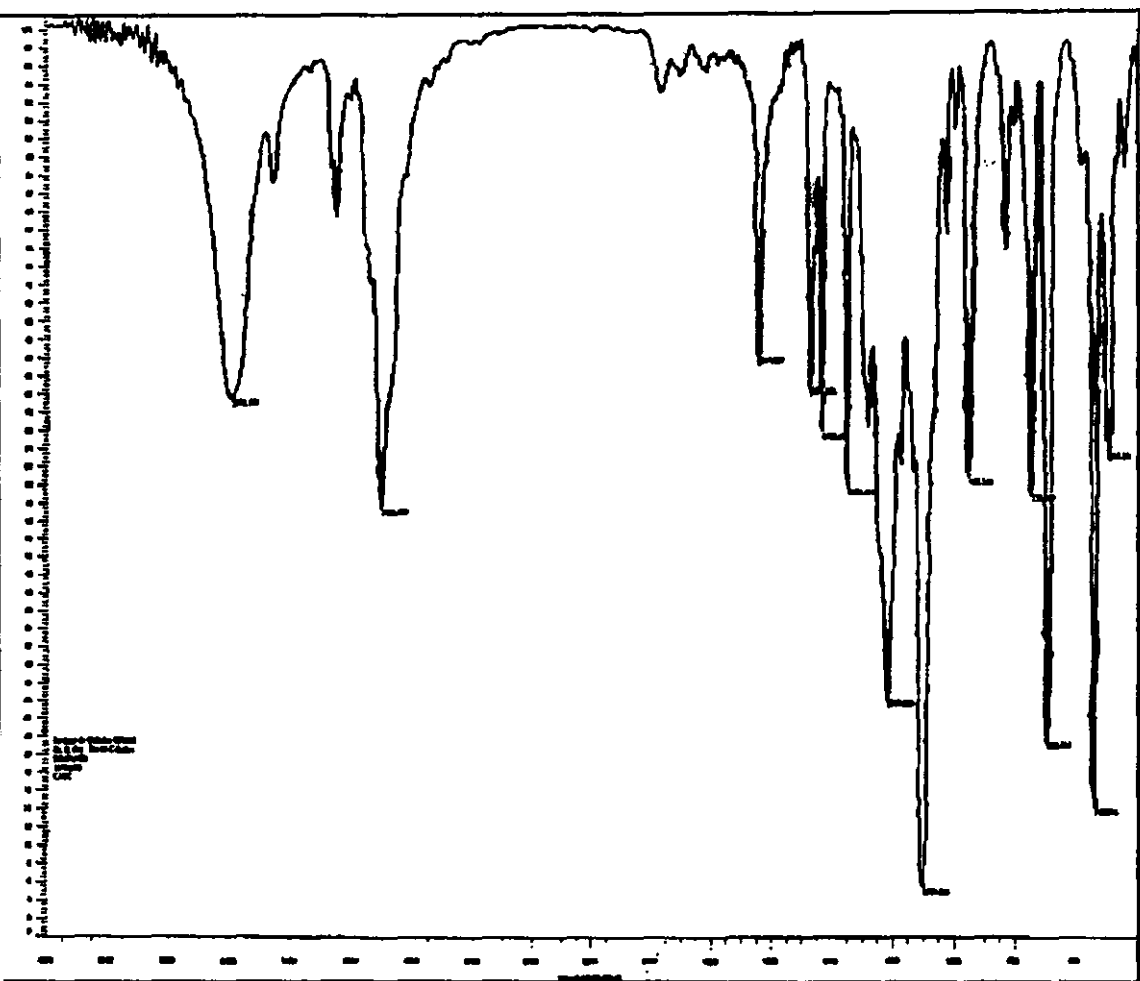
Es todavía demasiado amplia la perspectiva que se vislumbra a la luz de las posibilidades que ofrecen estos ligandos si se considera que son susceptibles aún de múltiples estudios. Así, los trabajos como este sólo sientan una pequeña base más para posibles estructuras más complejas.

7. Espectros

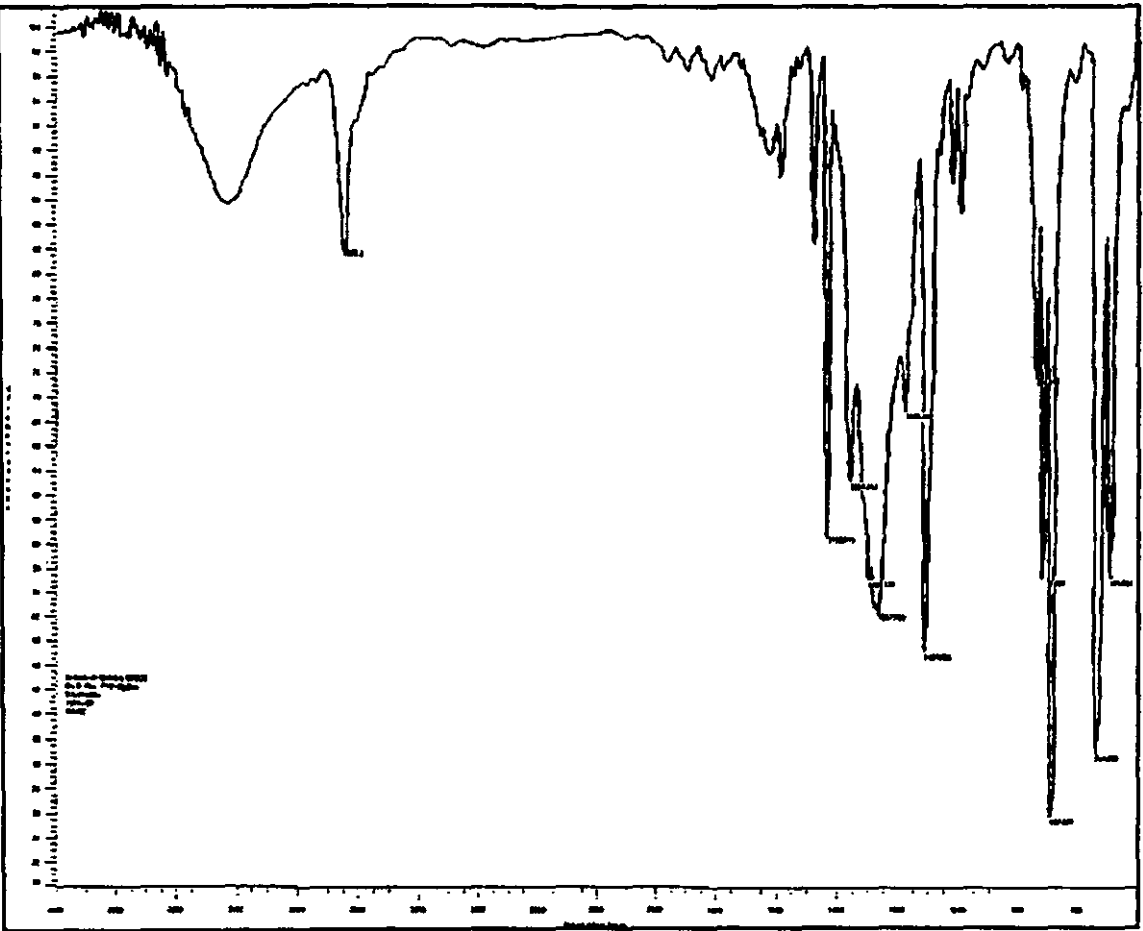
En las siguientes páginas se muestran algunos espectros obtenidos de los compuestos preparados.



