



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE
MÉXICO

**PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS
QUÍMICAS**

**Cu(II) un Reto en Ingeniería de Cristales.
Construcción de Cadenas 1D y Macrociclos**

TESIS
PARA OPTAR POR EL GRADO DE

MAESTRO EN CIENCIAS

PRESENTA

Q. Alejandro Dorazco González



TUTOR: Dr. Jesús Valdés Martínez
Junio 2006

AGRADECIMIENTOS

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología y a la Dirección General de Estudios de Posgrado de la UNAM por haberme otorgado beca para cursar mis estudios de maestría.

Dr. Jesús Valdés Martínez por haber asesorado este proyecto.

A los cristalografos:

Dr. Rubén Alfredo Toscano
M en C. Simón Hernández Ortega.

A los técnicos:

Dr. Miguel Canseco Martínez
Quim. Erendida García Rosas

A los miembros del jurado por sus acertadas observaciones.

Este proyecto fue desarrollado en:

Laboratorio 3 de Inorgánica, Instituto de Química
Universidad Nacional Autónoma de México

Al único y sabio Dios sea la Gloria...

Jud 1:25

Lista de Figuras.....	VII
Lista de Tablas.....	XII
Lista de Abreviaturas.....	XIII
Introducción.....	XIV
Capítulo 1: Antecedentes.....	1
1.1 Ingeniería de Cristales.....	1
1.2 La Química Supramolecular e Ingeniería de Cristales.....	3
1.2.1 Naturaleza de las interacciones en Química Supramolecular.....	4
1.2.1.1 Interacción ion-ion.....	6
1.2.1.2 Interacción ion-dipolo.....	6
1.2.1.3 Enlace de Coordinación.....	7
1.2.1.4 Interacción dipolo-dipolo.....	8
1.2.1.5 Apilamiento π - π	9
1.2.1.6 Enlace de hidrógeno.....	10
1.2.1.6.1 Sintón supramolecular.....	11
1.2.1.6.2 Descripción gráfica de los enlaces de hidrógeno.....	12
1.2.1.7 Fuera de van der Waals.....	13

1.3 La Ciencia de Materiales y la Ingeniería de Cristales.....	13
1.4 Reconocimiento Molecular.....	14
1.5 Autoensamble Supramolecular.....	15
1.6 Estrategias para la Construcción de Redes Inorgánicas.....	16
1.6.1 Estrategia de Interacción Simétrica.....	20
1.6.2 Estrategia del Enlace Débil.....	21
1.6.3 Estrategia del Enlace Direccional.....	23
1.6.3.1 Ventajas y Limitaciones de la propuesta del Enlace Direccional.....	25
1.6.4 Estrategia de construcción de redes flexibles de complejos de coordinación a través de puentes de hidrogeno.....	25
1.7 Química del Cobre.....	26
1.7.1 Cobre (II), d^9	26
1.7.2 Distorsiones de la geometría producidos por el efecto Janh-Teller.....	28
1.7.2.1 Distorsiones en una geometría octaédrica.....	29
1.7.3 El Cu(II) un Reto en la Ingeniería de Cristales.....	31
1.8 Polímeros de coordinación de Cu(II) reportados en la CSDB.....	32
 Capitulo 2: Proyecto.....	 35
2.1 Problema.....	35
2.2 Objetivo general.....	36
2.3 Objetivos particulares.....	36
2.4 Estrategia.....	37
2.4.1 Centro Metálico.....	37
2.4.2 Ligante Bloquedaor.....	38
2.4.3 Ligante Conector.....	40

Capítulo 3: Parte Experimental.....42

3.1 Materiales y Reactivos.....	42
3.2 Mediciones Físicas.....	42
3.3 Programas de cómputo.....	43
3.4 Síntesis.....	44
3.4.1 Cu(tmen)(DCI-ft)(H ₂ O).(H ₂ O) Compuesto 1	44
3.4.2 Cu(tmen)(DCI-ft), Compuesto 2	44
3.4.3 Cu(tmen)(ift)(H ₂ O), Compuesto 3	45
3.4.4 [Cu ₂ (ift)(μ-OH)(tmen) ₂ (H ₂ O) ₂].ClO ₄ , Compuesto 4	45
3.4.5 Cu(tmen)(5-NO ₂ ift), Compuesto 5	46
3.4.6 [Cu ₂ (5-NO ₂ ift)(μ-OH)(tmen) ₂].ClO ₄ Compuesto 6	47
3.4.7 [Cu ₂ (5-NH ₂ ift)(μ-OH)(tmen) ₂].ClO ₄ , Compuesto 7	48
3.4.8 [Cu ₂ (5-MeOift)(μ-OH)(tmen) ₂].ClO ₄ , Compuesto 8	49
3.4.9 [Cu ₂ (tmen) ₂ (H ₂ O) ₂ (TF-ift) ₂][Cu(tmen)(TF-ift)] _n Compuesto 9	49
3.4.10 Cu(tmen)(TF-ft)(H ₂ O) ₂ , Compuesto 10	50
3.4.11 [Cu(tmen)(TCl-ft)] ₂ , Compuesto 11	51
3.4.12 4,5-Diclorofalato de piperidinio.....	51
3.5 Micrografías de Cristales.....	52

Capítulo 4: Resultados.....53

4.1 Descripción Estructural.....	53
4.1.1 Cu(tmen)(DCI-ft)(H ₂ O).(H ₂ O), Compuesto 1	54
4.1.2 Cu(tmen)(DCI-ft), Compuesto 2	58
4.1.3 Cu(tmen)(ift)(H ₂ O), Compuesto 3	61
4.1.4 [Cu ₂ (ift)(μ-OH)(tmen) ₂ (H ₂ O) ₂].ClO ₄ , Compuesto 4	64
4.1.5 Cu(tmen)(5-NO ₂ ift), Compuesto 5	67

4.1.6 [Cu ₂ (5-NO ₂ ift)(μ-OH)(tmen) ₂].ClO ₄ Compuesto 6	70
4.1.7 [Cu ₂ (5-NH ₂ ift)(μ-OH)(tmen) ₂].ClO ₄ , Compuesto 7	73
4.1.8 [Cu ₂ (5-MeOift)(μ-OH)(tmen) ₂].ClO ₄ , Compuesto 8	76
4.1.9 [Cu ₂ (tmen) ₂ (H ₂ O) ₂ (TF-ift) ₂][Cu(tmen)(TF-ift)] _n , Compuesto 9	77
4.1.10 Cu(tmen)(TF-ft)(H ₂ O) ₂ , Compuesto 10	83
4.1.11 [Cu(tmen)(TCl-ft)] ₂ , Compuesto 11	84
4.2 Estabilidad Térmica.....	88
4.3 Correlación espectro-estructura.....	90
Capitulo 5: Discusión de Resultados.....	92
Capitulo 6: Conclusiones.....	107
Referencias	110
Apéndice A.....	113
Apéndice B.....	115

Introducción

En esta tesis se presentan y discuten los resultados del proyecto *Cu(II) un reto en ingeniería de cristales. Construcción de cadenas 1D y macrociclos*.

La tesis esta dividida en seis capítulos. En el primero, llamado *Antecedentes*, se presenta conceptos, estrategias de síntesis de redes supramoleculares, ejemplos de estructuras reportadas y el resultado de una búsqueda de compuestos relacionados en la Cambridge Structure Data Base (CSDB). El capítulo dos es el relacionado con el *Proyecto*, describe el objetivo general, los objetivos particulares, la estrategia de síntesis que se empleará y los criterios de diseño estructural.

El siguiente capítulo es la *Parte Experimental*, en la cual se presentan los detalles relacionados con las síntesis junto con las técnicas utilizadas para caracterizar los compuestos. Continúa con los *Resultados*, capítulo que describe el análisis estructural y térmico de los compuestos. En el capítulo de *Discusión de Resultados* se analizan las estructuras obtenidas. En las *Conclusiones* se mencionan los resultados más relevantes que contribuyen a la química supramolecular del Cu(II). Y, por último, se mencionan las referencias consultadas para la elaboración del este trabajo.

RESUMEN

Con la intención de contribuir a la química supramolecular del Cu(II), se estudió el autoensamble del complejo $[\text{Cu}(\text{tmen})]^{2+}$ con dianiones de ácidos bencendicarboxílicos (tmen= N,N,N',N'-tetrametiletilendiamina). Para de esta manera conocer si se pueden usar como bloques constructores confiables capaces de generar estructuras supramoleculares predecibles, específicamente cadenas unidimensionales y macrociclos.

Debido a la diversidad geométrica que presenta el ion Cu(II), es un reto introducir este ion metálico en un arreglo supramolecular y predecir este arreglo. Sin embargo, por sus relevantes propiedades estructurales, magnéticas, biológicas y debido a su riqueza química representa una oportunidad para construir gran variedad de ensamblajes con diferentes topologías.

En esta tesis se describe la síntesis y análisis de 11 estructuras cristalinas con los siguientes arreglos supramoleculares: ocho polímeros de coordinación unidimensionales, una cadena unidimensional unida por enlaces de hidrógeno, un macrocilo y una estructura que tiene dos isómeros supramoleculares en una misma celda cristalina (un macrociclo y un polímero de coordinación unidimensional). Las estructuras se construyeron como se describe a continuación.

El ensamble entre el complejo $[\text{Cu}(\text{tmen})]^{2+}$ y el dianión 5-Xift²⁻ (ift²⁻= isoftalato, X= H, NH₂, NO₂, OMe) generó la construcción de seis polímeros de coordinación unidimensionales, de los cuales dos tienen como unidad al $[\text{Cu}(\text{tmen})(5\text{-Xift})]_{1\text{D}}$ y cuatro tienen como unidad a un complejo dinuclear del tipo $[\text{Cu}_2(5\text{-Xift})(\mu\text{-OH})(\text{tmen})_2]_{1\text{D}}$. La síntesis hacia un tipo de polímero o hacia el otro para cada uno de los sustituyentes se rige por el pH del medio de reacción, variable que nos sirve como un interruptor molecular que permite controlar el autoensamble de los bloques constructores y de esta manera dirigir la construcción de la supramolecula final.

Cuando se utilizó $[\text{Cu}(\text{tmen})]^{2+}$ con TF-ift (tetrafluoroisofalato) como segundo bloque constructor se obtuvieron dos estructuras en una misma celda cristalina: un macrociclo dinuclear $[\text{Cu}_2(\text{tmen})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{TF-ift})_2]$ y un polímero de coordinación unidimensional $[\text{Cu}(\text{tmen})(\text{TF-ift})]_{1\text{D}}$. Lo interesante de este compuesto no es solo que tenga dos estructuras de diferente dimensionalidad (discreta para el macrociclo y unidimensional para el

polímero), dado el escaso número de los sistemas que han presentado esta característica, si no que también son un ejemplo de isómeros supramoleculares.

El ensamble entre complejo de Cu(II) y el dianión DCI-ft (4,5-dicloroftalato) es un sistema rico estructuralmente y con gran versatilidad para sintetizar cuatro diferentes estructuras dependiendo del pH de la mezcla del medio de reacción. De estas estructuras dos son polímeros de coordinación unidimensionales $[\text{Cu}(\text{tmen})(\text{DCI-ft})(\text{H}_2\text{O})]_{1\text{D}}$ y $[\text{Cu}(\text{tmen})(\text{DCI-ft})]_{1\text{D}}$. Su diferencia radica en la distancia entre los iones Cu(II) y la geometría de coordinación, mientras para uno se presentan dos diferentes distancias alternadas y pirámide de base cuadrada para el otro solo existe una distancia y una geometría de cuadrado distorsionado.

Una cadena monodimensional de complejos se sintetizó con los bloques $[\text{Cu}(\text{tmen})]^{2+}$ y TF-ft (tetrafluoroftalato). Este arreglo 1D es originado por enlaces de hidrógeno fuertes del tipo $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}^-$ (entre moléculas de agua coordinadas al metal y carboxilatos desprotonados de otra molécula). Se realizó un análisis estadístico con datos de la Cambridge Structure Data Base de 67 estructuras que tienen interacción similar a la de la cadena y se encontró que esta interacción es muy direccional y puede ser utilizada como un síntón en ingeniería de cristales. Lo nuevo de esta interacción es que el donador del enlace de hidrógeno es una molécula de agua que está coordinada a un metal y no es parte de una molécula orgánica como comúnmente se emplea. Un síntón en ingeniería de cristales se usa para nombrar un arreglo espacial de moléculas que involucran interacciones intermoleculares las cuales son reproducibles.

Se observó que cuando las posiciones 3 y 6 del DCI-ft se sustituyen por dos átomos de cloro el autoensamble con el complejo de Cu(II) se puede dirigir hacia un macrociclo dinuclear. Así se tiene que el dianión dicarboxílico TCl-ft (tetracloroftalato) genera un macrociclo dinuclear centrosimétrico del tipo $[\text{Cu}(\text{tmen})(\text{TCl-ft})]_2$. Este macrociclo es consecuencia de efectos estéricos y de enlaces de hidrógeno intramoleculares.

Los compuestos fueron caracterizados por difracción de rayos-X además de análisis elemental, espectroscopia de infrarrojo y análisis térmico-gravimétrico.

1 ANTECEDENTES

En primer lugar se definirá a la ingeniería de cristales y a la química supramolecular su importancia y la relación entre ellas así como la naturaleza de las interacciones empleadas en química supramolecular. Posteriormente se explicará el reconocimiento molecular y autoensamble, también se describirán las estrategias que se utilizan en el diseño de redes, poniendo mayor interés en las redes inorgánicas o polímeros de coordinación (tema central de esta tesis), finalmente se discutirá brevemente la química del cobre.

1.1 Ingeniería de Cristales

La ingeniería de cristales es un área de investigación, que enmarcada dentro de la química supramolecular ha surgido como un campo multidisciplinario de conceptos básicos y de investigación científica aplicada.

El término “Ingeniería de Cristales” fue introducido por G.M.J. Schmidt en 1970 cuando investigaba las reacciones fotoquímicas de compuestos orgánicos particularmente la relación entre la fotodimerización de derivados del *cis* ácido cinámico y sus motivos de empaquetamiento en el estado sólido. El *cis* ácido cinámico tiene dos formas distintas de cristalizar la forma α y β . [1] Un ejemplo de este tipo de reacciones de fotodimerización estudiadas por Schmidt es la cicloadición [2+2] de los dobles enlaces de dos moléculas del ácido cinámico para formar un dímero con un ciclobutano en el centro. Cuando se partía del α ácido cinámico la fotodimerización daba como producto el dímero y ácido cinámico en posición *trans*. Pero cuando se usaba ácido cinámico del tipo β solo se obtenía como producto el ácido en la posición *trans* Figura 1.1

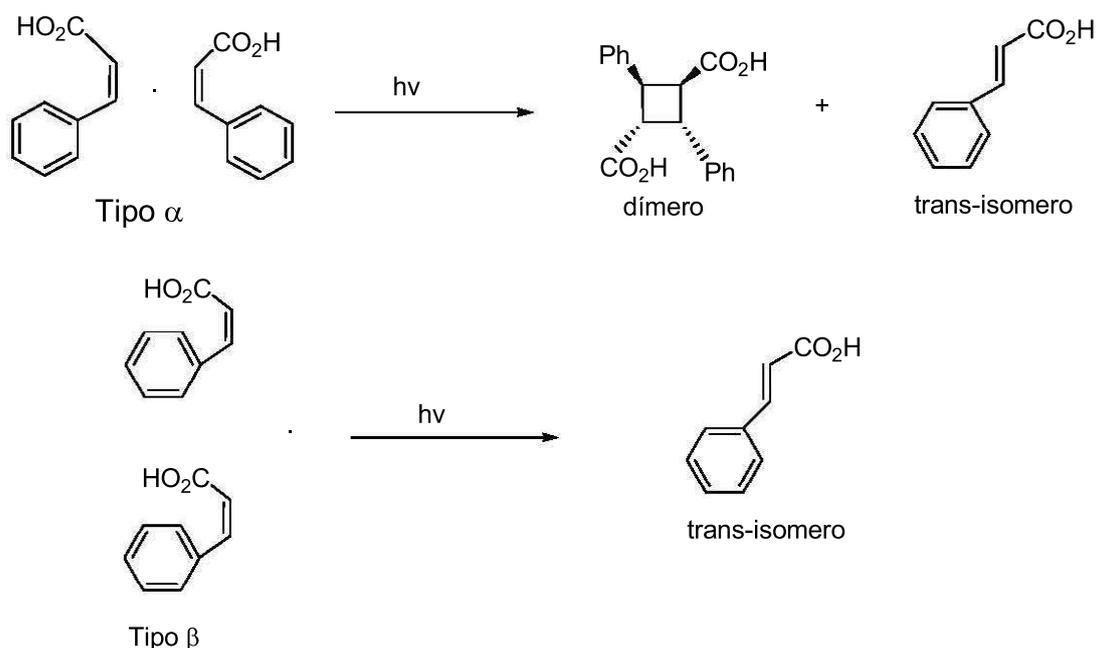


Figura 1.1 Reactividad del α y β *cis* ácido cinámico en estado sólido.

Cuando la misma reacción se lleva a cabo en solución se obtienen productos con diferente estereoquímica, lo que dificulta la separación de algún producto deseado. Esta desventaja provocó el interés de estudiar las reacciones pero en estado sólido.

La “moderna” ingeniería de cristales ha sido desarrollada con rapidez debido a la mejor comprensión de las interacciones intermoleculares y al desarrollo de las técnicas cristalográficas. Desiraju definió a la ingeniería de cristales como:

“La comprensión de las interacciones intermoleculares en el contexto del empaquetamiento cristalino y la utilización de tal conocimiento para el diseño de nuevos sólidos con propiedades físicas y químicas deseadas”. [2]

Podemos considerar que un cristal es un arreglo bien definido constituido por iones o moléculas y cuyas propiedades físicas y químicas dependen del arreglo geométrico de estos iones o moléculas. En este contexto la ingeniería de cristales intenta predecir la estructura cristalina de bloques constructores, que han sido previamente diseñados, dando como resultado natural el control de las propiedades físicas y químicas de los materiales.

Desafortunadamente, todavía no es del todo posible predecir la estructura en el estado sólido partiendo solamente de la composición química, este problema fue abordado por John Madox de la siguiente manera.

“Uno de los escándalos que persisten en la ciencia es que en general todavía es imposible predecir la estructura cristalina, incluso para las moléculas mas simples a partir de su composición química”. [3]

Esta consideración sigue siendo verdad en un sentido estricto hoy en día. Sin embargo, los esfuerzos continuos de varios grupos de investigación en el mundo han logrado el objetivo de predecir el arreglo de algunas moléculas, lo cual ha dado un avance significativo en esta área.

1.2 La Química Supramolecular e Ingeniería de Cristales

La ingeniería de Cristales, especialmente en el área relacionada con la comprensión de la naturaleza de las interacciones intermoleculares, ha estado profundamente influenciada por los conceptos de la química supramolecular. Hoy es aceptado que un cristal es el mejor ejemplo de una supermolécula, Dunitz considera que:

“El cristal, en esencia, es la supermolécula por excelencia” [4]

De esta forma la ingeniería de cristales ha llegado a ser una parte integral de la química supramolecular, la química del siglo XXI o la *“Química mas allá de la molécula, que estudia las entidades organizadas de alta complejidad que resultan de la asociación de dos o mas moléculas mediante enlaces intermoleculares no-covalentes”* o *“La química de los ensambles moleculares”* definiciones dadas por J.M. Lehn, Premio Nóbel 1987. El cual propuso una analogía que resulta importante para comprender el campo de estudio de la química supramolecular al expresar que las supermoléculas son a las moléculas y los enlaces intermoleculares lo que para las moléculas son los átomos y los enlaces covalentes. La analogía se puede observar en la Figura 1.2 [5]

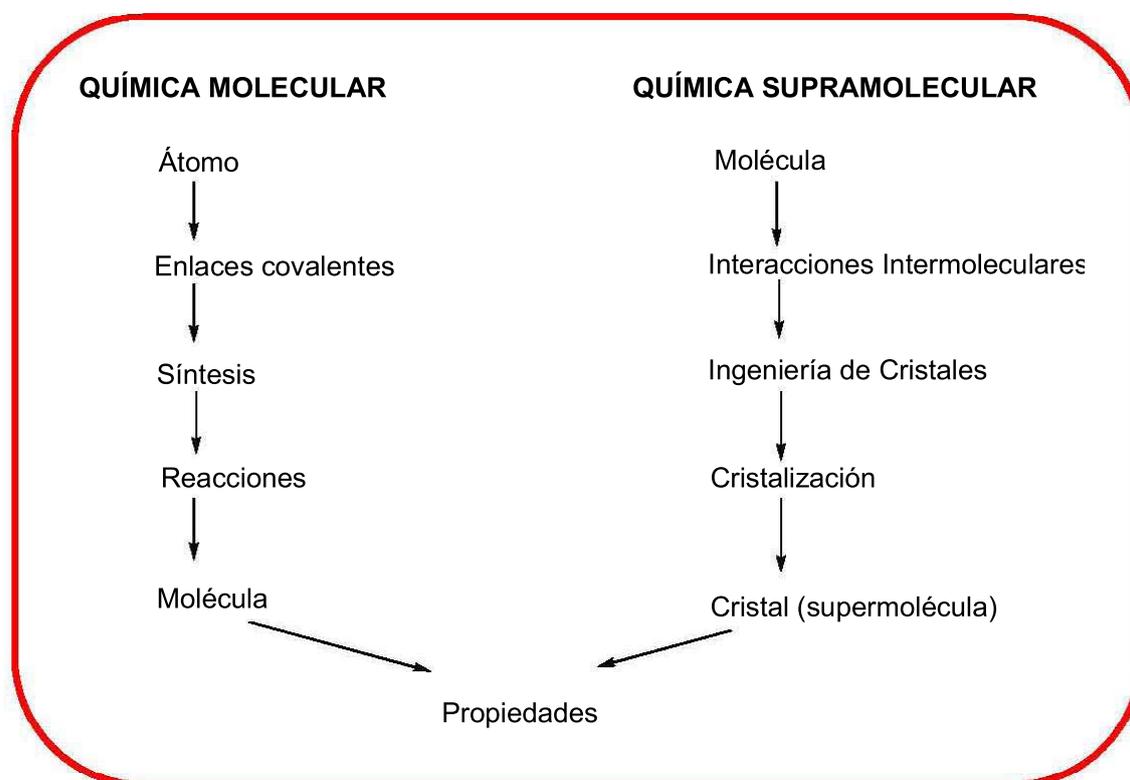


Figura 1.2 Analogía entre la química supramolecular y la química molecular

1.2.1 Naturaleza de las interacciones en Química Supramolecular

En general la química supramolecular se enfoca en el uso de interacciones de enlace no covalentes. El término “no covalente” encierra una gran cantidad de interacciones en un enorme intervalo de fuerza.