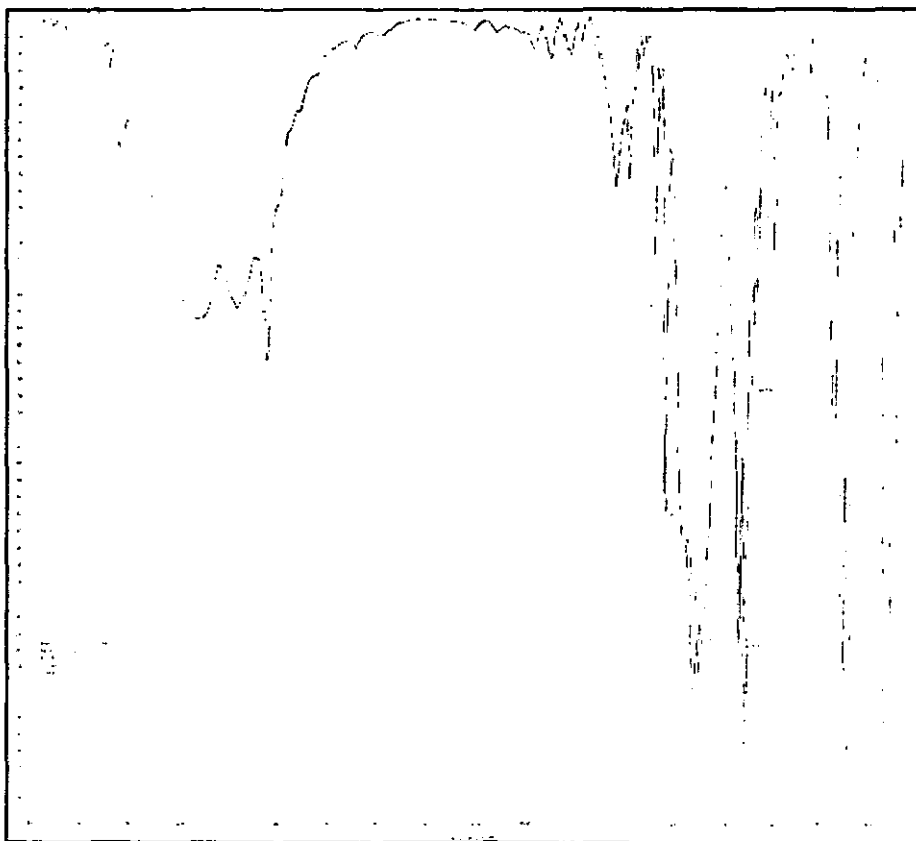
Espectro IR del compuesto $[\text{Na}(18\text{-c-}6)(\text{H}_2\text{O})_2]^+ [\text{Ph}_2\text{SPNPSPPh}_2]^-$



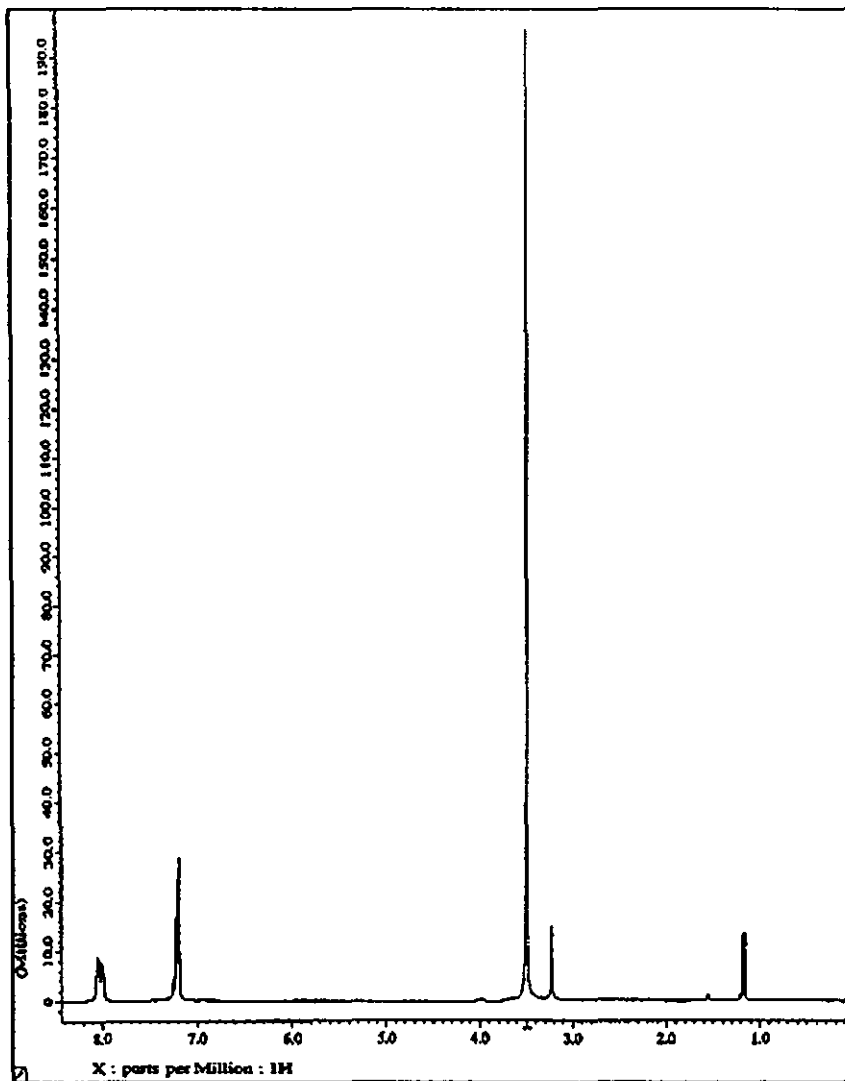
Espectro IR del compuesto $[\text{Na}(18\text{-c-}6)]^+[\text{Ph}_2\text{SePNPSePh}_2]^-$



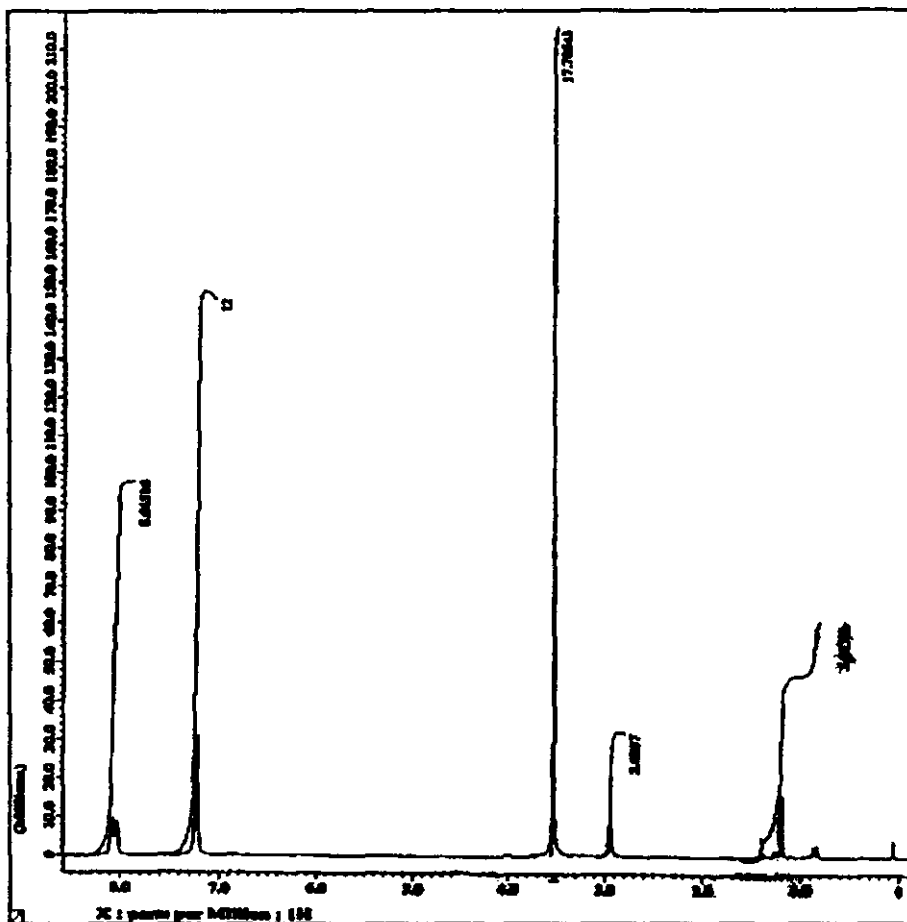
Espectro IR del compuesto $[Ph_3PNPPH_3]^+[Ph_2SePNPSePh_2]^-$



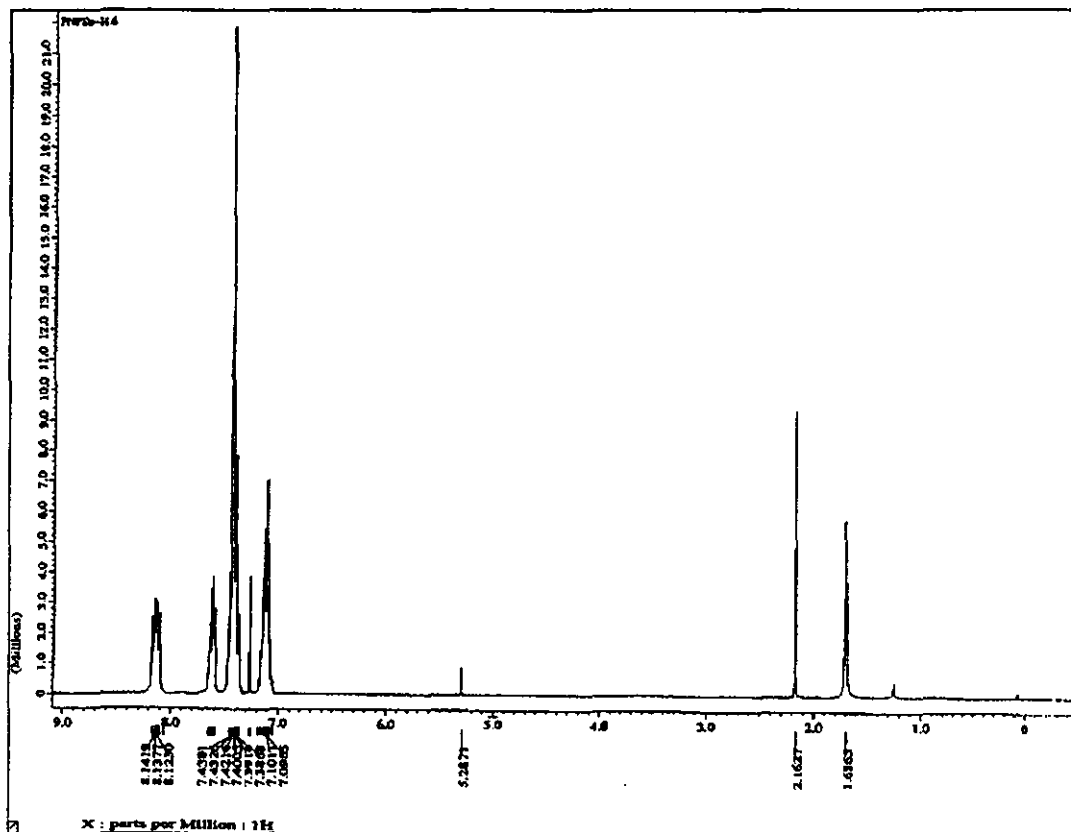
Espectro de IR del compuesto $[\text{Ph}_3\text{PNPPh}_3]^+ [\text{Ph}_2\text{OPNPOPh}_2]^-$