Las especies supramoleculares se caracterizan, esencialmente, por la naturaleza de las fuerzas intermoleculares que mantienen unidos a sus componentes. [5c] Se pueden distinguir diferentes tipos de interacciones, con diversos grados de fuerza y direccionalidad, como son las interacciones ion-ion, dipolo-dipolo, π -catión, apilamiento π - π , CH- π , enlaces de hidrógeno, **enlaces de coordinación** e interacciones de van der Waals entre otras. Sus magnitudes varían desde débiles como las interacciones de van der Waals, moderadas como los enlaces de hidrógeno y fuertes como muchos enlaces de coordinación. En la Figura 1.3 se muestra una representación de las interacciones mencionadas junto con

un sintón. La palabra sintón en ingeniería de cristales es empleada para nombrar un arreglo espacial de moléculas que involucran interacciones intermoleculares específicas. [5c]

o

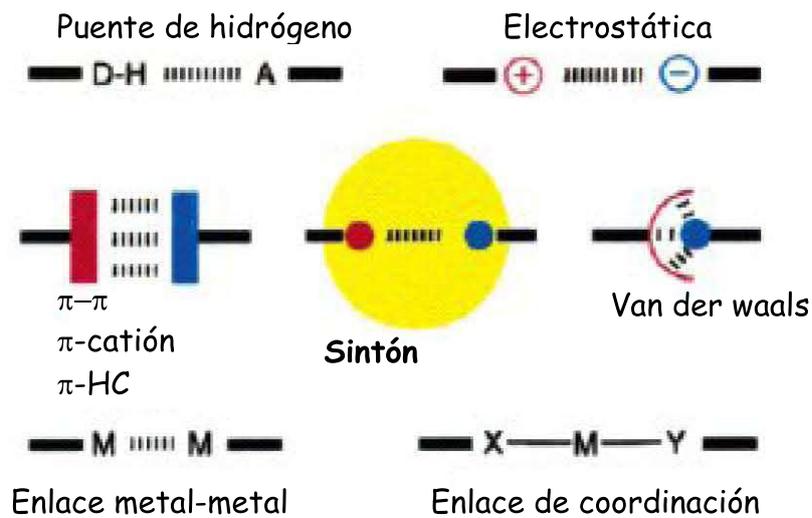


Figura 1.3 Representación de las interacciones utilizadas en química supramolecular

A continuación se da una descripción breve de la naturaleza de las interacciones mas comunes en química supramolecular

1.2.1.1 Interacción ion-ion (100-350 kJ mol⁻¹)

El enlace iónico es comparable en fuerza con el enlace covalente. La interacción ion-ion que se emplea en química supramolecular tiene generalmente un intervalo de energía entre 100 y 350 kJ mol⁻¹. Un ejemplo de este tipo de interacción en un sistema supramolecular es la interacción del 1,3,5-tris(diaza-biciclooctano) benceno (Figura 1.4), el cual tiene una carga de +3, con los aniones Fe(CN)₆³⁻. [5c]

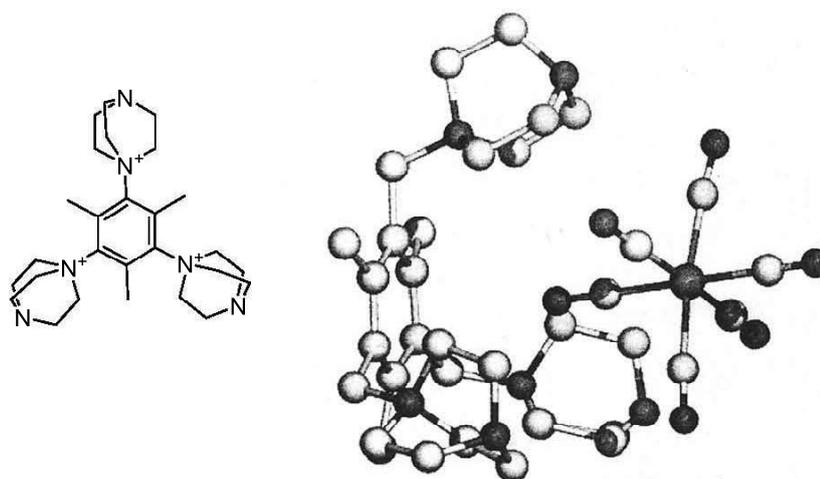


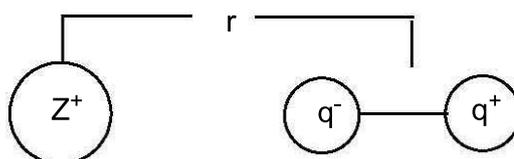
Figura 1.4 Interacción supramolecular ion-ion de un catión orgánico con Fe(CN)₆³⁻

1.2.1.2 Interacción ion-dipolo (50-200 kJ mol⁻¹)

La interacción entre un ion, como el Na⁺, con una molécula polar, como el agua, es un ejemplo de una interacción ion-dipolo. Esta clase de interacción se puede observar tanto en estado sólido como en solución. Un ejemplo de una estructura supramolecular es el compuesto de K⁺ con éteres corona donde los átomos de oxígeno tienen una interacción convergente con el ion metálico. Los pares libres del oxígeno son atraídos por la carga positiva del K⁺. Cuando un dipolo se sitúa en un campo eléctrico, intenta orientarse y alinearse con el gradiente del campo. Si el campo es producido por un ion, el dipolo se

orienta de tal forma que la parte que ejerce la atracción (la parte con carga opuesta a la del ion) se dirigirá hacia el ion, en tanto que la parte que tiene el mismo signo que la del ion metálico se situará en dirección contraria. La energía potencial de una interacción ion-dipolo esta dada por:

$$E = Z^{\pm} \mu e / 4\pi r^2 \epsilon_0$$



En la que Z^{\pm} es la carga del ion, μ es el momento dipolar y r es la distancia entre el ion y el dipolo molecular. [22]

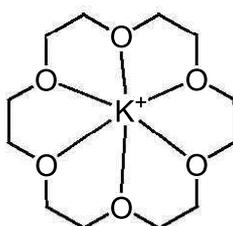


Figura 1.5 complejo del eter 18-corona-6 con K^+

1.2.1.3 Enlace de Coordinación

Este tipo de enlace se presenta cuando un átomo no metálico comparte un par de electrones con otro átomo. Para que se presente este tipo de enlace, se requiere que el átomo *donador* tenga un par de electrones libres en un orbital exterior y el átomo *aceptor* tenga capacidad para recibir ese par de electrones en su última capa de valencia. En este contexto podemos considerar que algunos enlaces de coordinación son un tipo de interacción ion-dipolo, donde la naturaleza es mayormente electrostática, como es el caso de un enlace entre un catión metálico no polarizable y bases duras. Sin embargo enlaces de coordinación que tienen un importante carácter covalente, como en el caso de $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ (Figura 1.6a), también son frecuentemente usados en ensamblajes supramoleculares. [5c] La Figura 1.6b

muestra un arreglo supramolecular unidimensional de Ag formado por enlaces de coordinación.

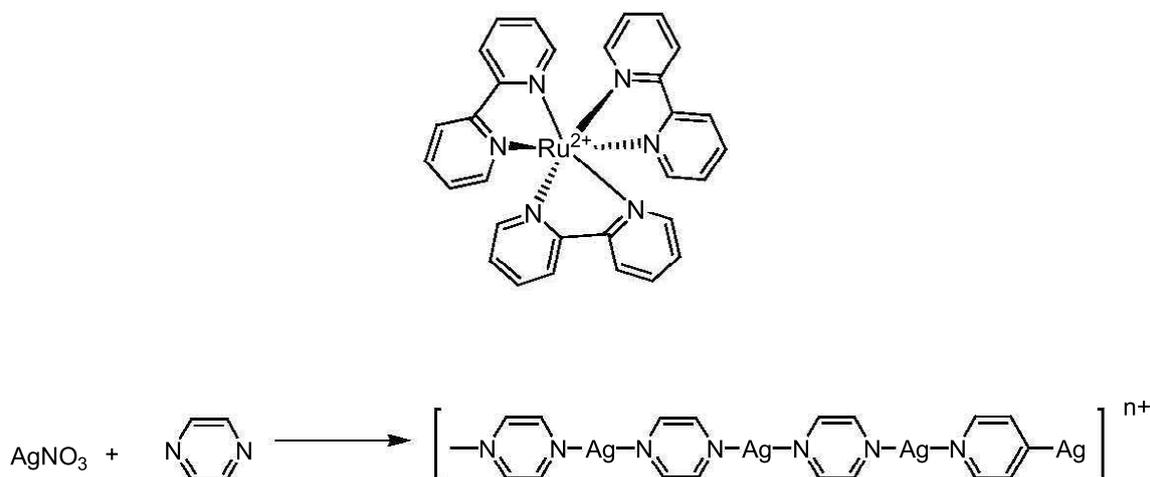


Figura 1.6 Complejo de [Ru(bpy)]²⁺ y cadena unidimensional de plata formada por enlaces de coordinación.

1.2.1.4 Interacción dipolo-dipolo (5-50 kJ mol⁻¹)

La interacción de un dipolo con otro da como resultado una atracción, esta interacción puede ser de dos tipos: cabeza-cola y antiparalela como se muestra en la Figura 1.7 [5c, 22] Compuestos orgánicos que contienen carbonilos muestran esta interacción en estado sólido. En solución esta interacción es muy débil como en el caso de la cetona la cual tiene un punto de ebullición bajo (56 °C). La energía de interacción entre dos dipolos se puede expresar de la siguiente forma:

$$E = -2 \mu_1 \mu_2 / 4\pi r^3 \epsilon_0$$

Las interacciones dipolo-dipolo tienden a ser más débiles que las interacciones ion-dipolo y disminuyen rápidamente con la distancia ($1/r^3$)

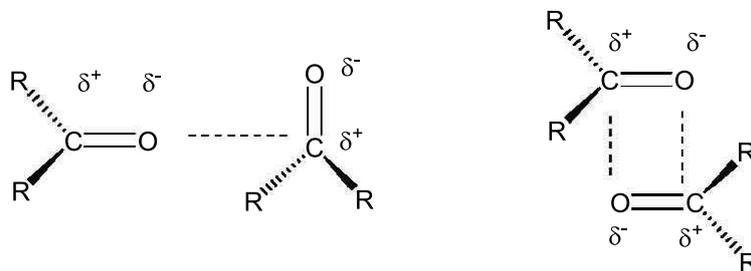


Figura 1.7 Interacción dipolo-dipolo en carbonilos

1.2.1.5 Apilamiento π - π (0-50 kJ mol⁻¹)

El apilamiento π - π es una débil interacción electrostática que ocurre entre anillos aromáticos. Existen dos tipos de apilamiento: cara-cara y lado-cara, sin embargo una gran variedad de geometrías intermedias son conocidas (Figura 1.8). Interacciones cara-cara se encuentran en el grafito y son responsables de sus propiedades lubricantes. El apilamiento lado-cara puede ser visto como un débil enlace de hidrógeno entre el átomo de hidrógeno con ligera deficiencia electrónica de un anillo aromático y la nube- π de densidad electrónica de otro anillo. La mayoría de los anillos aromáticos presentan en su estructura cristalina el apilamiento lado-cara incluyendo al benceno.

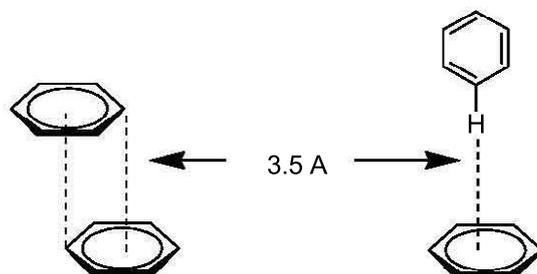


Figura 1.8 Tipos de apilamiento π - π cara-cara y lado-cara

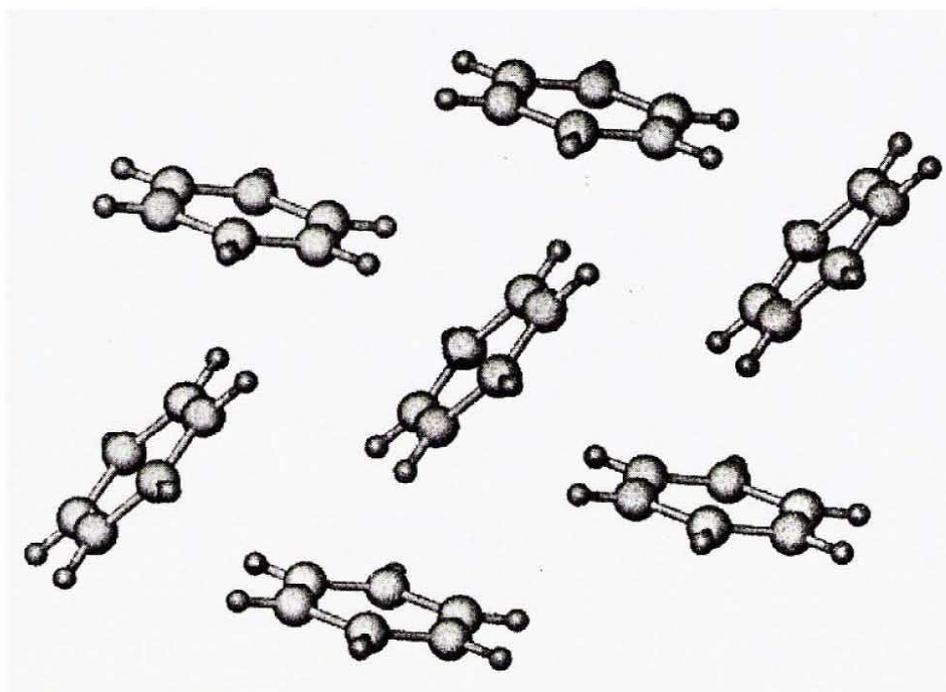


Figura 1.9 Estructura cristalina del benceno con interacción tipo lado-cara.

1.2.1.6 Enlace de hidrógeno (4-120 kJ mol⁻¹)

Un enlace de hidrógeno puede ser definido como D-H···A donde D y A son átomos que tienen electronegatividades mas grandes que el hidrógeno, tal como oxígeno, nitrógeno, fluor, cloro inclusive carbono, fósforo, azufre y bromo. El enlace de hidrógeno es principalmente de naturaleza electrostática donde el átomo de hidrógeno tiene una carga parcial positiva δ^+ , y los átomos electronegativos tienen una carga parcial negativa δ^- .

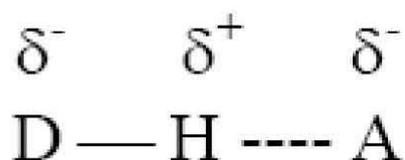


Figura 1.10 Carga parcial asociada a una átomo de hidrógeno (H), un donador (D) y un aceptor (a) en un enlace de hidrogeno

El átomo que forma el enlace covalente con el hidrógeno es conocido como donador y el átomo que forma el enlace de hidrógeno con el hidrógeno es conocido como aceptor. Dependiendo de la electronegatividad del donador y aceptor el enlace de hidrógeno puede ser considerado como fuerte, moderado o débil.

Los enlaces de hidrógeno son responsables de un gran número de procesos biológicos, como la forma terciaria de las proteínas, el reconocimiento de sustratos por numerosas enzimas y de la estructura en doble hélice del ADN.

En la misma forma que la síntesis covalente busca emplear rutas sintéticas para construir moléculas complejas a partir de moléculas más sencillas. La síntesis no covalente particularmente la que involucra a los enlaces de hidrógeno ha sido desarrollada a través del uso de sintones

1.2.1.6.1 Sintón supramolecular

Los sintones supramoleculares han sido definidos como “los arreglos espaciales que involucran interacciones intermoleculares tomando en cuenta características geométricas y químicas”. Estos sintones son motivos subestructurales que pueden ser claramente reconocidos como elementos de diseño para arquitecturas en estado sólido. Un ejemplo de un sintón supramolecular es el dímero del ácido dicarboxílico el cual tiene dos enlaces de hidrógeno $O-H \cdots O=C$ centrosimétricos. Figura 1.11a

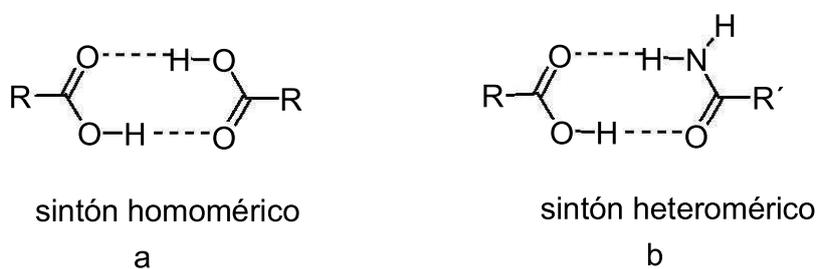


Figura 1.11 a) Sintón homomérico de un dímero formado por ácidos carboxílicos
 b) Sintón heteromérico conteniendo dos tipos de enlaces de hidrógeno

Los sintones supramoleculares basados en interacciones intermoleculares pueden ser homoméricos o heteroméricos. Los homoméricos se forman por dos enlaces de hidrógeno idénticos tal como el de la Figura 1.11a. Un sintón supramolecular heteromérico está formado por dos motivos químicamente diferentes. Un ejemplo de tal sintón se ilustra en la Figura 1.11b

1.2.1.6.2 Descripción gráfica de los enlaces de hidrógeno

Margaret Etter desarrolló un lenguaje para nombrar a los diferentes patrones de enlace de hidrógeno que se presentan en una red cristalina. Todos los enlaces de hidrógeno de una estructura cristalina pueden ser reducidos a combinaciones de cuatro patrones designados como: cadenas (C), anillos (R), enlace de hidrógeno intramoleculares (S) y un patrón discreto (D). A cada una de estas letras se le adiciona un subíndice que representa el número de donadores del enlace de hidrógeno en el patrón (d) y un superíndice que representa el número de aceptores del enlace de hidrógeno en el patrón (a). El número total de átomos (n), incluyendo los hidrógenos se escribe al final. De esta forma se tiene un descriptor total $G_d^a(n)$ de las interacciones en una red cristalina[18]

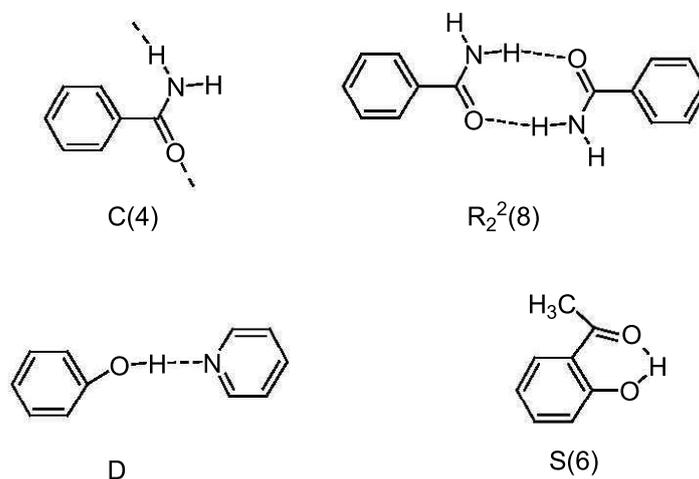


Figura 1.12 Ejemplos de descriptores de enlaces de hidrógeno.

1.2.1.7 van der Waals (< 5 kJ mol⁻¹)

Las interacciones van der Waals son consecuencia de la polarización de una nube electrónica por la cercanía con un núcleo, resultando una débil interacción electrostática. [5c] Estas no son direccionales y son limitadas para el diseño de sistemas supramoleculares que requieran una interacción selectiva. En química supramolecular, se usan para la formación de compuestos de inclusión, los cuales generalmente presentan pequeñas moléculas orgánicas dentro de otras moléculas que tienen cavidades. Un ejemplo de esto es la inclusión del tolueno dentro de la cavidad molecular del p-terbutil-calix[4]areno.

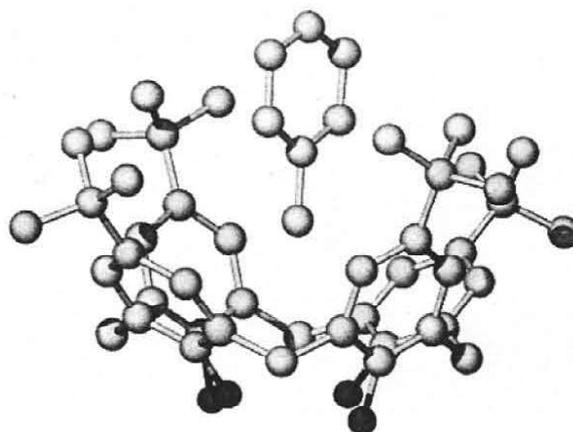


Figura 1.13 Estructura cristalina de la supramolécula del para-terbutil-calix[4]a con tolueno a través de interacciones de van der Waals

1.3 La Ciencia de Materiales y la Ingeniería de Cristales

La ingeniería de cristales se desarrolla en la actualidad como un gran campo para la investigación básica y con prominentes aplicaciones industriales. Algunas áreas de investigación de la ingeniería de cristales incluyen la obtención de nuevos materiales con interés en:

- Propiedades estructurales (redes con diferentes topologías y dimensiones)
- Propiedades térmicas
- Propiedades magnéticas y de conductividad

- Propiedades ópticas
- Propiedades eléctricas.

Tomando en cuenta que las posiciones geométricas de las moléculas controlan sus propiedades físicas y químicas, si se puede controlar el acomodo de las moléculas en un material, se puede manipular de manera predecible las propiedades del mismo. Algunas de las áreas de investigación que involucran a la ingeniería de cristales son:

- Nanotecnología
- Crecimiento de cristales
- Diseño de fármacos
- Interacción proteína-receptor
- Maquinas moleculares
- Reactividad en estado sólido
- Sólidos porosos (zeolitas artificiales)

1.4 Reconocimiento Molecular

El termino “reconocimiento molecular” fue propuesto por primera vez para referirse a la tendencia de los éteres corona y ciertos criptandos que coordinan selectivamente iones alcalinos y alcalinotérreos. [5]

El reconocimiento molecular es la unión selectiva de un sustrato específico con su receptor para generar una supramolecula, en la química supramolecular de coordinación, expresa la selectividad de los ligantes frente a los iones metálicos y la estabilidad del compuesto formado. Este reconocimiento depende de efectos electrostáticos y electrónicos los cuales involucran la geometría de coordinación del ion metálico, la geometría del ligante y la flexibilidad de los ligantes. [6]

Los iones de transición tienen preferencias geométricas especiales, las cuales pueden ser aprovechadas para crear una gran variedad de arreglos supramoleculares. Su tendencia a unirse con los ligantes depende de varios factores, uno de ellos es la complementariedad de los caracteres duro-blando.

Los conocimientos de la química de coordinación permiten elegir y diseñar “ligantes a la carta” con propiedades específicas para coordinarse (“reconocer”) a uno o varios iones metálicos. La Tabla 1.1 presenta la clasificación de algunos metales de transición y ligantes de acuerdo a su carácter duro-blando. En esta podemos observar que el ion Cu(II) se encuentra en los ácidos denominados intermedios y que una base complementaria son las aminas.

1.5 Autoensamble Supramolecular

Para J.M. Lehn la química supramolecular engloba dos áreas, parcialmente superpuestas.

1. Las especies oligomoleculares discretas y bien definidas que resultan de las asociaciones intermoleculares de unos pocos componentes.
2. Los autoensambles supramoleculares, entidades polimoleculares, que resultan de la asociación espontánea de un gran número de componentes, la cual origina redes en 1D, 2D y 3D. [5]

El término autoensamble designa el uso del reconocimiento molecular para generar espontáneamente una arquitectura supramolecular bien definida a partir de sus bloques constructores. Con respecto a los polímeros de coordinación el autoensamble es la generación espontánea de redes bien definidas a partir de ligantes con iones metálicos.

Un proceso de autoensamble que utiliza iones de transición presenta grandes ventajas sobre el mismo proceso en química orgánica, ya que los iones metálicos tienen algunas propiedades que no son comunes en los sistemas orgánicos, tales como:

1. Número de coordinación variable y preferencia geométrica dependiendo del tamaño, carga y estructura electrónica.
2. Gran variedad en la fuerza de enlace y estabilidad cinética.
3. Diferente afinidad por un ligante u otro.
4. Propiedades electrónicas y magnéticas.

Paralelamente, Balzani ha desarrollado un concepto útil y complementario cuando los bloques constructores que se pretenden autoensamblar contienen metales de transición. Se trata de la estrategia denominada “**complejos como metales**”. Dicha estrategia permite la construcción de supramoléculas a través de la coordinación de un complejo que actúa como metal. [7] Esto quiere decir que se utilizan complejos como bloques constructores en lugar de un típico ion metálico aislado.

Tabla 1.1 Clasificación de los ácidos y de las bases como duros y blandos [22]

ÁCIDOS	BASES
Ácidos duros	Bases duras
H ⁺ , Li ⁺ , Na ⁺ , K ⁺ , Rb ⁺ , Cs ⁺ Be ²⁺ , Mg ²⁺ , Ca ²⁺ , Sr ²⁺ , (Ba ²⁺) Sc ³⁺ , La ³⁺ , Ce ⁴⁺ , Gd ³⁺ , Lu ³⁺ , Th ⁴⁺ , U ⁴⁺ , UO ₂ ²⁺ , Pu ⁴⁺ Ti ⁴⁺ , Zr ⁴⁺ , Hf ⁴⁺ , VO ²⁺ , Cr ³⁺ , Cr ⁶⁺ , MoO ₃ ⁺ , WO ₄ ⁺ Mn ²⁺ , Mn ⁷⁺ , Fe ³⁺ , Co ³⁺ BF ₃ , BCl ₃ , B(OR) ₃ , Al ³⁺ , AlCl ₃ , Ga ³⁺ , In ³⁺ CO ₂ , RCO ⁺ , Si ⁴⁺ , Sn ⁴⁺ , N ³⁺ , RPO ₂ ²⁺ , ROP ₂ ⁺ , As ³⁺ SO ₃ , RSO ₂ ⁺ , ROSO ₂ ⁺ Cl ³⁺ , Cl ⁷⁺ , I ⁵⁺ , I ⁷⁺ HX (moléculas con puentes de hidrógeno)	NH ₃ , N ₂ H ₄ H ₂ O, OH ⁻ , O ²⁻ , ROH, RO ⁻ , ROR CH ₃ COO ⁻ , CO ₃ ²⁻ , NO ₃ ⁻ , PO ₄ ³⁻ , SO ₄ ²⁻ , ClO ₄ ⁻ F ⁻ , Cl ⁻
Ácidos con comportamiento intermedio	Bases con comportamiento intermedio
Fe ²⁺ , Co ²⁺ , Ni ²⁺ , Cu²⁺ , Zn ²⁺ Rh ³⁺ , Ir ³⁺ , Ru ³⁺ , Os ²⁺ B(CH ₃) ₃ , GaH ₃ R ₃ C ⁺ , C ₆ H ₅ ⁺ , Sn ²⁺ , Pb ²⁺ NO ⁺ , Sb ³⁺ , Bi ³⁺ SO ₂	RNH ₂ , C ₆ H ₅ NH ₂ , C ₅ H ₅ N, N ₃ ⁻ , N ₂ NO ₂ ⁻ , SO ₃ ⁻ Br ⁻
Ácidos blandos	Bases blandas
Co(CN) ₅ ³⁻ , Pd ²⁺ , Pt ²⁺ , Pt ⁴⁺ Cu ⁺ , Ag ⁺ , Au ⁺ , Cd ²⁺ , Hg ₂ ²⁺ , Hg ²⁺ , BH ₃ , GaCl ₃ , GaBr ₃ , GaI ₃ , TI ⁺ CH ₂ , carbeno Aceptores π, trinitro benceno, cloroanilina HO ⁺ , RO ⁺ , RS ⁺ , RSe ⁺ , Te ⁴⁺ , Br ₂ , Br ⁺ , I ₂ , I ⁺ , ICN, O, Cl, Br, I, n, RO ⁻ ,	H ⁻ R ⁻ , C ₂ H ₄ , C ₆ H ₆ , CN ⁻ , RNC, CO SCN ⁻ , R ₃ P, (RO) ₃ P, R ₃ As R ₂ S, RSH, RS ⁻ , S ₂ O ₃ ²⁻ I ⁻

1.6 Estrategias para la Construcción de Redes Inorgánicas

Existen dos ramas bien definidas de la ingeniería de cristales, las cuales tratan independientemente con los principios del diseño para sólidos orgánicos y sólidos inorgánicos (polímeros de coordinación). Los sólidos orgánicos se diseñan considerando la forma molecular, simetría, y las interacciones intermoleculares tales como los puentes de hidrógeno, apilamiento π - π , etc. [8] En principio los sólidos inorgánicos se comenzaron a diseñar uniendo bloques constructores a través de enlaces de coordinación, considerando la geometría de coordinación del metal, la estructura química de los ligantes, la relación metal-ligante, el carácter duro-blando, y la naturaleza coordinante de los aniones, entre otras. [9] La estrategia que se han utilizado recientemente es unir complejos metálicos a través de enlaces de hidrógeno, esto se logra utilizando ligantes capaces de formar estos enlaces en la segunda esfera de coordinación, donde la propagación de la red en 1D, 2D, 3D depende de la naturaleza del ion metálico y del número de enlaces de hidrógeno que pueden formar los sustituyentes, así como de su naturaleza y colocación. En este caso se obtienen redes con mayor flexibilidad comparadas con las se unen exclusivamente por enlaces de coordinación. Este tipo de compuestos han tenido un prominente incremento en su número en los últimos años. [10] (ver Figura 1.15)

La mayoría de las estrategias exitosas que se han utilizado en la ingeniería de cristales se basan en el diseño de bloques constructores que sean confiables para obtener la topología y dimensionalidad que se desea; el usar esta estrategia simplifica el complejo problema de la predicción estructural a un problema mas sencillo de redes arquitectónicas (es como jugar a hacer construcciones con bloques de “lego”). Para una explicación mas práctica, las estructuras cristalinas se ven como redes dónde las moléculas, átomos, iones, etc. son considerados como los nodos y las interacciones intermoleculares o enlaces de coordinación representan la conexión entre los nodos. [11] El diseño de redes cristalinas en uno, dos, tres dimensiones se puede lograr escogiendo una combinación deseada de nodos y conectores. Por ejemplo, cationes metálicos como nodos, coordinados a ligantes lineales simples bifuncionales como conectores podrían formar una variedad de arquitecturas en 1D, 2D, y 3D, dependiendo de la geometría de coordinación del metal y de la relación metal ligante como lo describe Zaworotko en la Figura 1.14 [8]

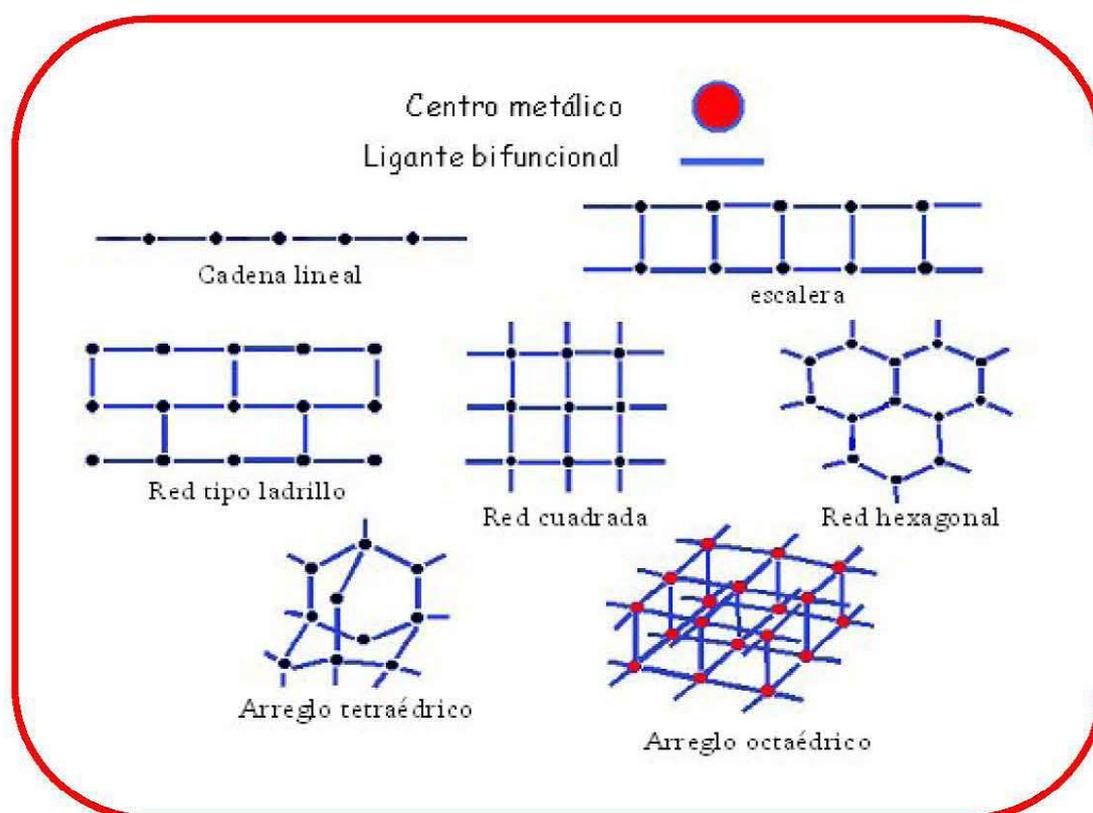


Figura 1.14 Control de la geometría de coordinación del ion metálico y de la estereoquímica de reacción para dar arquitecturas en 1D, 2D, y 3D.

A continuación se presenta algunas de las estrategias que se han desarrollado para obtener estructuras supramoleculares. Las primeras tres fueron propuestas por Holliday, [11] de las cuales se abordará con más detalle la de enlace direccional, estrategia que se empleara en este trabajo. La cuarta estrategia se refiere a la construcción de redes flexibles de complejos de coordinación usando enlaces de hidrogeno. [10b]

1.6.1 Estrategia de Interacción Simétrica

Se desarrolló para sintetizar cúmulos de coordinación de gran simetría con buenos rendimientos. Esta estrategia emplea ligantes multidentados y metales de transición con ligantes labiles, de esta forma el centro metálico hace un efecto de armado. Con esta combinación de materiales, la formación de la forma supramolecular es dirigida por la simetría de los sitios de coordinación vacantes en el centro metálico. Se deben tener presentes las siguientes consideraciones: favorecer el ambiente de coordinación del centro metálico, la forma de enlace del ligante quelato, la orientación de los sitios de quelatación múltiple de un ligante con respecto al otro.

Esta estrategia ha permitido a los investigadores el poder construir una gran variedad de elegantes estructuras (macrociclos, heli-catos, metalocriptandos dinucleares, triángulos, cuadrados, etc). [14] Un ejemplo son las estructuras reportadas por Lehn que se muestran en la Figura 1.16. [12]

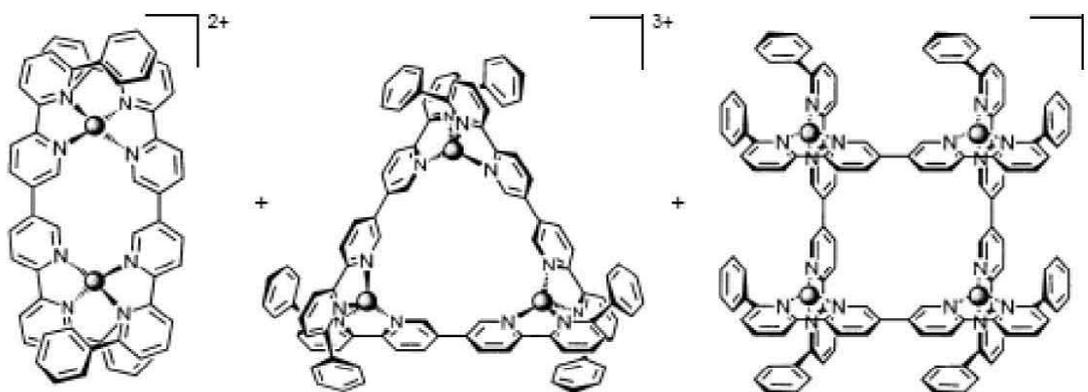


Figura 1.16 Doble helicato, triangulo y cuadrado de Cu^+ , obtenidos por autoensamble con interacción simétrica.

1.6.2 Estrategia del Enlace Débil

La estrategia sintética del enlace débil ofrece la posibilidad de preparar arquitecturas supramoleculares partiendo de ligandos flexibles y de metales de transición libres de ligandos bloqueadores para obtener estructuras con sitios de coordinación disponibles que pueden ser utilizados para la introducción posterior de ligandos. Un ejemplo de esta síntesis se presenta en la Figura 1.17, donde los ligandos hemilabiles son utilizados para enlazar los centros metálicos en forma bidentada de tal forma que un enlace metal-ligante es más fuerte que el otro, favoreciendo la formación del complejo dinuclear A. La formación de este intermediario es conducido por el efecto quelato del ligante bidentado y las interacciones π - π que se pueden presentar entre las unidades centrales de los ligandos puente.

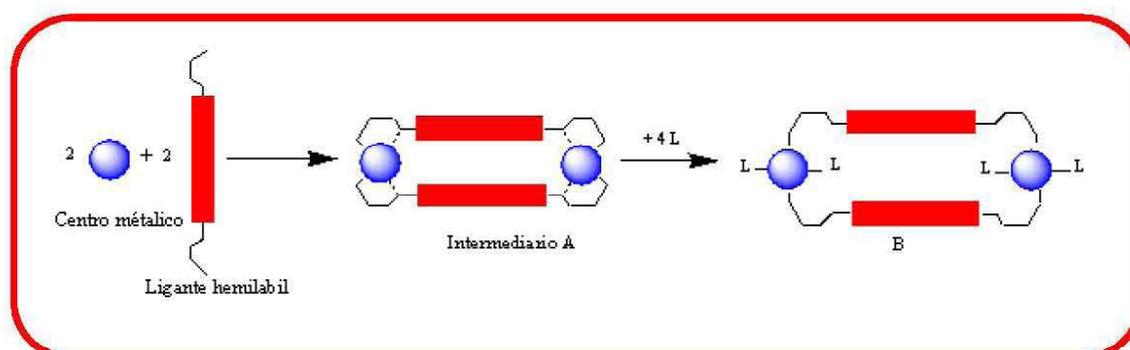


Figura 1.17 Síntesis de un complejo dinuclear A, formado por ligantes bifuncionales hemilabiles a través de la estrategia de interacción débil.

Posteriormente el metalociclofano B se forma introduciendo al intermediario un ligante que se coordina con más fuerza al centro metálico que el ligante hemilabil; este proceso ocurre debido a un desplazamiento selectivo de la interacción débil. Es importante notar que con esta estrategia podemos construir estructuras que no son accesibles por otros métodos, como sucede con algunos macrociclos dinucleares, metalociclofanos de tres secciones y cilindros moleculares. [13]

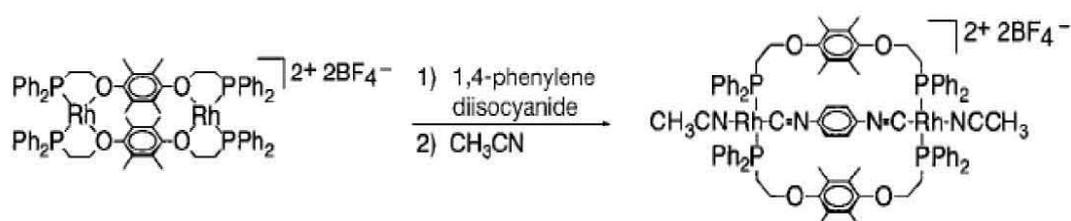


Figura 1.18 Síntesis de un ciclofano de Rh de tres secciones utilizando la estrategia del enlace débil

1.6.3 Estrategia del Enlace Direccional

La estrategia del enlace direccional, como la nombraremos, también es llamada “Biblioteca Direccional” por Stang, [14] la cual permite construir una gran variedad de estructuras que contienen metales, donde los centros metálicos actúan como nodos o unidades laterales induciendo formas geométricas como: polígonos, poliedros y polímeros de coordinación. Típicamente los metales son introducidos en estas estructuras con ligantes bloqueadores cuya función es preparar los sitios de coordinación de centro metálico, una vez logrado esto, corresponde a los ligantes conectores ocupar estos sitios para unir a los centros metálicos con un ángulo apropiado para obtener la forma deseada Figura 1.19.