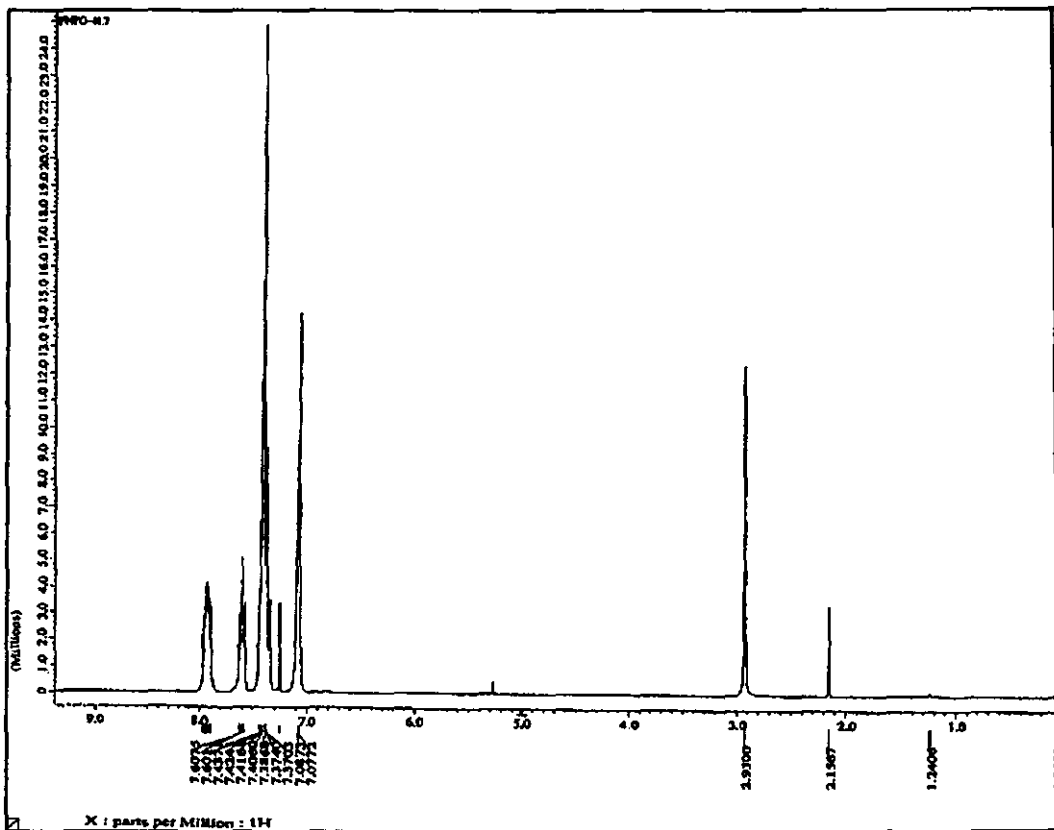
Espectro de RMN de ^1H para el compuesto $[\text{Na}(18\text{-c-}6)(\text{H}_2\text{O})_2]^+ [\text{Ph}_2\text{SPNPSPH}_2]^-$



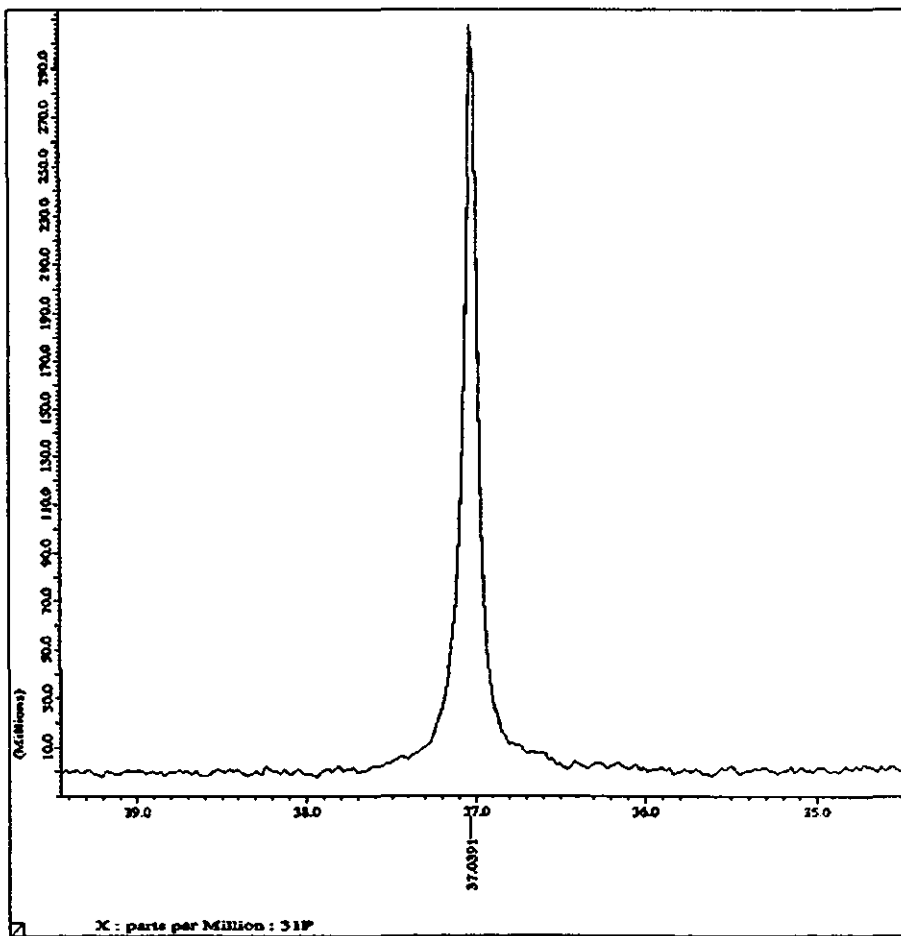
Espectro de RMN de ^1H para el compuesto $[\text{Na}(18\text{-c-}6)]^+[\text{Ph}_2\text{SePNPSePh}_2]^-$