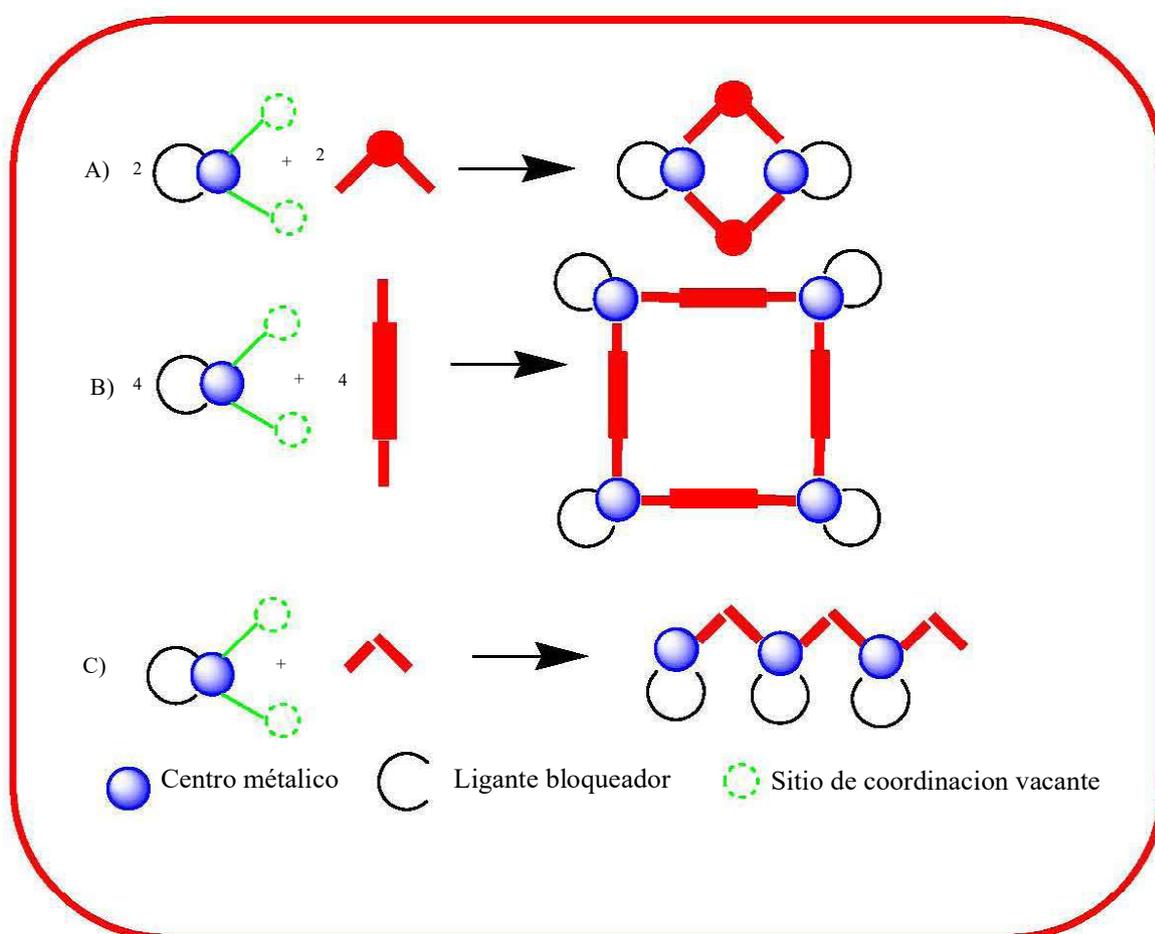


Figura 1.19 Construcción de estructuras supramoleculares A dinuclear, B cuadrado, C cadena 1D por la estrategia de enlace direccional. Los centros metálicos tienen un gran efecto direccional para obtener la geometría deseada.

En esta estrategia, la forma de la estructura deseada se predetermina por una selección cuidadosa del reactivo de partida que contiene al centro metálico y los ligandos bloqueadores que deben ser coordinativamente inertes, para de esta manera formar un complejo estable que pueda ser utilizado como un bloque constructor; por último se introducen ligandos puentes rígidos que unen a estos bloques. Por ejemplo un macrociclo dinuclear puede ser ensamblado usando un complejo con un ángulo de 60° entre los sitios vacantes de coordinación y un ligando rígido con un ángulo de 120° (Figura 1.19a).

Un trabajo inicial de Fujita en esta área incluye la síntesis de poliedros y polígonos de coordinación, [15] utilizando paladio o platino como centro metálico, los cuales presentan una característica que facilita el ensamble de los bloques constructores, y es que exclusivamente dan una geometría cuadrada plana, por lo que siempre se tendrá un ángulo cercano a 90° entre los sitios de coordinación vacantes. Como ligante bloqueador usó etilendiamina y una serie de ligandos puentes, todos basados en un grupo donador dativo de bis(piridina) para sintetizar las supramoléculas con la forma de: metalociclos dinucleares, cuadrados, rectángulos, cajas u octaedros moleculares etc. También Hosseini ha preparado metalomacrociclos análogos incorporando diazacicloalcanos como ligandos puentes. [16]

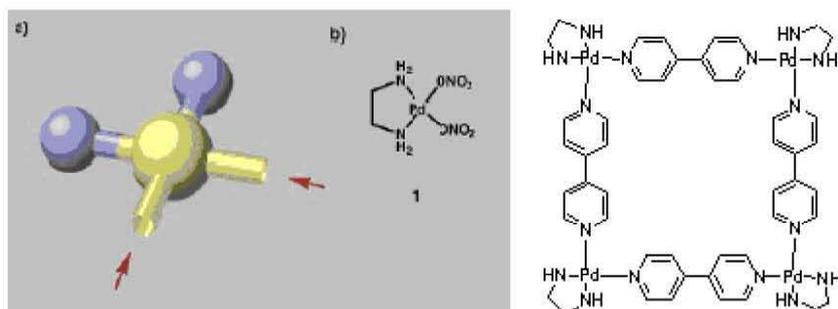


Figura 1.20 a) Representación del bloque constructor cis-Pd(II) direccionado, b) Cuadrado formado por los bloques constructores cis-Pd(II) y 4,4-bpy.

1.6.3.1 Ventajas y Limitaciones de la propuesta del Enlace Direccional

Una de las ventajas del enlace direccional es que se pueden sintetizar estructuras supramoleculares con un amplio intervalo de tamaños y formas, en general con buen rendimiento. Estas pueden ser controladas por medio de los iones metálicos, ligantes bloqueadores y ligantes conectores. La incorporación de ligantes que tienen propiedades físicas y químicas deseables para alguna aplicación ha sido demostrada por varios grupos de investigadores.

Entre las limitaciones que se presentan usando esta estrategia podemos mencionar que:

1. Los ligantes empleados son rígidos, los cuales excluyen los arreglos supramoleculares flexibles, la rigidez limita la formación de confórmeros.
2. Los centros metálicos en las estructuras finales presentan sitios de coordinación inertes.
3. Las propiedades físicas de ambos; el metal y el ligante bloqueador (bloque constructor) son modificadas como resultado de la coordinación directa y frecuentemente son una combinación entre el centro metálico de transición y el heteroátomo que se coordina. [17]

1.6.4 Estrategia de construcción de redes flexibles de complejos de coordinación a través de puentes de hidrógeno.

Los compuestos de coordinación con sustituyentes que puedan formar puentes de hidrógeno en la periferia representan un reto sintético para los químicos supramoleculares, [10d] quienes se interesan en el ensamble empleando enlaces de hidrógeno, esto se logra con complejos metálicos que tienen ligantes capaces de formar enlaces de hidrógeno principalmente aquellos que tienen átomos electronegativos debido a que son fuertes donadores y aceptores para formar enlaces de hidrogeno.

Los contraiones que frecuentemente acompañan a los complejos también pueden funcionar como donadores o aceptores de enlaces de de hidrogeno. Sin embargo, los sintones que se

utilizan en química orgánica, como los de los ácidos dicarboxílicos o amida-amida se han utilizado con gran éxito en ingeniería de cristales inorgánica (ver la Figura 1.2, el ejemplo del Níquel con isonicotinamida).

Por otra parte, la carga es un factor importante en la construcción racional de polímeros de coordinación funcionales. La mayoría de los conectores de metales de transición son catiónicos, el contraión puede ser incluido para neutralizar la carga del catión.

Frecuentemente se usa como fuente de contraiones, aniones inorgánicos como: ClO_4^- , BF_4^- , NO_3^- , NCS^- , SiF_6^{2-} , CN^- , CF_3SO_3^- , SO_4^{2-} , N_3^- , y halogenuros, Estos son introducidos junto con los iones metálicos en el compuesto correspondiente o como sales de sodio y potasio.

Estos aniones pueden funcionar como conectores en los polímeros de coordinación. Una importante característica de los aniones inorgánicos es su habilidad para formar enlaces de hidrógeno a través de sus átomos de oxígeno, flúor, etc..

1.7 Química del Cobre

Hay aproximadamente 68 ppm de cobre en la corteza terrestre, donde se encuentra fundamentalmente como sulfuro, óxido o carbonato. Su mena más importante es la pirita de cobre CuFeS_2 , que posiblemente constituya el 50% de los depósitos existentes del metal. Forma, junto con la plata y el oro, la familia 11 de la tabla periódica. Tiene una configuración electrónica de $[\text{Ar}]3d^{10}4s^1$, y aunque se conocen complejos en los que existe como Cu(III), los estados de oxidación más comunes son el Cu(I) y Cu(II) y cero.

1.7.1 Cobre (II), d^9

El ión cobre(II) se ha caracterizado por sus propiedades magnéticas, fotoluminiscentes, características estructurales y relevancia biológica, ya que es un elemento esencial que forma parte de numerosas proteínas relacionadas fundamentalmente con la transferencia electrónica, con el transporte y activación de dióxígeno, algunos ejemplos son la citocromo oxidasa, la ceruplasmina y la superóxido dismutasa.

Los números de coordinación más comunes son 4, 5 y 6, pero las geometrías regulares son escasas. Una buena parte de los complejos de este ion presenta una coloración azul o verde debido a la existencia de una banda ancha y asimétrica, que se sitúa en la región entre 600 y 900 nm. Por ejemplo, $\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})}$, para el que se ha propuesto un número de coordinación de 5 y no de 6 como habitualmente se venía suponiendo [19] tiene un máximo de absorción en 800 nm aproximadamente con un coeficiente de absorción de $10 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$. Si no hay interacción metal-metal, los complejos son paramagnéticos como corresponde a la presencia de un electrón desapareado y los momentos magnéticos varían desde 1.9 hasta 2.2 MB. Los complejos que tienen una geometría que esta más próxima a la octaédrica tienen momentos en la zona mas baja del margen, mientras que los que adoptan estereoquímicas próximas a la tetraédrica los tiene en la zona más alta (si bien este dato por si solo no sirve como criterio para llevar a cabo una asignación estructural).

El número de coordinación cinco se ha observado en un gran número de compuestos de coordinación de Cu(II) . Si las fuerzas electrostáticas fueran las únicas participantes en el enlace de coordinación, los compuestos pentacoordinados siempre experimentarían desproporción dando lugar a especies tetra y hexacoordinadas. Sin embargo, el enlace covalente es importante en los compuestos de coordinación, lo que hace posible que los complejos pentacoordinados sean estables. Estos compuestos pueden describirse como: bipiramides trigonales “regulares” o “distorsionadas” (BPT) y pirámides de base cuadrada “regulares” o “distorsionadas” o como estructuras muy “distorsionadas”, es decir intermedias entre bipiramide trigonal perfecta y la pirámide cuadrada perfecta.

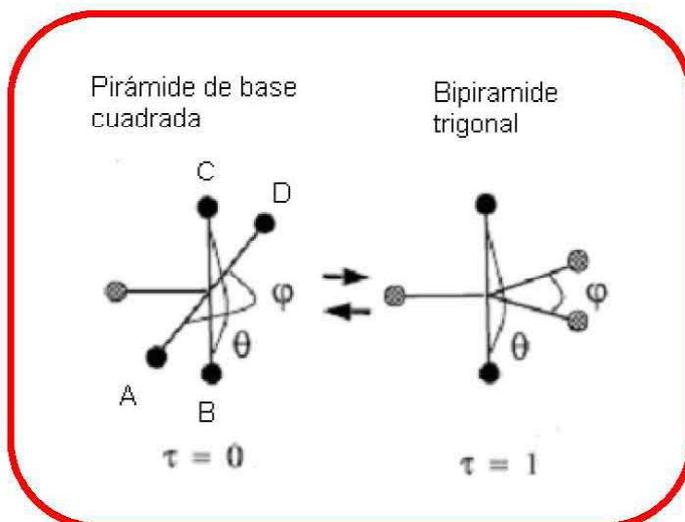


Figura 1.21 Interconversión entre las geometrías del Cu(II) con número de coordinación de 5

La geometría de los compuestos pentacoordinados se puede analizar de manera cuantitativa a través del parámetro geométrico τ , también llamado índice del grado de trigonalidad. Siguiendo el modelo de la Figura 1.21, podemos saber el grado de distorsión de la geometría utilizando la relación $\tau = (\theta - \phi) / 60$. Para una geometría de pirámide de base cuadrada ideal los ángulos son $\theta = \phi = 180^\circ$ y tiene un índice de $\tau = 0$. Para una geometría de BPT los ángulos son $\theta = 180^\circ$, $\phi = 120^\circ$ y $\tau = 1$. [21] En la mayoría de los sistemas reales el metal está desplazado fuera del plano basal ABCD de la pirámide de base cuadrada hacia el ligante de la posición apical, de esta manera la geometría C_{4v} generalmente tiene $\theta = \phi \leq 180^\circ$. [21]

Las diferencias entre las dos geometrías con frecuencia son pequeñas y al mismo tiempo las barreras de energía que tienden a evitar la interconversión son bajas. [22]

1.7.2 Distorsiones de la geometría debido al efecto Jahn-Teller

El Cu(II) forma numerosos complejos con geometrías distorsionadas. Algunas de estas distorsiones son causadas por razones estéricas tales como el volumen de los ligantes, su carácter dentado etc. Pero muchas dependen de **efectos electrónicos**.

La distorsión más significativa debido a efectos electrónicos es la llamada distorsión o efecto Jahn-Teller.

El desplazamiento de los átomos respecto a su condición de equilibrio se puede representar mediante una coordenada de desplazamiento Q_i (modo normal de vibración).

El teorema de Jahn-Teller afirma que: **una molécula no lineal con estado electrónico fundamental degenerado, se estabiliza mediante una distorsión, siguiendo un modo normal de vibración Q_i . Lo que ocasiona que elimine la degeneración y disminuya su simetría.** [6, 20]

La Figura 1.22 muestra las curvas de energía potencial para un sistema electrónico doblemente degenerado tomando en cuenta los modos normales de vibración de la molécula. Las dos posibles curvas se cruzan en un punto de degeneración. Fuera de este

punto, las dos curvas se desdoblan y la degeneración se elimina. Para cierto desplazamiento Q_0 (positivo o negativo) las curvas de energía potencial presentan un mínimo donde el sistema se ha estabilizado. Es por eso que el efecto Jahn-Teller se considera de naturaleza dinámica.

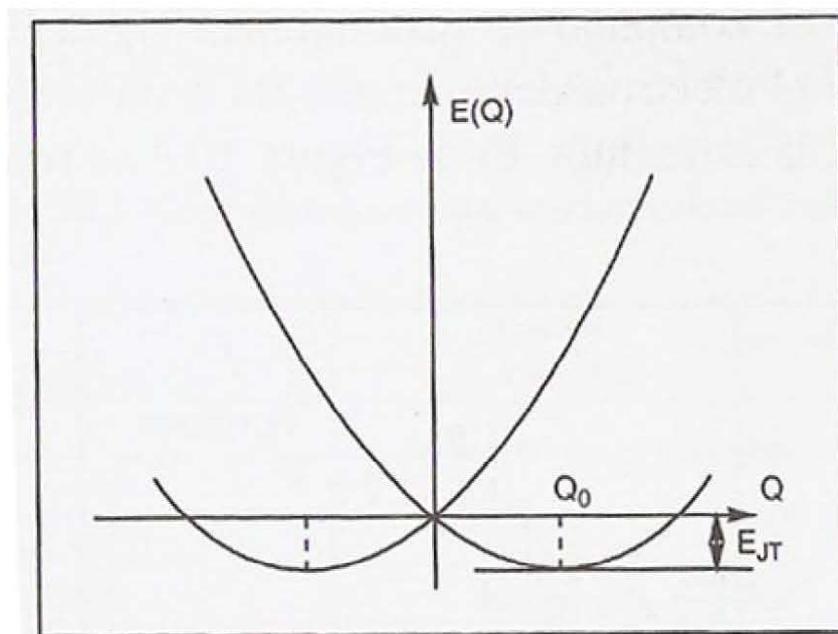


Figura 1.22 Curvas de energía potencial en función de una coordenada vibracional

1.7.2.1 Distorsiones en una geometría octaédrica

Para los complejos d^9 octaédricos, su configuración es $(t_{2g})^6(e_g)^3$. El término energético correspondiente es el 2E_g . Por simetría se conoce que: en un grupo puntual de simetría no-lineal, el producto directo de una especie degenerada por si misma contiene siempre especies de simetría diferentes de la totalmente simétrica. Siguiendo esta aseveración el producto directo de $E_g \times E_g$ da especies de simetría diferentes las cuales son $A_{1g} + A_{2g} + E_g$ para una geometría octaédrica (este producto directo puede obtenerse de tablas y varía según la geometría). [6] En la Figura 1.23 se representa esquemáticamente el modo de vibración E_g , en el cual se produce la distorsión.

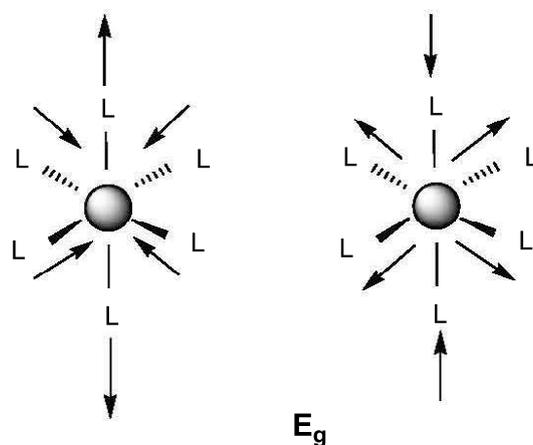


Figura 1.23 Distorsión tipo E_g en un complejo octaédrico.

Este modo de vibración supone que el complejo se distorsionará siguiendo una elongación o compresión, con lo que el electrón desapareado irá a un orbital de menor energía estabilizando la estructura. La Figura 1.24 se representa este fenómeno

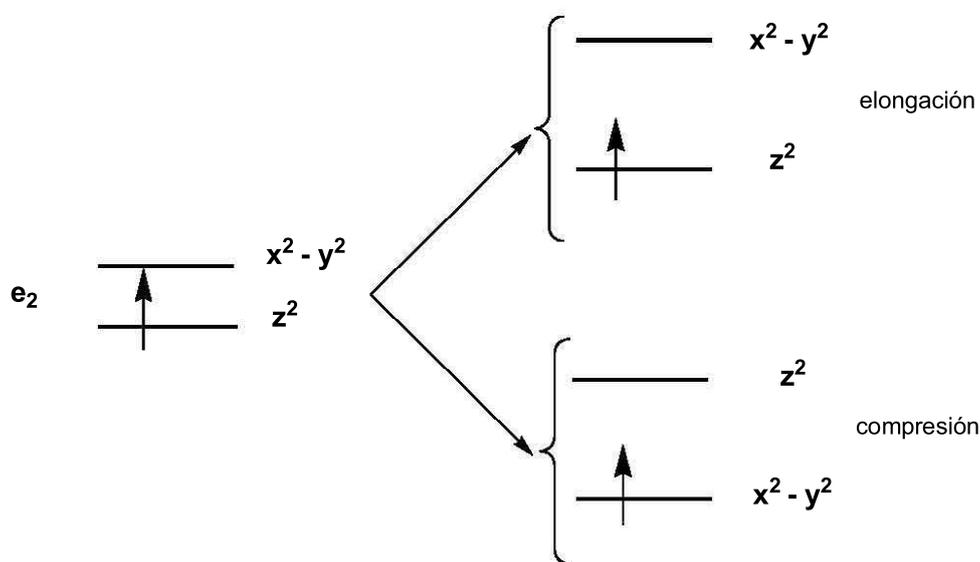


Figura 1.24 Colocación del electrón desapareado según la distorsión

El efecto Jahn-Teller más marcado es para los derivados de las configuraciones e_g^1 y e_g^3 . Destacando los complejos Cu(II) (d^9, e_g^3), Mn(III) (d^4, e_g^1) alto spin y Cr(II) (d^4, e_g^1) alto spin.

Hasta ahora no es posible predecir la magnitud de la distorsión pero se conoce que la mayoría de los complejos experimenta una elongación, especialmente en el caso del ion Cu(II). [17c]

1.7.2 El Cu(II) un Reto en la Ingeniería de Cristales

La muy variada química de coordinación que presenta el Cu(II), debido a su versatilidad geométrica, hace difícil incorporar este ion dentro de ensamblajes moleculares y predecir las topologías de las estructuras supramoleculares. [23] Un ejemplo de la versatilidad geométrica de este ion está representado en la Figura 1.26, donde los complejos de Cu(II) presentan cuatro diferentes geometrías de coordinación aun y cuando se hallan utilizados los mismos ligandos (carboxilatos e isonicotinamidas), Geometrías que van desde pirámide de base cuadrada para los compuestos a y d; octaédrica para b, cuadrado en c, y bipirámide trigonal para e, todas ellas con diferentes grados de distorsión.

Cada uno de los complejos fue sintetizado en condiciones de reacción diferentes como por ejemplo el disolvente, lo que ocasiona que en algunos casos las moléculas de disolvente se coordinaran al metal. Sin embargo a pesar de las diferentes geometrías de coordinación los complejos fueron utilizados como bloques constructores para construir cadenas unidimensionales a través de enlaces de hidrógeno.

Lo que muestra que a pesar de la diversidad geométrica que se pueda presentar en el Cu(II), se puede utilizar para diseñar y predecir arreglos supramoleculares.