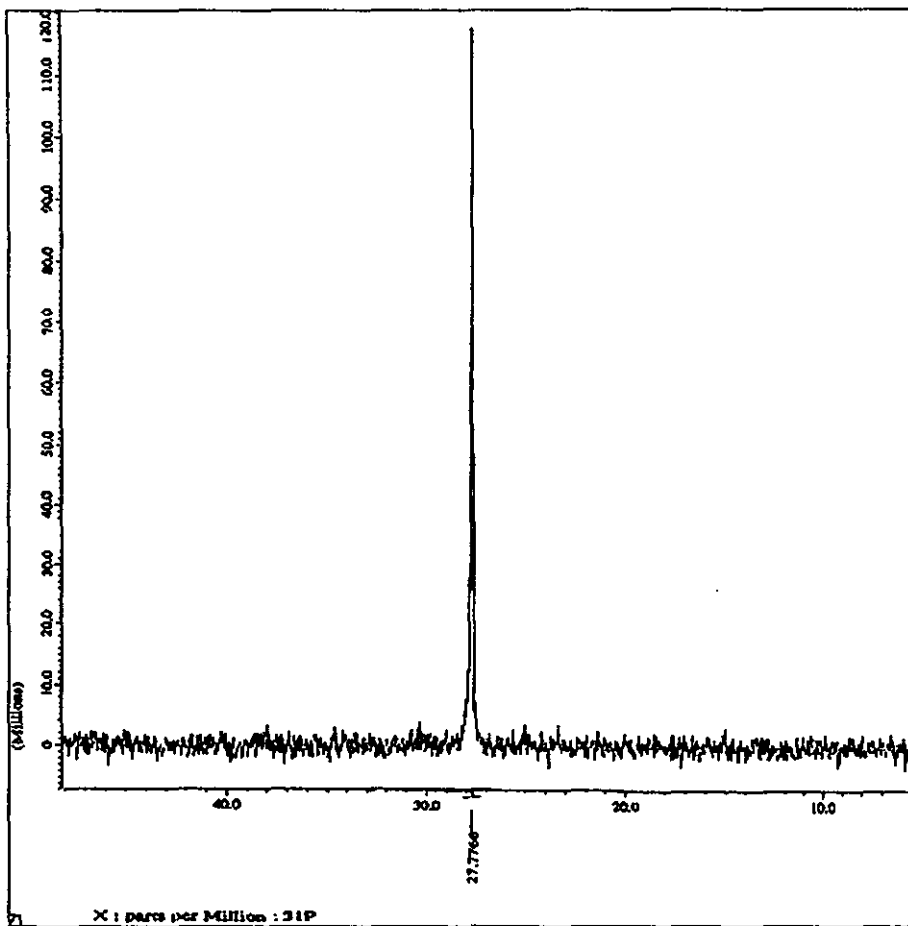
Espectro de RMN de ^1H para el compuesto $[\text{Ph}_3\text{PNPPh}_3]^+[\text{Ph}_2\text{SePNPSePh}_2]^-$



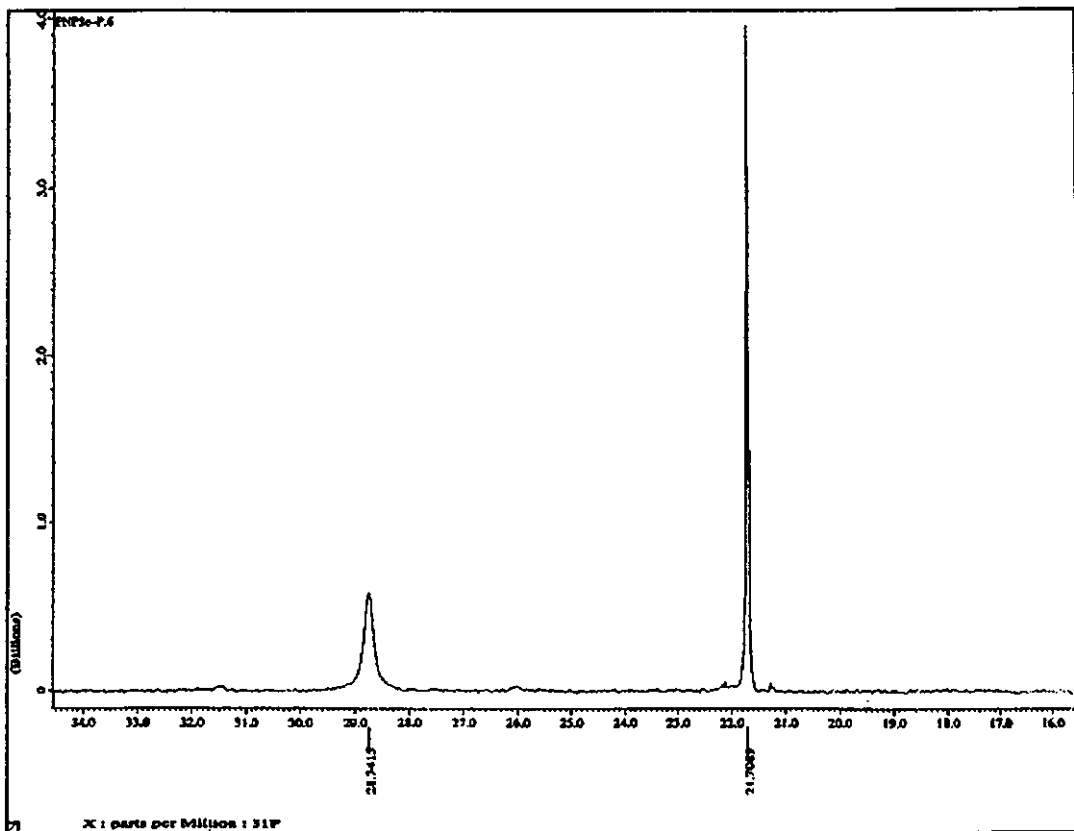
Espectro de RMN de ^1H para el compuesto $[\text{Ph}_3\text{PNPPh}_3]^+[\text{Ph}_2\text{OPNPOPh}_2]^-$



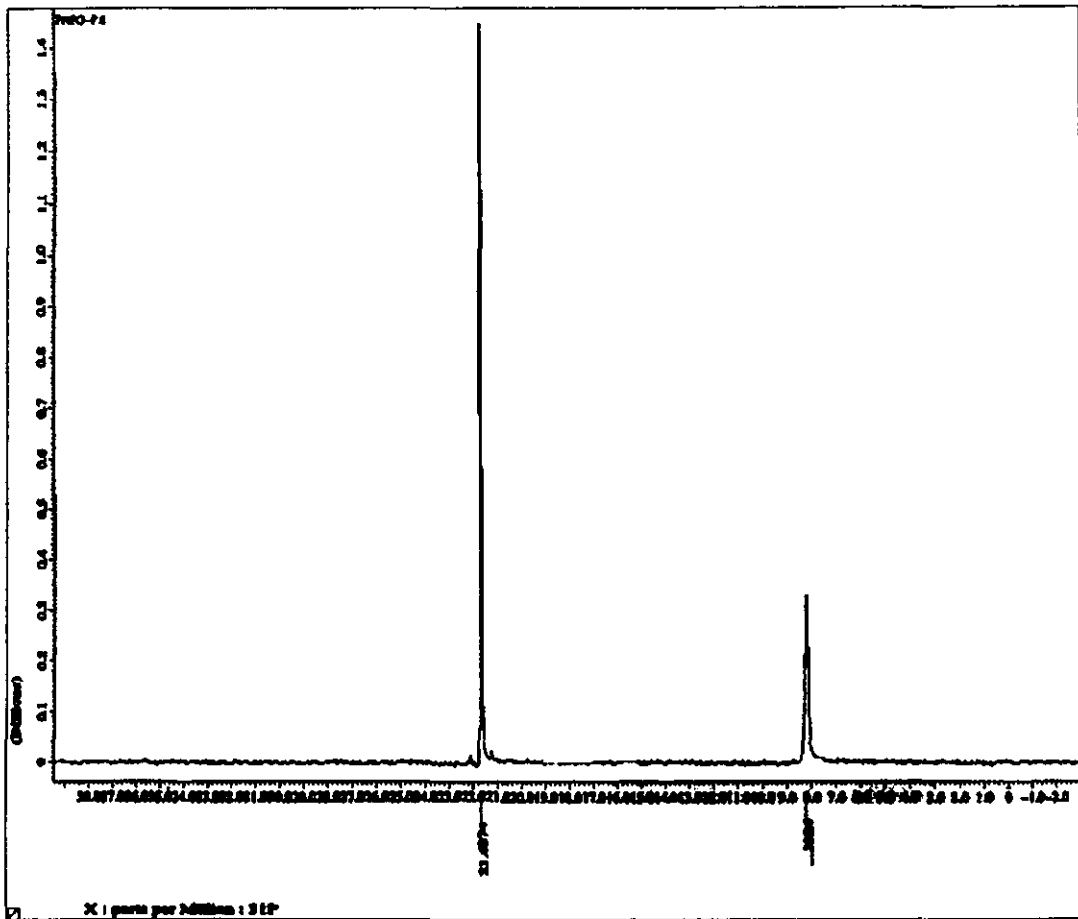
Espectro de RMN de ^{31}P para el compuesto $[\text{Na}(18\text{-c-6})(\text{H}_2\text{O})_2]^+[\text{Ph}_2\text{SPNPSPh}_2]^-$



Espectro de RMN de ^{31}P para el compuesto $[\text{Na}(18\text{-c-}6)]^+[\text{Ph}_2\text{SePNPSePh}_2]^-$



Espectro de RMN de ^{31}P para el compuesto $[\text{Ph}_3\text{PNPPh}_3]^+[\text{Ph}_2\text{SePNPSePh}_2]^-$



Espectro de RMN de ^{31}P para el compuesto $[\text{Ph}_3\text{PNPPh}_3]^+[\text{Ph}_2\text{OPNPOPh}_2]^-$

8.Referencias

- 1.P.Bhattacharyya y J.Dereck Woollins, *Polyhedron* **14**, 3367,1995
2. Balakrishna , *Coord. Chem. Rev.* **129** (1994) 1-90
3. H. Noeth y L. Meinel, *Z.Anorg.Allg.Chem.*1967,**349**,225
4. F.T.Wang, J. Najdzionek, K.L.Leneker, M.Wasserman y D.M. Braitsch, *Synth. T. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **8(2)**, 119-125 (1978)
5. Steinar Husebye y K. Maartmann-Moe, *Acta Chemica Scandinavica A* **37** (1983) 439
6. P.Bhattacharyya, J.Novosad, J.Phillips, A.Slawin, D.Williams y DJ.Derek Woollins, *J.Chem. Soc. Dalton Trans.* 1995
7. S. Kawasuchi, *Coord Chem. Rev.* 1986, **70**, 51
8. P. Bhattacharyya, J. Novosad, J. Phillips, A. Slawin, D. Williams y D. Woollins, *J. Chem. Soc. Dalton Trans*, 1995 ,1607
9. R. Bereman, F. Wang, J. Najdionek y M. Braitsch. *J. Am. Chem. Soc.* , **98:23**, 1976, 7266
- 10 R. Czernuszewicz, E. Maslowsky y K. Nakamoto, *Inorganica Chimica Acta*, **40** (1980) 199
- 11.A.M.Z.Slawin, J. Ward, D.J.Williams y D. Woollins, *J.Chem. Soc.,Chem.Commun.* 1994, 421
- 12.M. Churchill, J. Cooke, J. Fennessey y J. Wormald, *Inorganic Chemistry*, **10** 1971, 1031
13. M. Churchill y y J. Wormald, , *Inorganic Chemistry*, **10** 1971, 1778
- 14.G.P.McQuillan y I.A. Oxtan, *Inorganica Chimica Acta* **29** (1978) 69-75
- 15.R. Cea-Olivares, V. Garcia-Montalvo, J.Novosad, J. Derek Woollins, R. Toscano y G. Espinosa-Perez, *Chem. Ber.* 1996, **129**, 919-923
- 16.Sturle Bjørnevig, Steinar Husebye y Knut Maartmann-Moe, *Acta Chemica Scandinavica A* **36** (1982) 195-202