1.8 Polímeros de coordinación de Cu(II) reportados en la CSDB

Recientemente se han reportado polímeros de coordinación de Cu(II), los cuales están contruidos con diaminas como ligantes bloqueadores y dianiones como conectores. En la Tabla 1.2 se muestra el resultado de la búsqueda en la CSDB de los polímeros reportados con el bloque constructor $[\text{Cu}(\text{N},\text{N})]^{2+}$ y dianiones de ácidos dicarboxílicos aromáticos [25a-g]. La Figura 1.25 muestra el único ejemplo de un polímero formado por $[\text{Cu}(\text{tmen})]^{2+}$ y un ácido bencendicarboxílico. [25a]

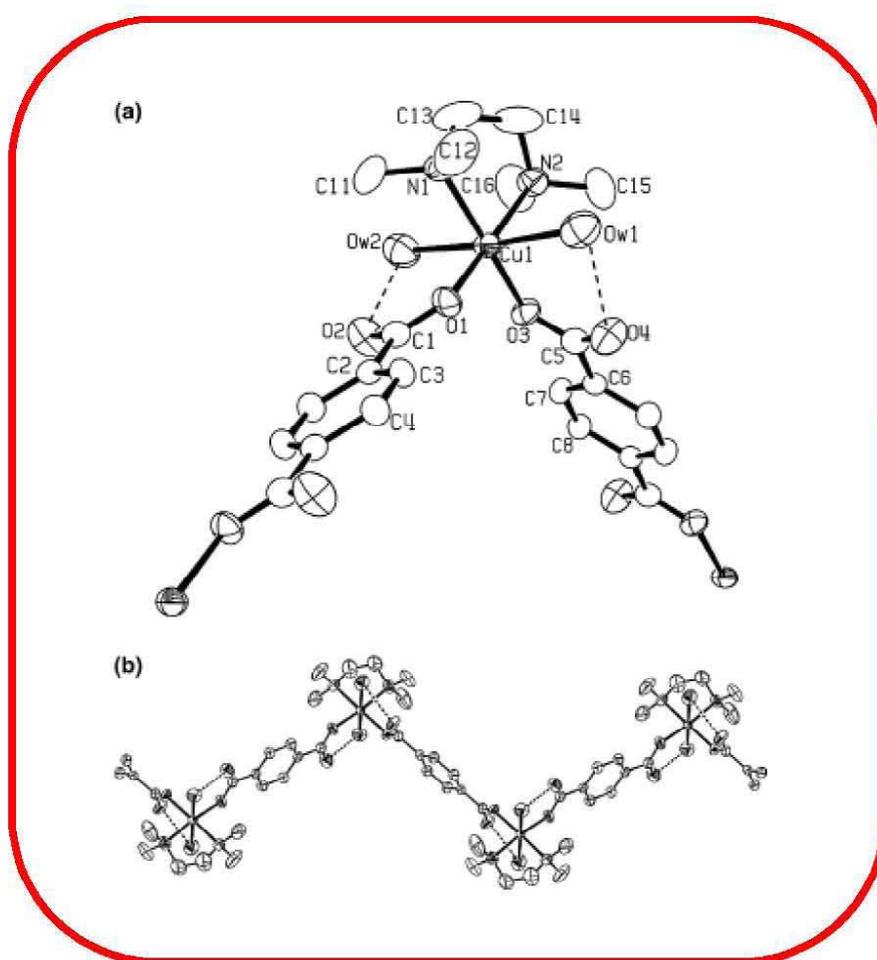


Figura 1.25 ORTEP del polímero reportado Cu(tmen)(tereftalato) (elipsoides térmicas 30%)

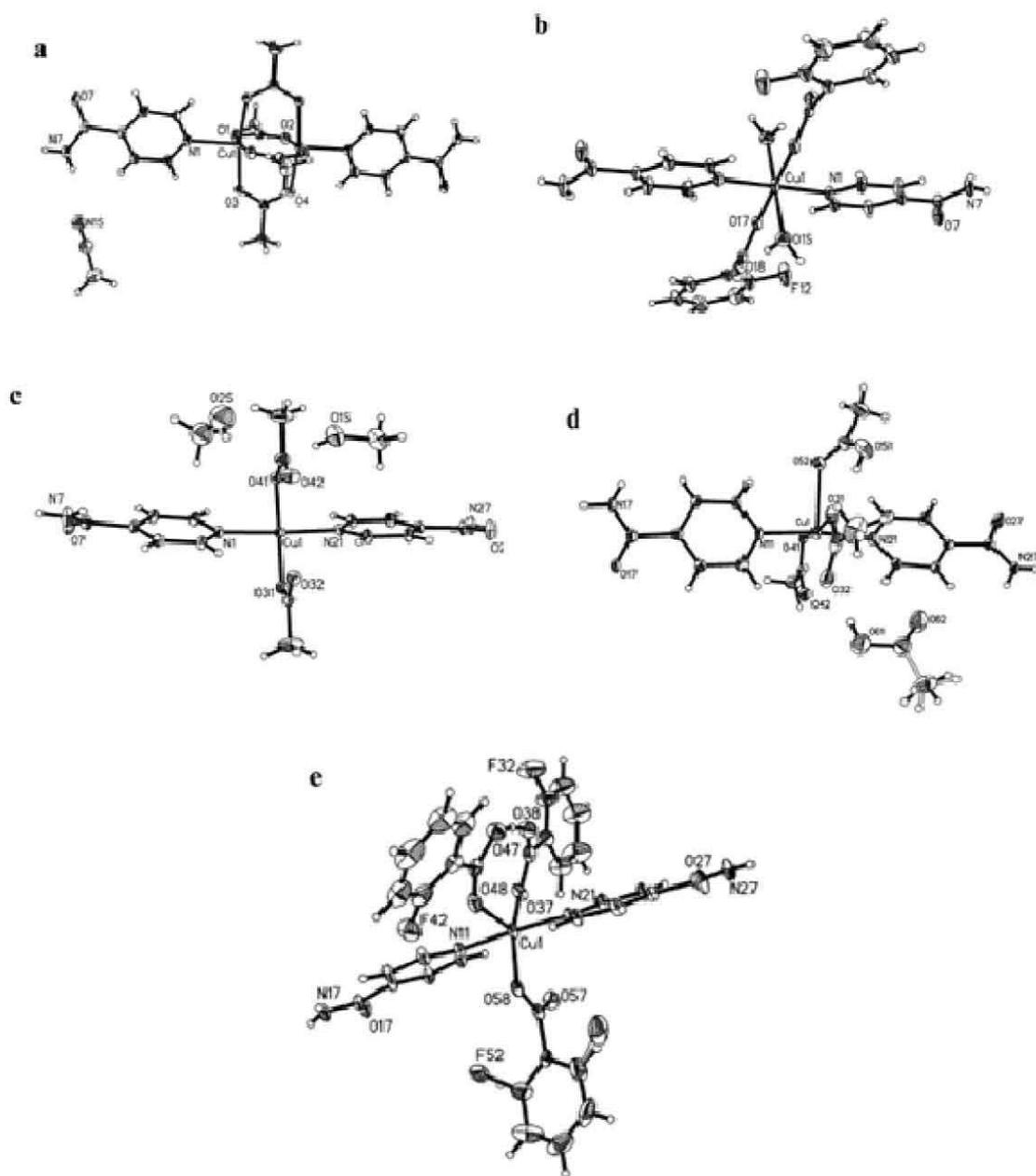


Figura 1.26 Versatilidad de la Química de Coordinación del Cu(II)

Tabla 1.2 Ligantes bloqueadores y conectores utilizados para construcción de polímeros de coordinación de Cu(II). [25]

Ligante Bloqueador	Ligante Puente		

PROYECTO

2.1 Problema

Un desafío en la ingeniería de cristales es crear bloques de complejos metálicos que sean confiables para producir arquitecturas supramoleculares predecibles. Es bien conocido que al incorporar iones metálicos a una red cristalina se pueden introducir propiedades físicas y químicas que son poco comunes en sólidos orgánicos como: propiedades estructurales, térmicas, magnéticas, eléctricas o actividad catalítica, etc. [11] Además, los iones metálicos presentan geometrías de coordinación que van más allá de las que se pueden lograr con moléculas orgánicas. Esto es particularmente cierto con el cobre(II), debido a que esta influenciado por el efecto Jahn-Teller, lo que hace que presente una rica y muy variada química de coordinación. [23] Ocasionando que el problema de introducir Cu(II) a redes cristalinas previamente diseñadas sea mucho mas complicado, comparado con otros iones metálicos que presentan geometrías de coordinación reproducibles. Es por eso que es un reto en ingeniería de cristales. La meta de este proyecto es introducir este ion en arreglos supramoleculares en forma de un complejo, el cual nos permitirá tener cierto control sobre la geometría de coordinación y de esta forma tener un bloque constructor que pueda ser utilizado junto con ligantes conectores orgánicos para diseñar y predecir cadenas 1D y macrociclos.

Cabe mencionar que en años recientes los polímeros de coordinación han despertado interés tanto por sus propiedades estructurales [26] como por su posible aplicación como materiales funcionalizados. [27,28] Y es que el acomodar moléculas de forma ordenada para generar redes de diferente dimensionalidad se ha vuelto un reto para la química, tal como lo describió John Madox's [3]

“Uno de los escándalos que persisten en la ciencia es que en general todavía sea imposible predecir la estructura cristalina, incluso para las moléculas mas simples partiendo de su composición química”

Y si solo el diseñar y predecir el acomodo de las moléculas en un cristal es un logro para la química, el hecho de saber que las propiedades macroscópicas de la materia dependen en gran manera de este acomodo, lo hace aún mas interesante, ya que el conocer la relación estructura-propiedad, permitiría controlar las propiedades de la materia a través del control del acomodo de las moléculas en el material. Lo que dará lugar a un fascinante avance en la química de los materiales.

2.2 Objetivo general

Contribuir al conocimiento de la química supramolecular del Cu(II), particularmente en la búsqueda de bloques constructores que permitan el diseño y la síntesis de estructuras supramoleculares.

2.3 Objetivos particulares

1. Construir estructuras supramoleculares unidimensionales de Cu(II) utilizando como bloque constructor $[\text{Cu}(\text{tmen})]^{2+}$ y dicarboxilatos derivados del ácido ftálico e isoftálico.
2. Determinar si los bloques constructores empleados son confiables y permiten diseñar arquitecturas supramoleculares con estructura predecible.
3. Estudiar el efecto del pH en la síntesis de los sistemas supramoleculares.

2.4 Estrategia

Una de las primeras preguntas que surgen en nuestro proyecto es ¿Cómo construir polímeros de coordinación y macrociclos dinucleares de Cu(II)?

Para responderla, se decidió utilizar la estrategia del enlace direccional o también llamada “biblioteca molecular” por Stang. [11]. En esta estrategia se emplean tres componentes:

1. Un **centro metálico** de transición.
2. Un **ligante bloqueador** que deje disponible únicamente ciertos sitios de coordinación del centro metálico.
3. Un **ligante conector** capaz de unir los bloques constructores, con el ángulo adecuado para formar la estructura que se busca.

Para sintetizar las supramoléculas propuestas, se requiere que cada uno de los componentes del modelo de enlace direccional, presente ciertas características. A continuación se presenta las características de cada uno y en la Figura 2.1 los componentes del modelo.

2.4.1 Centro Metálico

El ion Cu(II) resulta especialmente interesante dadas sus propiedades magnéticas, [27] foto luminiscentes, [28] características estructurales [26] y relevancia biológica. [29] Por otra

parte la riqueza estructural del Cu(II) representa una oportunidad de poder tener diferentes arreglos supramoleculares.

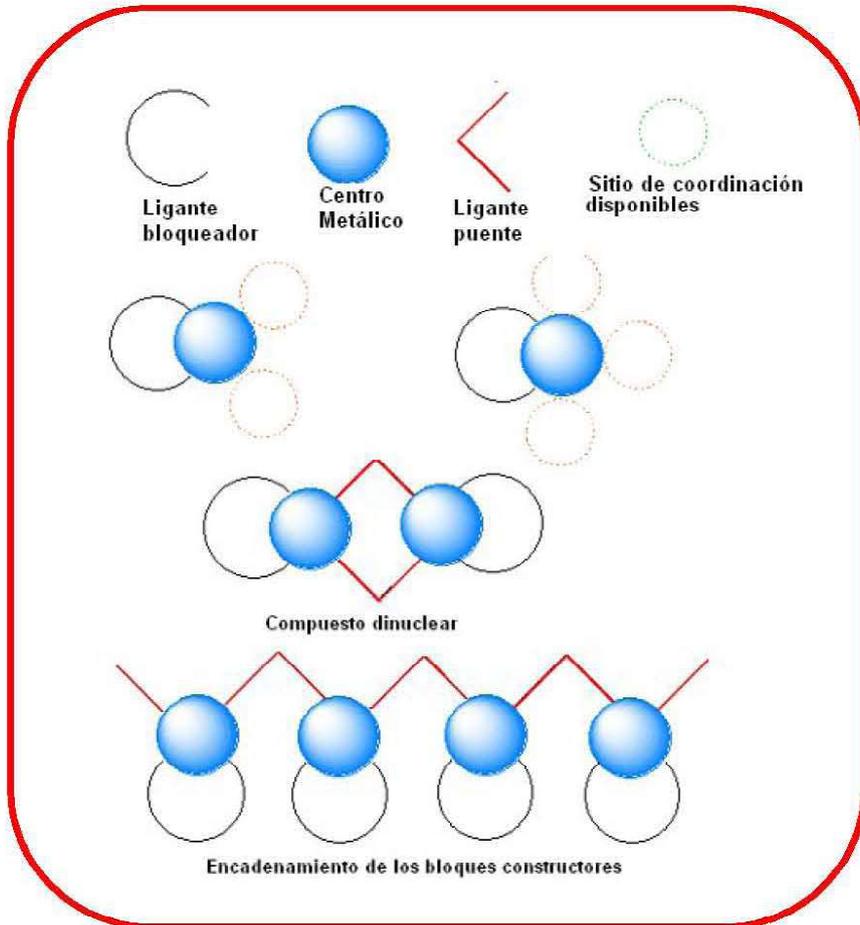


Figura 2.1 Construcción de estructuras por la estrategia del Enlace Direccional, el centro metálico tiene un efecto direccional. Los metales son introducidos junto con un ligante bloqueador o director

2.4.2 Ligante Bloqueador

Debe tener las siguientes características:

1. Que pueda bloquear dos centros de coordinación del centro metálico dejando dos o tres posiciones vacantes con un ángulo entre ellas de aproximadamente 90° .
2. Que sea inerte es decir, no presente reacciones de sustitución, oxidación, descomposición, eliminación, adición, ácido-base etc.
3. Que sea capaz de formar un bloque constructor termodinámicamente estable.

La amina seleccionada fue una amina bidentada, la cual ocupa dos sitios de coordinación y deja dos o tres sitios libres que inicialmente estarán ocupados por moléculas de agua, que al ser ligandos lábiles serán sustituidas posteriormente por el ligante puente (ver Figura 2.2). Se ha observado que cuando se emplean aminas bidentadas los números de coordinación favorecidos para el Cu(II) son cuatro y cinco. Por lo tanto estos son los números de coordinación que se esperan para el bloque constructor $[\text{Cu}(\text{tmen})]^{2+}$ con dos sitios ocupados por los átomos de nitrógeno del ligante bloqueador, y dos o tres por los átomos de oxígeno del conector puente o posiblemente una molécula de agua coordinada. Además el uso de esta amina da una mayor estabilidad del complejo por el efecto quelato.

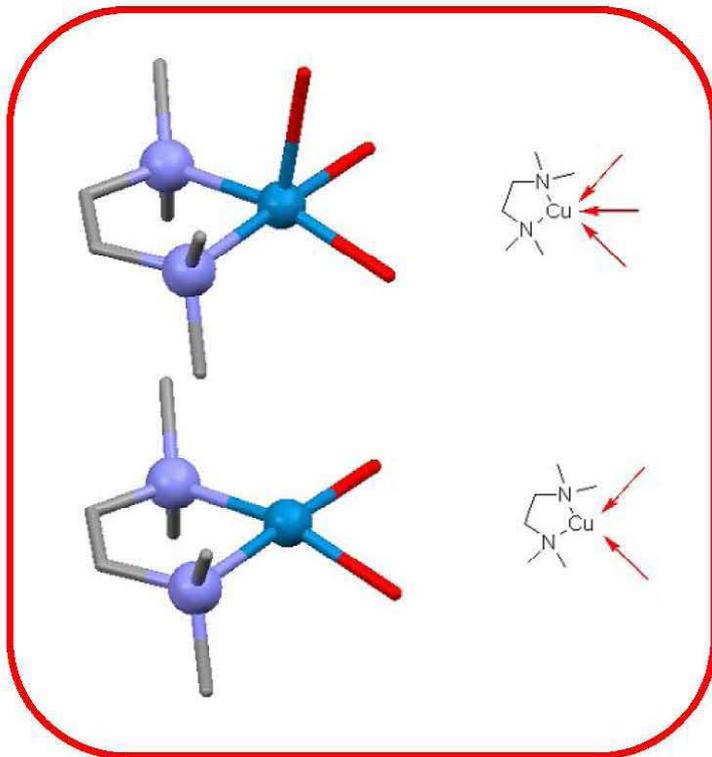


Figura 2.2 Bloques constructores $[\text{Cu}(\text{tmen})]^{2+}$ que se utilizara para sintetizar los compuestos propuestos. La figura muestra las dos posibles geometrías de coordinación.

2.4.3 Ligante Conector

Parte del éxito de esta estrategia consiste en emplear un ligante conector apropiado, capaz de enlazar a los centros metálicos a través de la formación de enlaces de coordinación. Este ligante se usará como un segundo bloque constructor y debe tener las siguientes cualidades:

1. Ser capaz de construir cadenas inorgánicas. [33]
2. Tener al menos dos grupos carboxilos, que se puedan coordinar a los bloques $[\text{Cu}(\text{tmen})]^{+2}$ y unirlos.
3. Ser dianiónicos para neutralizar la carga del ion metálico. Los ácidos bencendicarboxílicos cumplen con esta característica ya que no requieren de la presencia de aniones para balancear la carga del Cu (II); por lo tanto, tampoco se genera competencia entre ellos por la esfera de coordinación del ión metálico. [34]

Di- y policarboxilatos son buenos candidatos como ligantes puente para la construcción de sistemas extendidos. Reportes anteriores han mostrado que los ácidos dicarboxílicos se pueden coordinar a los centros metálicos de forma bis(bidentada), syn-anti bis(monodentada) o tetrakis(monodentada). El uso de varios ácidos dicarboxílicos para formar puentes entre iones metálicos principalmente paramagnéticos ha sido extensamente estudiado con tereftalato, malonato, oxalato y maleato. Los sistemas con ftalato e isoftalato han sido menos estudiados. Nuestra atención se enfoca en el uso de derivados del ftalato e isoftalato, los cuales se muestran en la Figura 2.3.

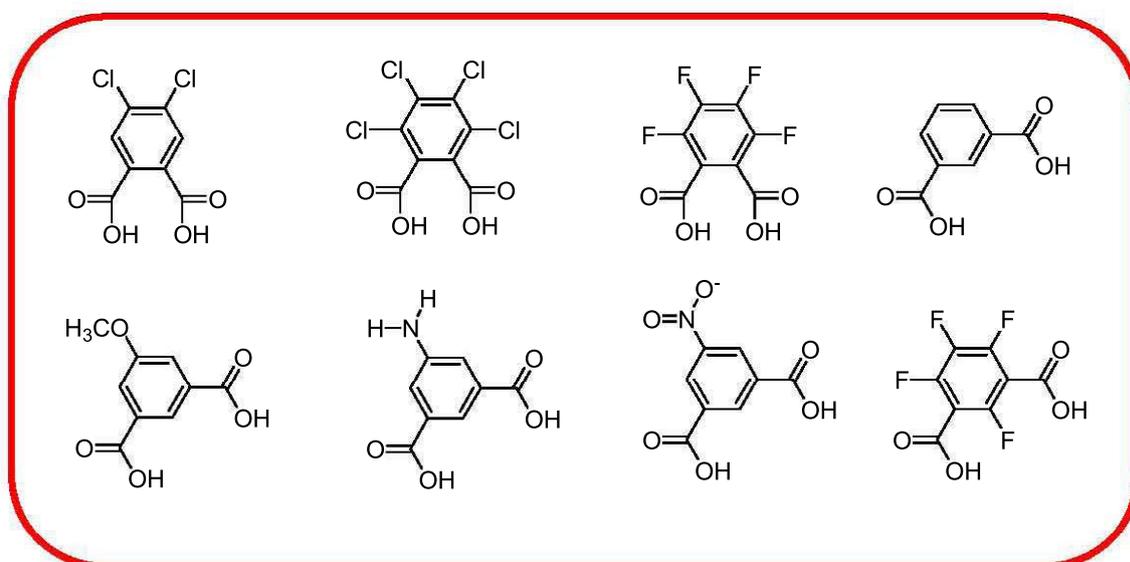


Figura 2.3 Ácidos bencendicarboxílicos que se usarán como segundos bloques constructores o ligantes conectores para construir las estructuras supramoleculares

3 PARTE EXPERIMENTAL

En este capítulo se describen los detalles experimentales de la síntesis de los compuestos y de las técnicas utilizadas para las mediciones físicas.

3.1 Materiales y Reactivos

Los reactivos que se mencionan a continuación se compraron a Aldrich Chemical Co. Inc. y se utilizaron sin purificación previa: N,N,N',N'-tetrametiletilendiamina (99%), dimetilformamida (98%), ácido 4,5-dicloroftálico (99%), ácido isoftálico (99%), ácido 5-aminoisoftálico (94%), ácido 5-nitroisoftálico (99%), ácido 5-metoxisoftálico (96%), ácido tetrafluoroftálico (98%); ácido tetrafluoroisoftálico (96%); anhídrido tetracloroftálico (96%); perclorato de cobre hexahidratado (98%) e hidróxido de potasio, piperidina (98%). Los disolventes metanol, etanol y agua fueron previamente destilados.

3.2 Mediciones Físicas

Los espectros de infrarrojo (IR) se realizaron en un espectrofotómetro Nicolet Avarat FT-IR de doble haz, empleando la técnica de pastilla de KBr. Se usará las siguientes abreviaturas para las intensidades relativas de las bandas reportadas: f, fuerte; m, medio; d, débil.

Los puntos de fusión se obtuvieron en un analizador Melt-Temp II, provisto con un termómetro digital.

El análisis elemental de carbono, hidrógeno y nitrógeno fue llevado a cabo por Galbraith Laboratories (Knoxville, Tennessee), a través del método de combustión.

El análisis termogravimétrico (TG) se llevo acabo con un microanalizador TA Instruments modelo TGA 51, bajo flujo de nitrógeno (40 ml min^{-1}) con una rampa de $10 \text{ }^\circ\text{C/min}$. El error experimental del equipo es de 0.4%.

La difracción de Rayos-X se realizo de acuerdo a la siguiente técnica.