17. Steinar Husebye y Knut Maartmann-Moe, *Acta Chemica Scandinavica A* **37** (1983) 219-225
18. L. Flores-Santos, R. Cea-Olivares, S. Hernández-Ortega, R.A.Toscano, V. García-Montalvo, J. Novosad y J.D. Woollins, *Journal of Organometallic Chemistry* **544** (1997) 37-41
19. V. García-Montalvo, J. Novosad, P. Kilian, J.D. Woollins, A. Slawin, P. García y García, M. López-Cardoso, G. Espinosa-Pérez y R. Cea-Olivares, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1997, 1025-1029
20. V. García-Montalvo, R. Cea-Olivares, D.J. Williams y G. Espinosa-Pérez, *Inorg. Chem.* 1996, **35**, 3948-3953
21. R. Cea-Olivares y Heinrich Nöth, *Z. Naturforsch.* **42b**, 1507-1509 (1987)
22. I. Haiduc, R. Cea-Olivares, S. Hernández-Ortega y C. Silvestru, *Polyhedron Vol 14*, 2041-2046 (1995)
23. H. Küppers, W. Kalz y H. Homburg, *Acta Cryst.*, 1985, **C41**, 1420
24. J.K. Ruff, *Inorg. Chem.*, 1968, **7**, 1499, 1818, 1821; 1969, **8**, 86.
25. I. Haiduc, *Revs. Inorg. Chem.*, 1981, **3**, 353
26. (a) C.W. Allen, *The Chemistry of Inorganic Homo- and Heterocycles* (Edited by Haiduc and B. Sowerby), vol.2, p.501. Academic Press, London, New York (1987). (b) I. Haiduc, *The Chemistry of Inorganic Ring Systems*, vol.2, p. 579. Wiley Interscience, London. New York (1970)
27. R.D. Wilson y R. Bau, *J. Am. Chem. Soc.*, 1974, **96**, 7601
28. Calderazzo, G. Pampaloni y G. Pelizzi, *J. Organomet. Chem.* 1982, **233**, C41
29. R. Uson, A. Laguna, M. Laguna, P.G. Jones y G.M. Sheldrick, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1981, 366
30. G. Longoni, M. Manassero y M. Samsoni, *J. Organomet. Chem.*, 1979, **174**, C41
31. N.N. Greenwood y A. Earnshaw, *Chemistry of the Elements*, p. 620, 627. Pergamon Press, Oxford, New York (1984)
32. M.R. Churchill y S.A. Julis, *Cryst. Struct. Commun.* 1981, **10**, 1375
33. C.J. Pedersen y H.K. Frensdorff, *Angew. Chem. Internat. Edit.* (1972) **11**, No. 1 Pg. 16

34. "Symposium on Biological and Artificial Membranes" *Fed. Proc.* **27**, 1269, (1968)
35. E. Vögtle. *Host-Guest Complex Chemistry. Synthesis, Structures and Application*. Ed. F. Vögtle, 1939 Berlin: Springer
36. Inoue y Gokel. *Cation binding by macrocycles*. Ed. By Yoshihisa Inoue y George W. Gokel. New York: M. Dekker, 1990
37. *Chemistry & Industry*, 3 Jan., 1994, 241
38. Fershal, A. "Structure and Mechanism, 2nd Edition, New York. Freeman, 1985
39. Cram, D.J., Lehn, G.M., *J. Am. Chem. Soc.*, 1985, **107**, 3657
40. Cram, D.J., *Acc. Chem. Res.*, 1978, **11**, 8
41. Dietrich, B., Lehn, J.M. & Sauvage, J.P., *Tetrahedron Lett.*, 1969, 2885
42. Bender, M.L., Komiyama, M., "Cyclodextrin Chemistry", Berlin. Springer, 1978
43. Breslow, R.A., *Acc. Chem. Res.*, 1991, **24**, 317
44. Breslow, R.A., *Science*, 1982, **218**, 532
45. Parker, D., *Chem. Soc. Rev.*, 1990, **19**, 27
46. Cram, D.J., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1988, **27**, 7027
47. Gutsche, C.D., "Calixarenes" in "Monographs in supramolecular chemistry". Ed. J.F. Stoddart. Cambridge Royal Society of Chemistry, 1989
48. Barton, E.C. & Barton, J.K., *Acc. Chem. Res.*, 1990, 27
49. (a) Y.A. Ovchinnikov, V.T. Ivanov y A.M. Shkrods, "Membrane Active Complexones", Elsevier, New York, 1974; (b) B.C. Pressman, *Annu. Rev. Biochem.*, 1976, **45**, 501; (c) R.W. Hay, "Bio-Inorganic Chemistry", Ellis Horwood, Chichester, 1984
50. C.J. Pedersen, *J. Am. Chem. Soc.*, 1967, **89**, 2495
51. C.J. Pedersen, *J. Am. Chem. Soc.*, 1967, **89**, 7017
52. G. Oepen, J.P. Dix y F. Vögtle, *Liebigs Ann. Chem.*, 1978, 1592
53. E.P. Kyba, R.G. Helgeson, K. Madan, G.W. Gogel, T.L. Tamowski, S.S. Moore y D.J. Cram, *J. Am. Chem. Soc.*, 1977, **99**, 2564
54. M. Ouchi, V. Inoue, T. Kanzaki, Y.T. Hakushi, *J. Org. Chem.*, 1984, **49**, 1405
55. J.A.A. de Boer, J.W.H.M. Uiterwijk, J. Geevers, S. Harkema y D.N. Reinhoudt, *J. Org. Chem.*, 1983, **48**, 4821

56. F. Vögtle y M. Zuber, *Tetrahedron Lett.*, 1972, 561
57. D.N. Reinhoudt y R.T. Gray, *Tetrahedron Lett.*, 1975, 25, 2105
58. E. Weber y F. Vögtle, *Chem. Ber.*, 1976, 109, 1803
59. L.R.Sousa y J.M. Larson, *J. Am. Chem. Soc.*, 1977, 99, 307
60. R.T. Gray, D.N. Reinhoudt, C.J. Smiyh y I. Veenstra, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1976, 95, 258
61. R.M.Izatt, J.D. Lamb, G.E. Maas, R.E. Asay, J.S. Bradshaw y J.J. Christensen, *J. Am. Chem. Soc.*, 1977, 99, 2365
62. R.M. Izatt, J.D. Lamb, R.E. Asay, G.E. Maas, J.S. Bradshaw, J.J. Christensen y S.S. Moore, *J. Am. Chem. Soc.*, 1977, 99, 6134
63. D. Vorländer, Justus Liebig, *Ann. Chem.*, 1894, 280, 167
64. K. Frensch y F. Vögtle, *Tetrahedron Lett.*, 1977, 2573; B. Thulin y F. Vögtle, *J. Chem. Res. (s)*, 1981, 256
65. I. Tabushi, H. Okino y Y. Kuroda, *Tetrahedron Lett.*, 1976, 4339
66. I. Tabushi, Y. Taniguchi y Y. Kato, *Tetrahedron Lett.*, 1977, 1049
67. J. Jurczak y M. Pietraszkiewicz, *Top. Curr. Chem.*, 1985, 130, 183
68. J. Jurczak, R. Ostaszewski y P. Salanski, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1989, 184
69. J.S. Bradshaw, J.Y. Hui, Y.Cham, B.L. Haymore, R.M. Izatt y J.J. Christensen, *J. Heterocycl. Chem.*, 1974, 11, 45
70. J.S. Bradshaw, J.Y.Hui, B.L. Haymore, J.J. Christensen y R.M. Izatt, *J. Heterocycl. Chem.*, 1973, 10, 1
71. J.S. Bradshaw, R.A. Reeder, M.D. Thompson, E.D. Flanders, R.L. Carruth, R.M. Izatt y J.J. Christensen, *J. Org. Chem.*, 1976, 41, 134
72. C.J. Pedersen, *J. Org. Chem.*, 1971, 36, 254
73. L.A. Ochrymowycz, C.P. Mak y J. Micha, *J. Org. Chem.*, 1974, 39, 2079
74. W. Rosen y D.H. Busch, *Inorg. Chem.*, 1970, 9, 262
75. W. Rosen y D.H. Busch, *J. Am. Chem. Soc.*, 1969, 91, 4694
76. W. Rosen y D.H. Busch, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1969, 148
77. D. St. C. Black y I.A. McLean, *Tetrahedron Lett.*, 1969, 3961
78. D. St. C. Black y I.A. McLean, *Aust. J. Chem.*, 1971, 29, 1404

79. G.R.Newkome, J.D.Sauer, J.M. Roper y D.C. Hager, *Chem. Rev.*, 1977, **77**, 513
80. J.R. Newkome, "Pyridine and its Derivatives", *The Chemistry of Heterocyclic Compounds*, ed. E.C. Taylor, Wiley, New York, 1984
81. A. Baeyer, *Chem. Ber.*, 1886,**19**, 2184
82. R.G. Ackman, W.H. Brown y J.F. Wright, *J. Org. Chem.*,1955,**20**, 1147
83. R.E.Beals y W.H. Brown, *J. Org. Chem.*, 1956, **21**, 447
84. H. Hirai, K. Naito, T. Hamasaki, M. Goto y H. Koinuma, *Makromol. Chem.*, 1984, **185**, 2347
85. D.N. Reinhoudt, R.T. Gray, C.J. Smiyh y I. Veenstra, *Tetrahedron*, 1976,**32**, 1161
86. J.S. Bradshaw, S.L. Baxter, J.D. Lamd, R.M. Izatt y J.J. Christensen, *J. Am. Chem. Soc.*, 1981, **103**, 1821
87. J.S. Bradshaw, P.K. Thompson y R.M. Izatt, *J. Heterocycl. Chem.*, 1984, **21**, 897
88. J.S. Bradshaw, B.A. Jones, R.B. Nielsen, N.O. Spencer y P.K. Thompson, *J. Heterocycl. Chem.*, 1983, **20**, 957
89. M. G. B. Drew, P.C. Yates, J. Trocha-Grimshaw, A. Lavery, K.P. Mekillop, S.M. Nelson y J. Nelson, *J. Chem. Soc., Dalton Trans*, 1988, 347
90. S.M. Nelson, C.V. Knox, M. McCam y M.G.B. Drew, *J. Chem. Soc. Dalton Trans*, 1981, 1669
91. H. Adams, N.A. Bailey, D.E. Fenton, R. J. Good, R. Moody y C.O. Rodriguez de Barbarin, *J. Chem. Soc., Dalton Trans*, 1987, 207
92. B. de Groot y S.J. Loeb, *Inorg. Chem*, 1990, **29**, 4084
93. W.N. Setzer, Y.Tang, G.T.Grant y D.G. Van Derveer, *Inorg. Chem.*, 1991, **30**, 3652
94. J.R. Hartman y S.R. Cooper, *J. Am. Chem. Soc.*, 1986, **108**, 1202
95. J. Buter, R.M. Kellog y F. Van Bolhuis, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1991, 910
96. E. Ochiai, "Bioinorganic Chemistry: an introduction" Allyn and Bacon, Boston, 1977

97. "Proceedings of the Symposium on High Power, Ambient Temperature Lithium Batteries. Eds. W.D. Clark y G. Halpert, Electrochemical Society, Pennington, N.J., 1992
98. K.G. Heumann, *Top. Curr. Chem.*, 1985, **127**, 77
99. D.J.Cram, *J. Inclusion Phenom.*, 1988, **6**, 397
100. J.-M.Lehn, *J. Inclusion Phenom.*, 1988, **6**, 351
101. C.J. Pedersen, *J. Inclusion Phenom.*, 1988, **6**, 337
102. D.J. Cram, T.Kaneda, R.C. Helgeson, S.B. Brown, C.B. Knobler, E. Maverick y K.N. Trueblood, *J. Am. Chem. Soc.*, 1985, **107**, 3645
103. R.M. Izatt, J.S. Bradshaw, S.A. Nielsen, J.D. Lamb, J.J. Christensen y D. Sen, *Chem. Rev.* 1985, **85**, 271
104. R.M. Izatt, K. Pawlak, J.S. Bradshaw y R.L. Bruening, *Chem. Rev.* 1991, **91**, 1721
105. B.L. Haymore, J.D. Lamb, R.M. Izatt y J.J. Christensen, *Inorg. Chem.*, 1992, **25**, 85
106. F. Marsicano, R.D. Hancock y A.McGowan, *J. Coord. Chem.*, 1992, **25**, 85
107. J. D. Lamb, R.M. Izatt, J.J. Christensen in "Progress in Macrocyclic Chemistry" eds. R.M. Izatt y J.J. Christensen, Wiley, New York, 1981
108. O.Jiménez-Sandoval, R. Cea-Olivares, S. Hernández-Ortega y Ioan Silaghi-Dumitrescu, *Heteroatom Chemistry*, 1997, **8**, 351

Apéndice A

Especificaciones sobre los aparatos empleados para los análisis espectroscópicos y de difracción de Rayos-X

- Los espectros de IR se obtuvieron en un aparato FTIR Nicolet Magna 750
- Los espectros de masas FAB se obtuvieron en un espectrómetro Jeol JMS-SX 1028
- Para el análisis por difracción de Rayos-X se empleó el difractómetro Siemens modelo P4/PC

Abreviaturas empleadas

- dffa difenilfosfinoamina
- Ph fenilo