Los cristales se montan con una orientación aleatoria en una fibra de vidrio. Los datos del cristal se colectan e integran con un difractómetro de monocristal Bruker SMART AXS con detector de área y un monocromador de grafito $\text{MoK}\alpha$ ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) a temperatura ambiente. Las estructuras fueron resueltas por métodos directos y refinadas usando SHELXL – 97. [35] Los átomos diferentes al hidrógeno se encontraron por refinamiento sucesivo de matrices completas de mínimos cuadrados en F^2 y se refinaron utilizando parámetros térmicos anisotrópicos. Las posiciones de los átomos de hidrógeno fueron localizadas de los mapas diferenciales de Fourier, y se refinaron mediante un modelo rígido con parámetros térmicos fijos ($U = 1.2 U_{ij}$ (eq) para el átomo al cual esta enlazado).

3.3 Programas de cómputo

Las estructuras se analizaron utilizando el programa PLATON y los diagramas se elaboraron con los programas MERCURY 1.4.1, y PLATON [36].

El análisis estadístico de la interacción de enlace de hidrógeno que se presenta en el capítulo de la discusión de resultados se llevo acabo en la CSDB con actualización del 2005, las estructuras tuvieron las siguientes restricciones: $R = 0.05$, no estructuras distorsionadas, no polvos cristalinos, los hidrógenos se normalizaron a distancia de neutrones y el ángulo de enlace se midió con la corrección de cono.

3.4 Síntesis

3.4.1 Cu(tmen)(DCI-ft)(H₂O).(H₂O), Compuesto 1

Se disolvió Cu(ClO₄)₂.6H₂O (1 mmol, 0.371g) en agua (10ml) y se añadió una solución metanólica (10 ml) de N,N,N',N'-tetrametiletilendiamina (1mmol, 0.116g). Por separado se formó una segunda solución disolviendo ácido 4,5-dicloroftálico (1mmol, 0.235g) en agua (10 ml), a esta se le agregó hidróxido de potasio (1 mmol, 0.056g). Se mezclaron las dos soluciones anteriores con agitación continua. Después de 2 semanas, por evaporación lenta a temperatura ambiente ~ 25 °C, se obtuvo como producto cristales de color azul brillante con forma de prisma rectangular con un rendimiento del 95% en base al cobre.

IR ν_{\max} 3440(m, ancha), 3376.01(m), 3016(m), 2989(m), 2921(m), 2850(d), 1604(f), 571(f), 1467(f), 1382.21(f), 1324(m), 1278(d), 1229(d), 1106(m), 1020(d), 951(d), 925(d), 805(d), 712(d), 619(m), 581(d), 498(d).

P.F. 209 °C.

Fórmula mínima C₂₈H₄₀Cl₄Cu₂N₄O₁₀, H₂O

Formula condensada

P.M. 879.56

Análisis elemental (%)

Calculado C, 38.2; H, 4.8; N, 6.4; O, 20.0; Cl, 16.1, Cu, 14.5

Encontrado C, 37.7; H, 4.98; N, 6.26

3.4.2 Cu(tmen)(DCI-ft), Compuesto 2

Se disolvió un compuesto hexanuclear de Cu(II) (0.021g), el cual fue obtenido previamente en nuestro laboratorio por la metodología que se describe en la referencia [37], en MeOH (10 ml), a esta solución se agregó otra de 4,5-dicloroftalato de piperidinio (0.003g) también disuelto en MeOH (10ml). Se mezclaron lentamente con agitación. Después de 10 días, con evaporación lenta a temperatura ambiente ~ 25 °C se obtuvo como producto cristales de forma cuadrada de color azul brillante con un rendimiento del 55% en base al cobre.

IR ν_{\max} 3474(m), 3375(m), 3271(d), 2989(d), 2942(d), 2470(d), 1602(f), 1443(f), 1384(f), 1354(m), 1051(d), 1033(d), 691(m), 628(d), 557(d)

P.F > 300 °C

Formula mínima $C_{19}H_{30}Cl_3CuN_3O_8$

Formula condensada $C_{14}H_{18}Cl_2CuN_2O_4$, $C_5H_{12}N$, ClO_4

P.M. 598.36

Análisis elemental (%)

Calculado C, 38.1; H, 5.1; N, 7.0; O, 21.4; Cl, 17.8; Cu, 10.6

Encontrado C, 37.79; H, 5.25; N, 6.91

3.4.3 Cu(tmen)(ift)(H₂O), Compuesto 3

Se disolvió $Cu(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$ (1 mmol, 0.371 g) en agua (10 ml) y se le añadió una solución metanólica (10 ml) de N,N,N',N'-tetrametiletilendiamina (1 mmol, 0.116 g). Por separado se disolvió isoftalato de piperidinio a una mezcla (10 ml) de agua-metanol (1:1). Las dos soluciones se mezclaron con agitación continua a ~ 40 °C, el precipitado de color azul claro que se formó se eliminó por filtración. Después de 1 semana, por evaporación lenta a temperatura ambiente ~ 25 °C, se obtuvo como producto cristales de color azul claro brillante con forma de prisma rectangular con un rendimiento del 87% en base al cobre.

IR ν_{\max} 3388 (m, ancha), 3014(d), 2304(d), 1607(f), 1558(f), 1369(f), 1280(d), 1150(d), 1080(d), 1019(m), 953(m), 807(d), 759(m), 712(m), 655(m), 529(d), 434(m).

P.F > 400 °C.

Formula mínima $C_{14}H_{22}CuN_2O_5$

Formula condensada $C_{14}H_{22}CuN_2O_5$

P.M. 361.89

Análisis elemental (%)

Calculado C, 46.5; H, 6.1; N, 7.7; O, 22.1; Cu, 17.6

Encontrado C, 46.32; H, 6.14; N, 7.70

3.4.4 [Cu₂(ift)(μ-OH)(tmen)₂(H₂O)₂] ClO₄ , Compuesto 4

Se disolvió Cu(ClO₄)₂.6H₂O (1.0 mmol, 0.371g) en agua (10 ml), y se le añadió una solución metanólica (10 ml) de N,N,N',N'-tetrametiletilendiamina (1.0 mmol, 0.116g) e hidróxido de potasio (0.5 mmol, 0.028g). Por separado se hizo una segunda solución de ácido isoftálico (0.5mmol, 0.083g) en agua (10 ml), a la cual se le adiciono hidróxido de potasio (1.0 mmol, 0.056g). Las dos soluciones anteriores se mezclaron con agitación continua a ~ 40 °C, el precipitado de color azul claro que se formo, se elimino por filtración. A la solución azul resultante se le agrego metanol (25 ml). Después de 10 días, por evaporación lenta a temperatura ambiente ~ 25 °C, se obtuvo como producto cristales cúbicos de color azul pálido con un rendimiento del 73 % en base al cobre.

IR ν_{\max} 3582(f), 3388 (m, ancha), 3014(d), 2896(m), 2118(d), 2021(m), 1621(f),1576(f),1477(m), 1382(f), 1287(m), 1161(m), 1095(f), 1024(m), 956(d), 810(f), 753(m), 715(m), 627(f),421(m).

P.F. >350

Formula mínima C₂₀H₃₆ClCu₂N₄O₉

Formula condensada C₂₀H₃₆Cu₂N₄O₅, ClO₄

P.M. 639.08

Análisis elemental (%)

Calculado C, 37.6; H, 5.7; N, 8.8; O, 22.5; Cl, 5.5; Cu, 19.9

Encontrado C, 37.6; H, 5.61; N, 8.88.

3.4.5 Cu(tmen)(5-NO₂ift), Compuesto 5

Se disolvió Cu(ClO₄)₂.6H₂O (0.4 mmol, 0.148g) en agua (4 ml), y se le añadió una solución metanólica (4 ml) de N,N,N',N'-tetrametiletilendiamina (0.4mmol, 0.046g). Por separado se disolvió ácido 5-nitroisofáltico (0.4 mmol, 0.0844) en agua (10 ml), agregándole hidróxido de potasio (0.8mmol, 0.045g). Se mezclaron las dos soluciones anteriores con agitación continua (~ 40 °C), el precipitado azul claro que se formó se eliminó por filtración. La solución azul resultante se llevo a reflujo ~ 80 °C por 5 horas y se dejo

enfriar a temperatura ambiente. Después de 3 semanas por evaporación lenta a temperatura ambiente ($\sim 25\text{ }^{\circ}\text{C}$) se obtuvo como producto cristales de color azul brillante con forma de rombos con un rendimiento del 81% en base al cobre.

IR ν_{max} 3431 (m, ancha), 3103(d), 3082(m), 2996(d), 2899(m), 2854(d), 2809(m), 1616(f), 1586(m), 1532(f), 1460(f), 1431(m), 1346(f), 1288(m), 1193(m), 1077(m), 1019(m), 958(m), 921(d), 807(m), 786(m), 732(f), 547(d), 515(d).

P.F. $400\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Formula mínima $\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{CuN}_3\text{O}_6$

Formula condensada $\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{CuN}_3\text{O}_6$

P.M. 388.87

Análisis elemental (%)

Calculado C, 43.2; H, 4.9; N, 10.8; O, 24.7; Cu 16.3

Encontrado C, 43.38; H, 4.88; N, 10.71

3.4.6 $[\text{Cu}_2(5\text{-NO}_2\text{ift})(\mu\text{-OH})(\text{tmen})_2]\cdot\text{ClO}_4$, Compuesto 6

Se disolvió $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.4 mmol, 0.149g) en agua (10 ml), y se le añadió una solución metanólica (10 ml) de N,N,N',N'-tetrametiletildiamina (0.04 mmol, 0.047g) e hidróxido de potasio (0.6 mmol, 0.034g). Por separado se hizo una segunda solución de ácido 5-nitroisoftálico (0.2mmol, 0.043g) en agua (10 ml), se le agrego hidróxido de potasio (0.6 mmol, 0.034g). Las dos soluciones anteriores se mezclaron con agitación continua a $\sim 40\text{ }^{\circ}\text{C}$, el precipitado de color azul claro que se formo, se elimino por filtración. A la solución azul resultante se le agregó metanol (25 ml). Después de 2 semanas, por evaporación lenta a temperatura ambiente $\sim 25\text{ }^{\circ}\text{C}$, se obtuvo como producto cristales rectangulares de color azul turquesa con un rendimiento del 75 % en base al cobre.

IR ν_{max} 3585(m), 3483(m, ancha), 3097(d), 3077(d), 3010(d), 2984(m), 2900(m), 2847(d), 2802(d), 1631(f), 11592(m), 1576(m), 1462(d), 1367(f), 1352(f), 1285(d), 1247(d), 1090(f), 1049(m), 1001(m), 953(m), 926(d), 894(d), 808(m), 719(m), 623(m), 518(d).

P.F. $310\text{ }^{\circ}\text{C}$

Formula mínima $C_{20}H_{36}ClCu_2N_5O_{11}$

Formula condensada $C_{20}H_{36}Cu_2N_5O_7, ClO_4$

P.M. 685.09

Análisis elemental (%)

Calculado C, 35.1; H, 5.3; N, 10.2; O, 25.6 ; Cl, 5.2, Cu, 18.6

Encontrado C, 34.18; H, 5.31; N, 9.88

3.4.7 $[Cu_2(5-NH_2ift)(\mu-OH)(tmen)_2].ClO_4$, Compuesto 7

Se disolvió $Cu(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$ (0.4 mmol, 0.148g) en agua (4 ml), y se le añadió una solución metanólica (4 ml) de N,N,N',N'-tetrametiletildiamina (0.4 mmol, 0.047g) e hidróxido de potasio (0.2 mmol, 0.011g). Por separado se hizo una segunda solución de ácido 5-aminoisoftálico (0.2mmol, 0.037g) en agua (10 ml), agregándole hidróxido de potasio (0.4 mmol, 0.022g). Las dos soluciones anteriores se mezclaron con agitación continua a ~ 40 °C, el precipitado de color verde oscuro que se formó, se eliminó por filtración. Después de 3 semanas, por evaporación lenta a temperatura ambiente ~ 25 °C, se obtuvo como producto cristales cuadrados de color azul metálico con un rendimiento del 54 % en base al cobre.

IR ν_{max} 3591(m), 3437(m), 33353(m), 32352(d), 3068(d), 3012(d), 2982(m), 2899(m), 2803(m), 2016(d), 1614(f), 1586(f), 1552(m), 1467(f), 1420(m), 1381(f), 1326(m), 1287(m), 1092(f), 1022(m), 1001(m), 954(m), 829(d), 805(m), 777(m), 719(m), 623(m), 503(d), 477(d).

P.F 220 °C.

Formula mínima $C_{80}H_{152}Cl_4Cu_8N_{20}O_{36}$

Formula condensada $4(C_{20}H_{38}Cu_2N_5O_5), Cl_2O_8, Cl_2O_6, O_2$

Peso Molecular 2620.42

Análisis Elemental (%)

Calculado C, 36.7; H, 5.8; N, 10.07; O, 22.63; Cl, 5.4; Cu, 19.4.

Encontrado C, 36.11; H, 5.86, N, 10.06

3.4.8 [Cu₂(5-MeOift)(μ-OH)(tmen)₂].ClO₄, Compuesto 8

Se disolvió Cu(ClO₄)₂.6H₂O (0.5 mmol, 0.186g) en agua (10 ml), y se le añadió una solución metanólica (10 ml) de N,N,N',N'-tetrametiletildiamina (0.5 mmol, 0.06g) e hidróxido de potasio (0.5 mmol, 0.028g). Por separado se hizo una segunda solución de ácido 5-metoxisoftálico (0.5mmol, 0.083g) en agua (10 ml), a la que se le agregó hidróxido de potasio (1.0 mmol, 0.056g). Las dos soluciones anteriores se mezclaron con agitación continua a ~ 40 °C, y se adicióno hidróxido de potasio (0.2mmol, 0.011) el precipitado de color azul claro que se formó, se eliminó por filtración. A la solución azul resultante se le agregó metanol (25 ml). Después de una semana, por evaporación lenta a temperatura ambiente ~ 25 °C, se obtuvo como producto cristales cúbicos de color azul pálido con un rendimiento del 81 % en base al cobre.

IR ν_{\max} 3583(m), 3099(d), 3068(d), 2984(m), 2900(m), 2845(m), 2803(d), 2016(d), 1623(f), 1587(f), 1464(f), 11404(f), 1379(f), 1323(m), 1278(m), 1091(f), 1023(m), 955(m),888(d), 808(m), 778(m), 718(m), 623(m), 595(d).

P.F. 350 °C

Formula mínima C₂₁H₃₈ClCu₂N₄O₁₀

Formula condensada C₂₁H₃₈Cu₂N₄O₆, ClO₄

P.M 669.10

Análisis elemental (%)

Calculado C, 37.7; H, 5.7; N, 8.4; O, 23.9; Cl, 5.3; Cu, 19.0.

Encontrado C, 36.9; H, 5.31; N, 8.19

3.4.9 [Cu₂(tmen)₂(H₂O)₂(TF-ift)₂] [Cu(tmen)(TF-ift)]_n, Compuesto 9

Se disolvió Cu(ClO₄)₂.6H₂O (0.5 mmol, 0.19g) en agua (10ml) y se le añadió una solución metanólica (10 ml) de N,N,N',N'-tetrametiletildiamina (0.5mmol, 0.06g). Por separado se hizo una segunda solución disolviendo ácido tetrafluoroisoftálico (0.5 mmol, 0.12g) en agua (10 ml). Después de 3 días, por evaporación lenta a temperatura ambiente ~ 25 °C, se obtuvo como producto cristales de color azul oscuro con forma de prisma rectangular con un rendimiento del 93% en base al cobre.

IR ν_{\max} 3445(m, ancha), 33018(d), 2989(d), 2930(d), 2905(d), 2854(d), 2811(m), 1636(f), 1478(f), 1400(f), 1359(f), 1285(d), 1250(d), 1199(d), 1124(d), 1090(m), 1019(d), 957(m), 805(d), 769(d), 696(m), 613(d), 509(d).

P.F. 280 °C

Formula mínima $C_{28}H_{38}Cu_2F_8N_4O_{12}$

Formula condensada $C_{14}H_{16}CuF_4N_2O_4$, $C_{14}H_{18}CuF_4N_2O_5$, $2(H_2O)$, O

Peso molecular 901.72

Análisis Elemental (%)

Calculado C, 37.3; H, 4.2; N, 6.2; O, 21.3; F, 16.9; Cu, 14.1.

Encontrado C, 36.85, H 4.22, N, 6.19

3.4.10 Cu(tmen)(TF-ft)(H₂O)₂, Compuesto 10

Se disolvió $Cu(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$ (0.1 mmol, 0.037g) en agua (2 ml) y se le añadió una solución metanólica (2 ml) de N,N,N',N'-tetrametilendiamina (0.1mmol, 0.012g). Por separado se formó una segunda solución disolviendo ácido tetrafluoroftálico (0.1mmol, 0.024g) en agua (5 ml). Se mezclaron las dos soluciones anteriores con agitación continua. Después de 3 días, por evaporación lenta a temperatura ambiente ~ 25 °C, se obtuvo como producto cristales de color azul con forma de prisma rectangular con un rendimiento del 98% en base al cobre.

IR ν_{\max} 3406 (m, ancha), 3018 (d), 2986 (d), 2940 (d), 2812 (d), 1630 (f), 1584 (f), 1511 (m), 1466 (f), 1392 (f), 1377 (f), 1333 (m), 1260 (d), 1109 (d), 1065 (m), 1019 (d), 947 (m), 848 (d), 808 (m), 754 (m), 655 (d), 510 (d).

P.F 188 °C

Formula mínima $C_{14}H_{20}CuF_4N_2O_6$

Formula condensada $C_{14}H_{20}CuF_4N_2O_6$

Peso molecular 451.87

Análisis Elemental (%)

Calculado C,37.2; H,4.5; N,6.2; O, 21.2; F, 16.8; Cu, 14.1

Encontrado C, 37.13; H, 4.39; N, 6.19

3.4.11 [Cu(tmen)(TCI-ft)]₂, Compuesto 11

Se disolvió Cu(ClO₄)₂·6H₂O (0.4 mmol, 0.15g) en agua (4 ml) y se le añadió una solución metanólica (4 ml) de N,N,N',N'-tetrametiletilendiamina (0.4 mmol, 0.046g). Por separado se hizo una segunda solución de anhídrido tetracloroftálico (0.4mmol, 0.115g) en agua (15 ml), a la que se le agregó hidróxido de potasio (1.0 mmol, 0.056g). Se calentó a ~ 80 °C hasta obtener una solución transparente. Las dos soluciones anteriores se mezclaron con agitación continua a ~ 40 °C, el precipitado azul formado, se eliminó por filtración. Después de 2 semanas, por evaporación lenta a ~ 25 °C, se obtuvo como producto cristales de color azul brillante con un rendimiento del 85% en base al cobre.

IR ν_{\max} 3440(m, ancha), 2981 (m), 2898 (m), 2844 (m), 2800 (m), 2236 (d), 1613 (f), 1525 (d), 1464 (m), 1410 (f), 1383 (m), 1337 (f), 1282 (d), 1245 (d), 1124 (d), 1048 (d), 1019 (m), 952 (m), 903 (m), 872 (m), 806 (m), 749 (m), 672 (m), 651 (m), 609 (d), 550(d).

P.F. 205 °C

Formula mínima C₂₈H₃₆Cl₈Cu₂N₄O₁₀

Formula condensada C₂₈H₃₆C₁₈Cu₂N₄O₁₀

P.M. 999.31

Análisis elemental (%)

Calculado C, 33.7; H, 3.6; N, 5.6; O, 16.0; Cl, 28.4, Cu, 12.7

Encontrado C, 33.28; H, 3.56; N, 5.49

3.4.12. 4,5-Dicloroftalato de piperidinio

Se disolvió ácido 4,5-dicloroftálico (0.0124 mol; 2.9157 g) en 20 mL de DMF caliente, se le añadió piperidina (0.0248 mol; 2.108 g) recién destilada. La reacción se mantuvo en agitación hasta la formación del 4,5-dicloroftalato de piperidinio, se enfrió en un baño de hielo, hasta la formación de un precipitado blanco, el cual se seco al vacío. El isoftalato de piperidinio se preparó de manera similar.

3.5 Micrografías de Cristales

A continuación se presentan dos micrografías de los cristales obtenidos.

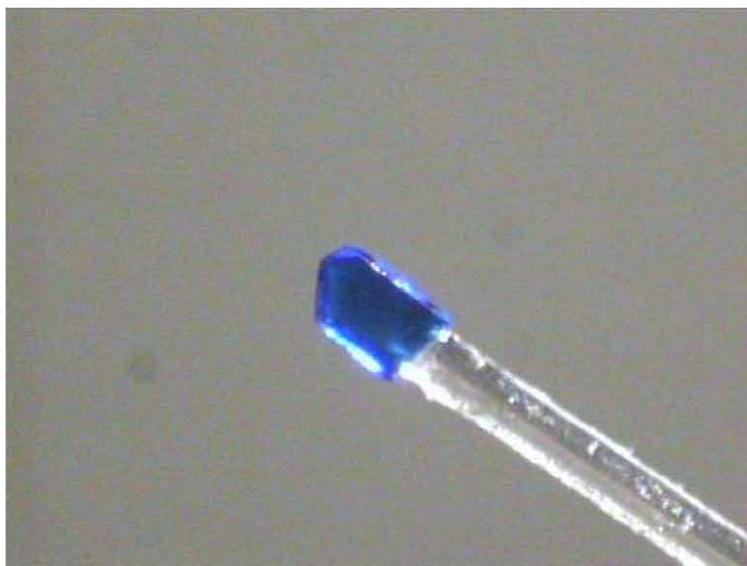


Figura 3.1 Micrografía del cristal del compuesto *I*

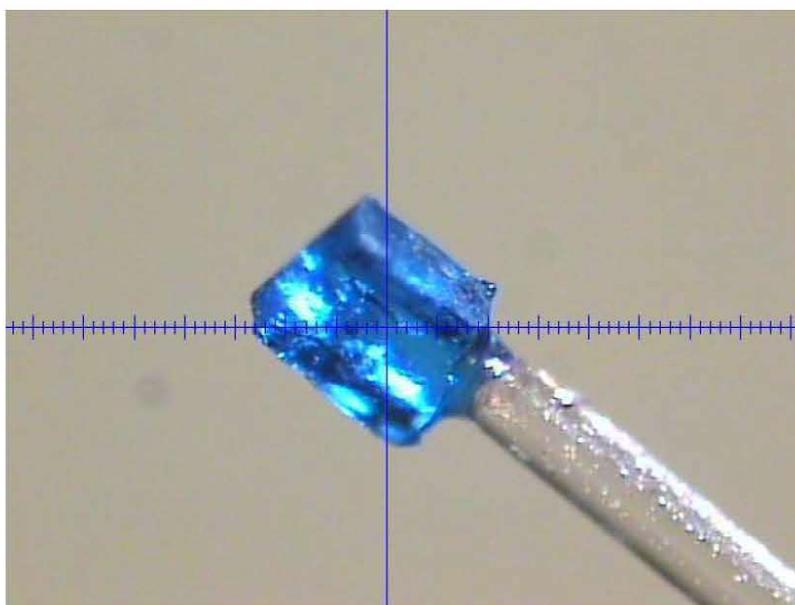


Figura 3.2 Micrografía del cristal del compuesto *II*

RESULTADOS

Los resultados se presentan en dos partes. En la primera se encuentra la descripción estructural a nivel molecular y supramolecular de las once estructuras cristalinas obtenidas. En la segunda parte se encuentran los resultados del análisis térmico.

4.1 Descripción Estructural

Todas las estructuras están formadas por el bloque constructor $[\text{Cu}(\text{tmen})]^{2+}$, y diferentes dianiones de ácidos bencendicarboxílicos. Las estructuras **1-2** son polímeros de coordinación unidimensionales ensamblados con DCI-ft como ligante conector. Los compuestos **3-9** se construyeron con derivados de isoftalatos. En el compuesto **9** se presentan dos estructuras en un solo cristal, lo que hace a este compuesto interesante debido a que rara vez se presenta esta característica. Los compuestos **10-11** son: una cadena unidimensional formada por enlaces de hidrógeno y un macrociclo dinuclear, donde se utilizaron, TF-ft y TCl-ft respectivamente.

4.1.1 Cu(tmen)(DCI-ft)(H₂O).(H₂O), 1

La determinación de la estructura **1** muestra la existencia de una cadena unidimensional construida por el bloque constructor [Cu(tmen)]²⁺ conectado por dianiones DCI-ft²⁻. La unidad asimétrica con la numeración de los átomos se muestra en la Figura 4.2. Las distancias y ángulos de enlace seleccionados para la geometría del Cu(II) se muestran en la Tabla 4.1. La geometría para el Cu(II) es una pirámide de base cuadrada con dos diferentes grados de distorsión. Para el Cu1 su distorsión es $\tau = 0.1343$ (Figura 4.1). Los sitios del plano de la base están ocupados por los nitrógenos de la amina tmen Cu1-N1 2.089(3); Cu1-N2 2.021(2) Å, un oxígeno de un carboxilato proveniente del DCI-ft Cu1-O1 1.992(2) Å y un oxígeno de una molécula de agua Cu1-O5 2.064(5) Å completa la base. Un átomo de oxígeno de un grupo carboxilato del DCI-ft reside en la posición apical con una longitud de enlace Cu1-O8 2.248(7) Å. El Cu1 está 0.344(5) Å por encima del plano de la base.

El Cu2 exhibe una mayor distorsión $\tau = 0.183$ (Figura 4.1) El plano de la base está formado por la amina bidentada tmen y dos átomos de oxígeno de dos diferentes carboxilatos DCI-ft. Las distancias de enlaces son Cu2-N3 2.058(3); Cu2-N4 2.038(2); Cu2-O3 1.943(5); Cu2-O6 1.945(3) Å. La posición apical está ocupada por el oxígeno de una molécula de agua, y su distancia de enlace es la mayor Cu2-O1) 2.4106 Å.

El polímero de coordinación posee una propiedad estructural poco vista en estas estructuras y es que presenta dos diferentes distancias alternadas entre los iones metálicos Cu1...Cu2 de 7.067(2) y 7.285(2) Å. La Figura 4.3 muestra la cadena unidimensional del polímero

El empaquetamiento cristalino muestra enlaces de hidrógeno del tipo O – H ... O (entre las moléculas de agua coordinadas y oxígenos de los carboxilatos) y C – H ... O (de los metilos de tmen y oxígeno de carboxilatos). Además las cadenas se encuentran unidas por interacciones de van der Waals y corren en forma opuesta como se muestra en la Figura 4.4. Por cada dos bloques constructores existe una molécula de agua de cristalización (O11) que también forma enlaces de hidrógeno, por ejemplo: O5 – H5B ... O11; con distancias de 0.9, 1.97, 2.86 Å para: de donador al hidrógeno, de hidrógeno al aceptor y de donador al aceptor respectivamente y un ángulo de 175°. (Ver Tabla 4.2)

Tabla 4.1 Compuesto 1

Distancia (Å)			Ángulos (°)			
Cu1	-O1	1.992 (5)	O1	-Cu1	-O5	89.12 (2)
Cu1	-O2	2.555 (3)	O1	-Cu1	-O8	93.48 (3)
Cu1	-O5	2.064 (8)	O1	-Cu1	-N1	94.36 (3)
Cu1	-O8	2.248 (7)	O1	-Cu1	-N2	165.05 (2)
Cu1	-N1	2.089 (4)	O5	-Cu1	-O8	86.72 (5)
Cu1	-N2	2.021 (3)	O5	-Cu1	-N1	173.11 (4)
			O5	-Cu1	-N2	89.92 (5)
Cu2	-O3	1.940 (5)	N3	-Cu2	-N4	85.70 (4)
Cu2	-O10	2.410 (6)	O6_b	-Cu2	-O10	95.30 (4)
Cu2	-N3	2.058 (9)	O6_b	-Cu2	-N3	91.53 (2)
Cu2	-N4	2.038 (2)	O6_b	-Cu2	-N4	170.66 (3)
Cu2	-O6_b	1.945 (3)	O3	-Cu2	-O10	94.51 (2)
			O3	-Cu2	-N4	89.92 (2)
			O3	-Cu2	-O6_b	89.62 (2)
			O10	-Cu2	-N3	105.63 (6)
			O10	-Cu2	-N4	94.04 (4)

Tabla 4.2 Enlaces de hidrógeno, Compuesto 1

				Distancias (Å)			Ángulo °
				D-H	H...A	D...A	
O5	--	H5_b	.. O11	0.85 (6)	1.97 (4)	2.85 (1)	161 (8)
O10	--	H10_c	.. O4	0.85 (7)	1.95 (4)	2.77 (1)	169 (4)
O11	--	H11_e	.. O10	0.84 (6)	2.18 (7)	2.93 (1)	148 (4)
C13	--	H13_a	.. O7	0.96 (3)	2.42 (4)	3.37 (1)	164 (4)
C27	--	H27_b	.. O2	0.96 (3)	2.58 (4)	3.54 (1)	175 (4)

Operación de simetría.- a) $-1+x, y, z$; b) $1+x, y, z$; c) $-x, 1/2+y, -z$;
d) $-x, -1/2+y, -z$; e) $x, -1+y, z$

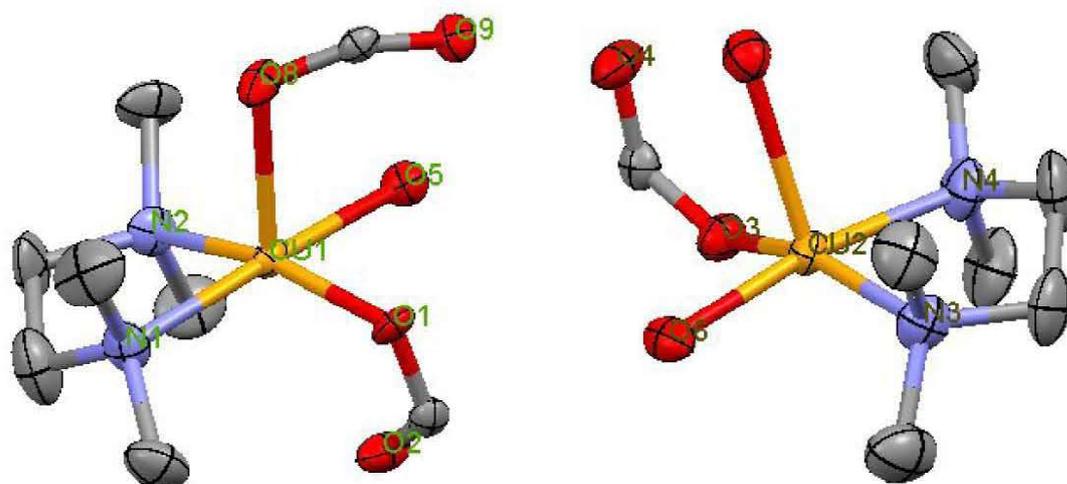


Figura 4.1 ORTEP de la esfera de coordinación de coordinación de Cu1(izquierda) y Cu2 (derecha) del Compuesto *1* (elipsoides térmicas al 40%)

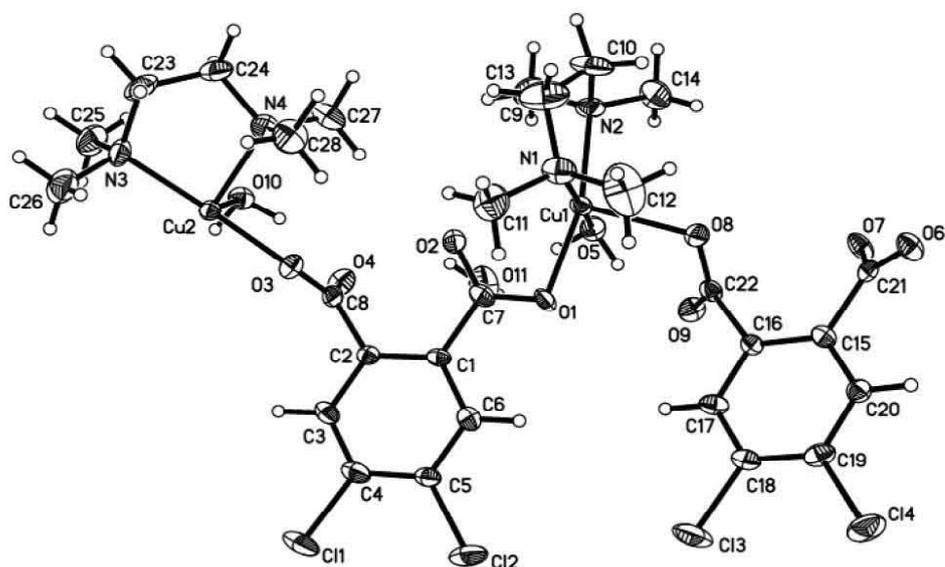


Figura 4.2 ORTEP de la unidad asimétrica del polímero coordinación 1D Cu(tmen)(DCl-ft)(H₂O) (elipsoides térmicas al 40%)

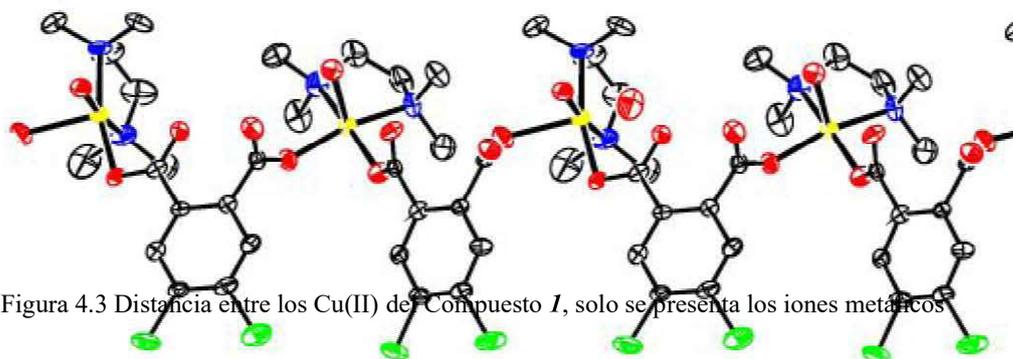


Figura 4.3 Distancia entre los Cu(II) de Compuesto *1*, solo se presenta los iones metálicos

Figura 4.3 ORTEP del cadena unidimensional Cu(tmen)(DCl-ft)(H₂O), compuesto *1* (elipsoides térmicas 30%). Los átomos de hidrógeno se eliminaron para claridad de la imagen.

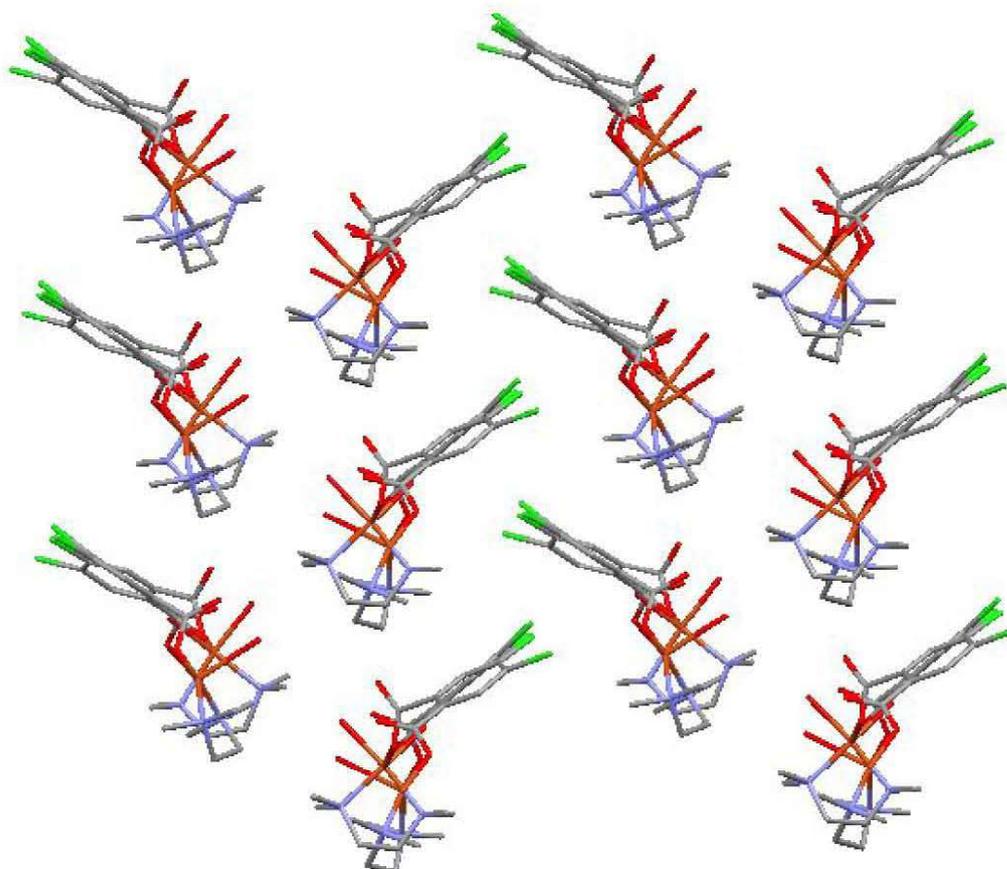


Figura 4.4 Una vista general de la estructura cristalina del compuesto *1* a lo largo del eje c. Los átomos de hidrógeno se eliminaron para darle claridad la imagen

4.1.2 [Cu(tmen)(DCI-ft)](C₅H₁₂N)(ClO₄) , 2

El análisis de rayos-X revela una cadena unidimensional (Figura 4.7). La unidad asimétrica con la numeración de los átomos esta en la Figura 4.6. Distancias y ángulos de enlace seleccionados se encuentran en la Tabla 4.3. El arreglo molecular del ion Cu(II) es tetracoordinado con una geometría de cuadrado distorsionado, formada por dos átomos de nitrógeno del ligante bidentado tmen Cu-N1 1.998; Cu-N2 2.013 Å y dos átomos de oxígeno de dos diferentes dianiones DCI-ft²⁻ Cu-O5 1.956; Cu-O8 1.973 Å. Los grupos carboxilatos se encuentra de forma syn-anti bis(monodentada). Sin embargo, dos átomos de oxígeno (O6, O7) están débilmente enlazados al ion metálico a una distancia de 2.606 y 2.619 Å, tomando en cuenta esto la coordinación se podría considerar una esfera octaédrica distorsionada, con elongación axial.

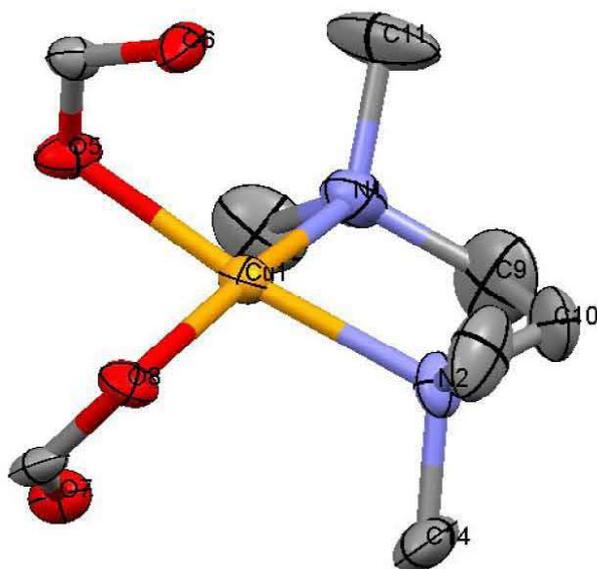


Figura 4.5 Esfera de coordinación de 2, (elipsoides térmicas al 40%)

La distancia Cu ... Cu (intracadena) es 6.942(2) Å y Cu – Cu (intercadena) es 10.834(2) Å. La unidad asimétrica también tiene un catión piperidinio y un perclorato, los cuales están intercalados entre las cadenas poliméricas. Una extensa red de enlaces de hidrógeno del tipo N-H...O (entre cationes piperidinio y carboxilatos o percloratos) estabiliza la red cristalina. El empaquetamiento cristalino se muestra en la Figura 4.8

Tabla 4.3 Compuesto 2

Distancia (Å)			Ángulos (°)			
Cu1	-O5	1.959 (4)	O5	-Cu1	-N1	92.6 (2)
Cu1	-O6	2.606 (4)	O5	-Cu1	-N2	172.4 (2)
Cu1	-N1	1.998 (7)	O5	-Cu1	-O8_b	88.4 (2)
Cu1	-N2	2.013 (5)	N1	-Cu1	-N2	87.0 (2)
Cu1	-O7_b	2.619 (5)	O8_b	-Cu1	-N2	93.2 (2)
Cu1	-O8_b	1.973 (4)	O8_b	-Cu1	-N1	171.1 (2)

Operación de simetría.- b) 1/2-x,1/2+y,z

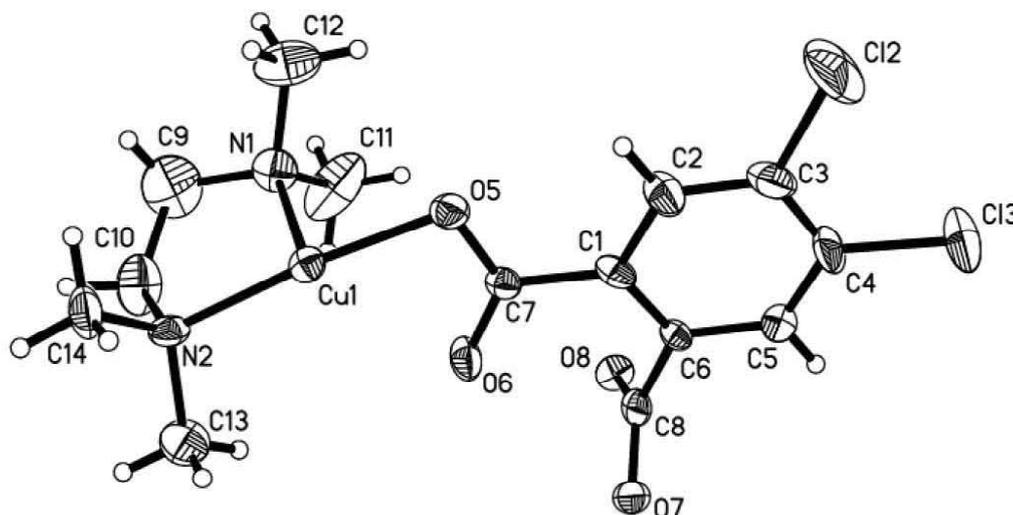


Figura 4.6. ORTEP de la unidad asimétrica del polímero de coordinación 1D Cu(tmen)(DCl-ft) (elipsoides térmicas al 30%).

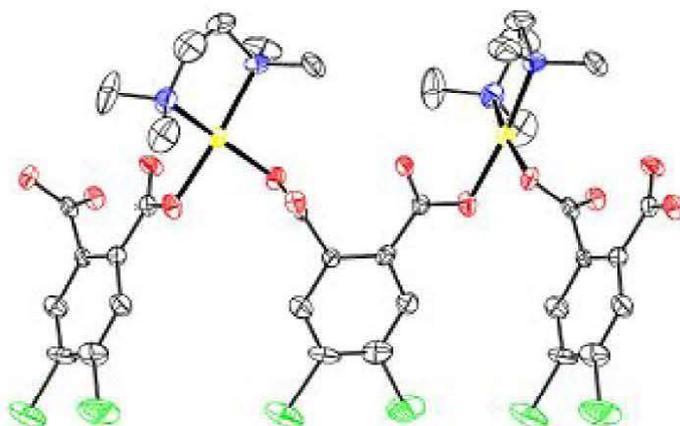


Figura 4.7 ORTEP de la cadena unidimensional Cu(tmen)(DCl-ft), compuesto 2 (elipsoides térmicas 30%). Los átomos de hidrógeno se eliminaron para claridad de la imagen.

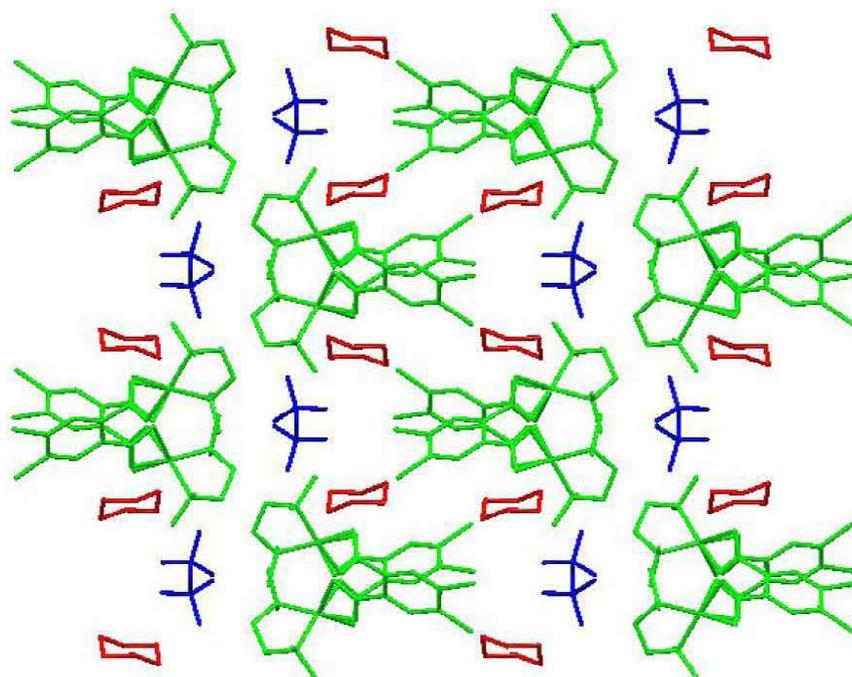


Figura 4.8 Una vista general de la estructura cristalina de 2, a lo largo del eje a. Los átomos de hidrógeno fueron omitidos para claridad de la imagen

4.1.3 Cu(tmen)(ift)(H₂O), 3

La unidad asimétrica de **3** con numeración de los átomos se muestra en la Figura 4.10 y la geometría molecular se muestra en la Figura 4.9. La estructura del complejo **3** esta formada por cadenas unidimensional (Figura 4.11), en forma de zig-zag, propiedad estructural inducida por la forma de V que tiene el dianión ift²⁻. El ion metálico tiene una geometría de pirámide de base cuadrada muy distorsionada $\tau = 0.2963$. El plano de la base esta formado por dos átomos de nitrógeno provenientes de la amina bidentada tmen Cu-N1 2.0842; Cu-N2 2.0572 Å y dos átomos de oxígeno de dos diferentes carboxilatos. Cu-O1 1.962(2); Cu-O3 2.013(2) Å. La mayor distancia de enlace para esta coordinación se encuentra en la posición apical, la cual esta ocupada por una molécula de agua con una longitud de enlace de Cu-O5 2.264(2) Å. El Cu(II) se encuentra 0.227 Å por encima de la base. Las cadenas se acomodan en el cristal por interacciones de empaquetamiento, sin ningún contacto sobresaliente dentro de las columnas, solamente interacciones del tipo de van der Waals. La distancia entre Cu...Cu (intracadenas) es de 10.11(9) Å, mientras que Cu-Cu (intercadenas) es de 9.41(5).

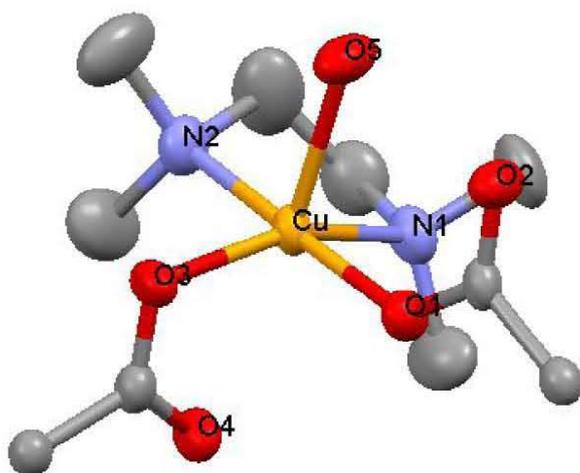


Figura 4.9 Esfera de coordinación del Cu(II) del compuesto **3**

Tabla 4.4 Compuesto 3

Distancia (Å)			Ángulos (°)			
Cu	-O1	1.962 (2)	O1	-Cu	-O3	92.38 (7)
Cu	-O3	2.013 (2)	O1	-Cu	-O5	90.34 (7)
Cu	-O5	2.264 (2)	O1	-Cu	-N1	89.56 (8)
Cu	-N1	2.084 (2)	O1	-Cu	-N2	174.34 (8)
Cu	-N2	2.057 (2)	O3	-Cu	-O5	103.30 (7)
			O3	-Cu	-N1	156.57 (9)
			O3	-Cu	-N2	92.21 (8)
			N1	-Cu	-N2	84.91 (9)

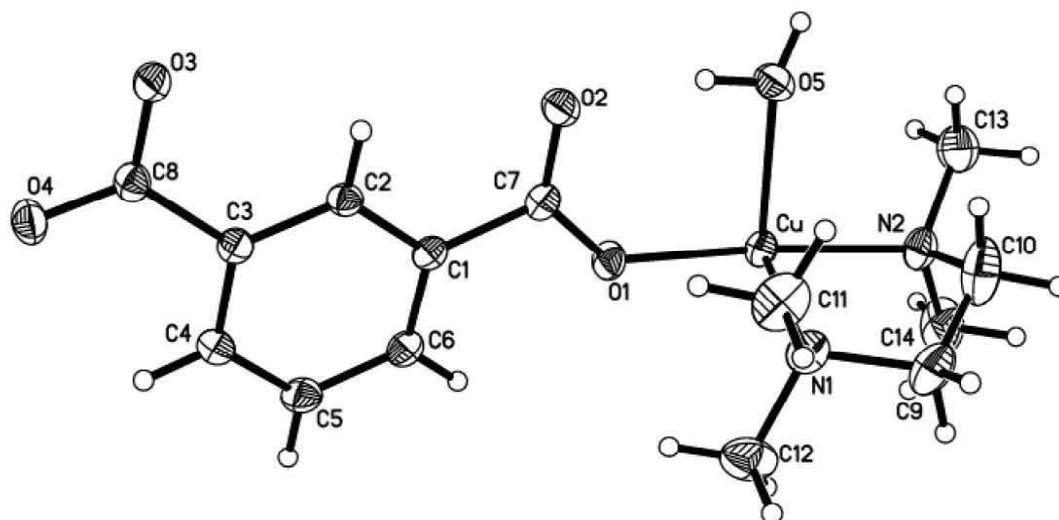


Figura 4.10 ORTEP de la unidad asimétrica del polímero de coordinación 1D Cu(tmen)(ift)(H₂O)

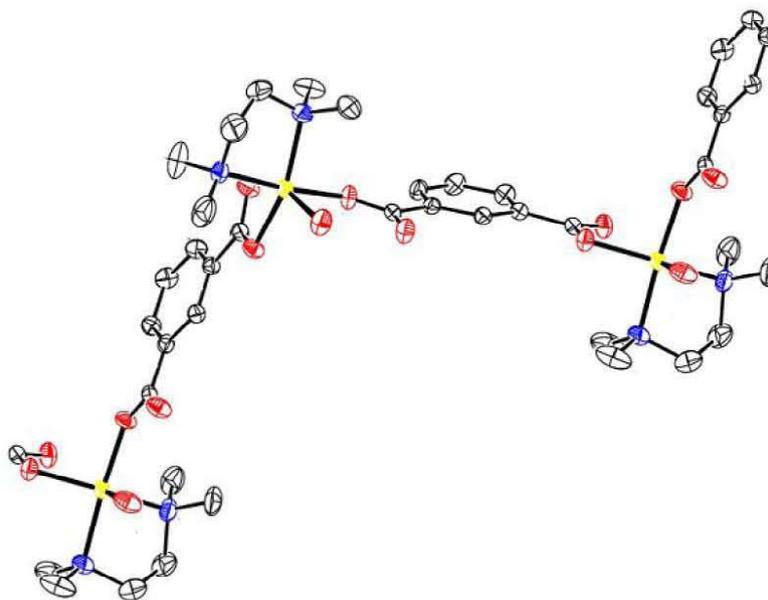


Figura 4.11 ORTEP del cadena unidimensional Cu(tmen)(ift)(H₂O), compuesto **3** (elipsoides térmicas 30%). Los átomos de hidrógeno se eliminaron para claridad de la imagen.

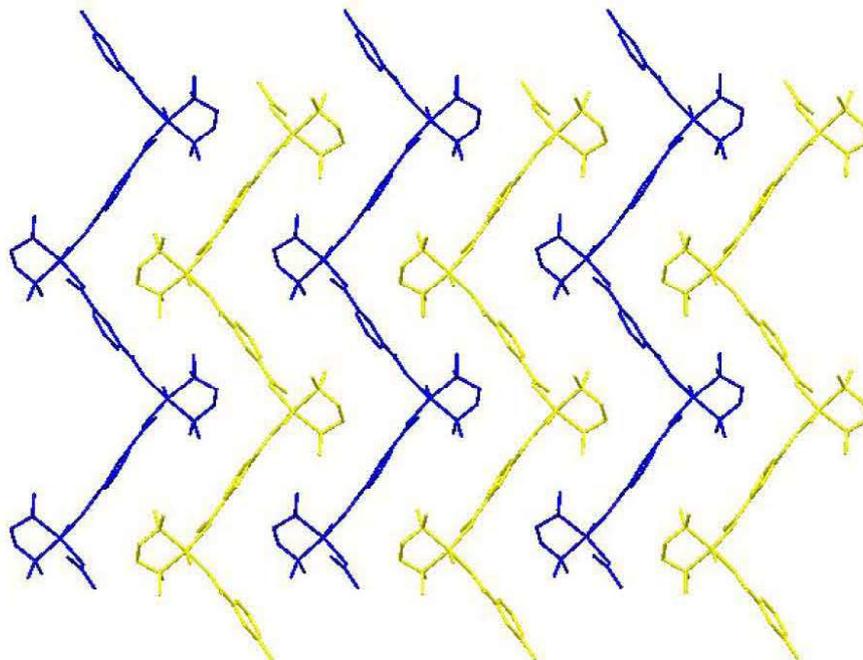


Figura 4.12 Una vista general de la estructura cristalina de **3** a lo largo del eje c. Los átomos de hidrógeno se omitieron para claridad de la imagen

4.1.4 [Cu₂(ift)(μ-OH)(tmen)₂](H₂O)₂·ClO₄, 4

Este complejo es una cadena polimérica unidimensional construida de unidades dinucleares (tmen)CuOHCu(tmen) ensambladas con dianiones isoftalato. Las distancias de y ángulos para la geometría del ion Cu(II) se encuentran en la Tabla 4.5. La unidad asimétrica con la numeración de los átomos se encuentra en la Figura 4.13. El ligante isoftalato adopta solo un modo de coordinación a través de la cadena, tetrakis(monodentado) ver Figura 4.14. Los dos iones Cu(II) de la unidad asimétrica se encuentran en forma de pirámide de base cuadrada distorsionada $\tau_1=0.1183$ y $\tau_2=0.071$ para Cu1 y Cu2 respectivamente. La base de la pirámide esta constituida por el grupo μ-hidróxo O5 a 1.9377 Å, los átomos de nitrógeno del ligante tmen Cu1-N1 2.097(9), Cu1-N2 2.053(9) y un átomo de oxígeno O1 que proviene del ligante puente ift²⁻ y que esta enlazado a una distancia de 1.991(7) Å, τ . El sitio de la posición apical esta ocupado por el átomo O4, que esta insertado en un grupo carboxilato del ift²⁻ con una distancia de 2.124(7) Å. El Cu2 esta coordinado al grupo hidróxo O5 a la misma distancia que el Cu1, para los dos átomos de nitrógeno de la amina tmen las distancias son Cu2-N3 2.084(9) y Cu2-N4 2.078 Å, la distancia al átomo de oxígeno proveniente del grupo carboxilo del ligante puente O2 es 1.964(7) Å, para el átomo de oxígeno, que ocupa la posición apical y que completa la pirámide de base cuadrada es Cu2-O3 2.217(8) Å. La distancia Cu1-Cu2 es 3.254(2) Å. La estructura es estabilizada por una extensa red de enlaces de hidrógeno entre el grupo μ-OH y el anión perclorato como se muestra en la Figura 4.15. Las distancias para de los cobres por encima de la base son 0.271(3) y 0.222(3) Å para Cu1 y Cu2 respectivamente.

Tabla 4.5 Compuesto 4

Distancia (Å)			Ángulos (°)			
Cu1	-O1	1.991 (7)	O1	-Cu1	-O5	92.6 (3)
Cu1	-O5	1.937 (7)	O1	-Cu1	-N1	160.5 (3)
Cu1	-N1	2.097 (9)	O1	-Cu1	-O4_a	101.7 (3)
Cu1	-N2	2.053 (9)	O5	-Cu1	-N1	91.5 (3)
Cu1	-O4_a	2.124 (7)	O4_a	-Cu1	-O5	100.6 (3)
Cu2	-O2	1.964 (7)	N1	-Cu1	-N2	84.8 (4)
Cu2	-O5	1.937 (7)	O4_a	-Cu1	-N1	96.3 (3)
Cu2	-N3	2.084 (9)	O2	-Cu2	-O5	93.5 (3)
Cu2	-N4	2.078 (1)	O2	-Cu2	-N3	86.6 (3)
Cu2	-O3_a	2.217 (8)	O2	-Cu2	-O3_a	102.0 (3)
			O5	-Cu2	-N3	168.7 (4)
			O3_a	-Cu2	-O5	97.4 (3)
			N3	-Cu2	-N4	85.0 (4)

Operación de simetría.- a) $1/2-x, -1/2+y, 1/2-z$

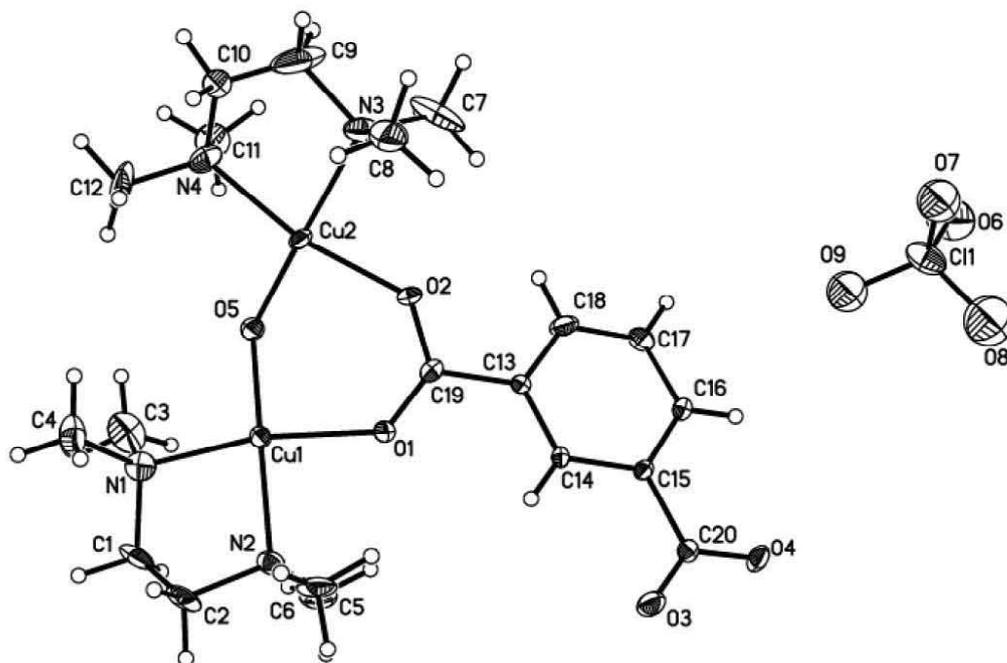


Figura 4.13 ORTEP de la unidad asimétrica del polímero de coordinación 1D $[Cu_2(ift)(\mu-OH)(tmen)_2].ClO_4$ (elipsoides térmicas al 30%)

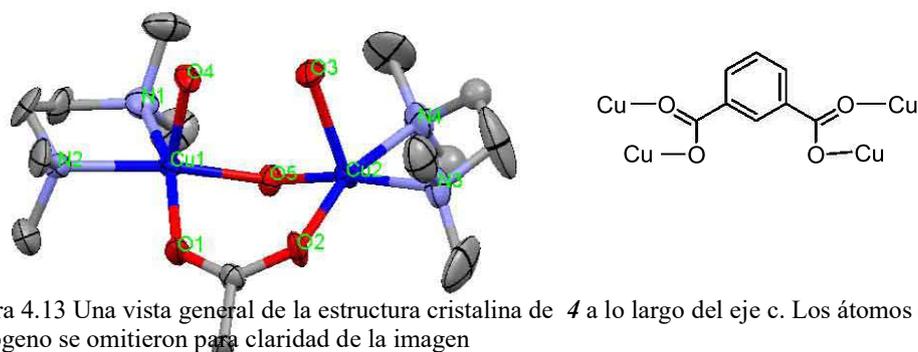


Figura 4.13 Una vista general de la estructura cristalina de **4** a lo largo del eje *c*. Los átomos de hidrógeno se omitieron para claridad de la imagen

Figura 4.14 ORTEP de la unidad dinuclear con la esfera de coordinación de Cu1 (izquierda) y Cu2 (derecha) del compuesto **4** (elipsoides térmicos al 40%). Coordinación tetrakis(monodentada) del ift

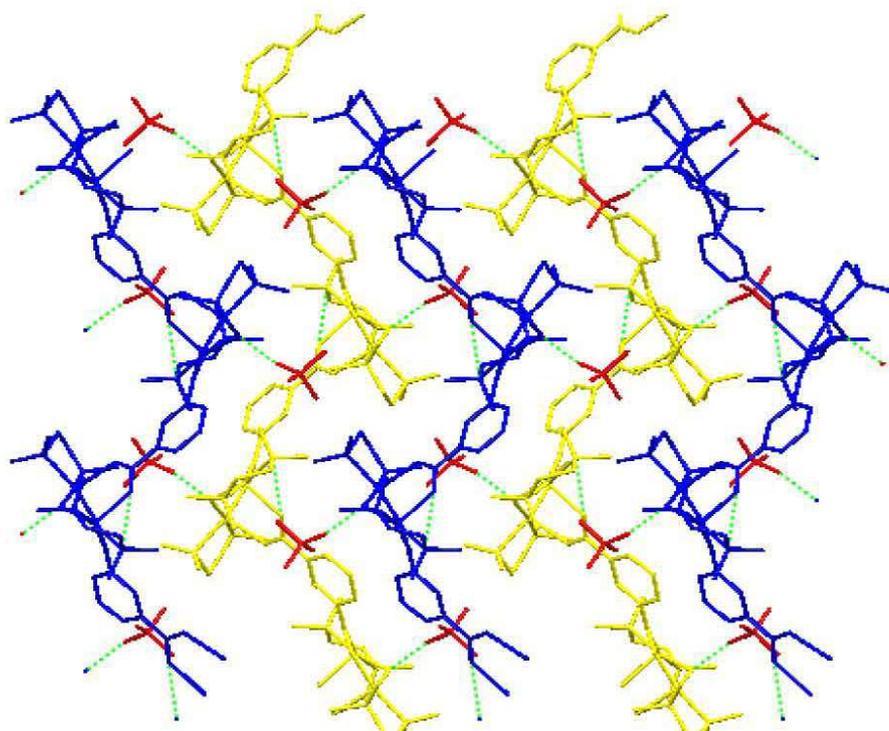


Figura 4.15 Una vista general de la estructura cristalina de **4** a lo largo del eje *c*. Los átomos de hidrógeno se omitieron para claridad de la imagen

4.1.5 Cu(tmen)(5-NO₂ift), 5

La estructura **5**, es un polímero similar al compuesto **3**, su unidad asimétrica es Cu(tmen)(5-NO₂ift) y se muestra en la Figura 4.17. Las distancias de enlace y ángulos seleccionados se encuentran en la Tabla 4.6. El arreglo molecular del ion Cu(II) se presenta en la Figura 4.16 es de cuadrado ligeramente distorsionado, cada ion metálico esta coordinado a dos átomos de oxígeno, provenientes de dos diferentes aniones de 5-NO₂ift²⁻ con distancias de Cu-O1 1.997(2) y Cu-O3 1.939(2) Å respectivamente y dos átomos de nitrógeno del quelato tmen Cu-N1 2.022(2), Cu-N2 2.039(2) Å. Los ángulos de enlace N1-Cu-N2 y O1-Cu-O3 son 87.07(9) y 90.36(9)°. Los grupos carboxilato pueden ser considerados como monodentados. Sin embargo, un oxígeno está débilmente enlazado a una distancia de 2.459(2) Å, por lo que la geometría puede considerarse como una pirámide de base cuadrada muy distorsionada en la posición apical. La distancia Cu...Cu (intercadena) es de 10.513(5) Å y Cu...Cu (intracadena) es de 9.564(3) Å.

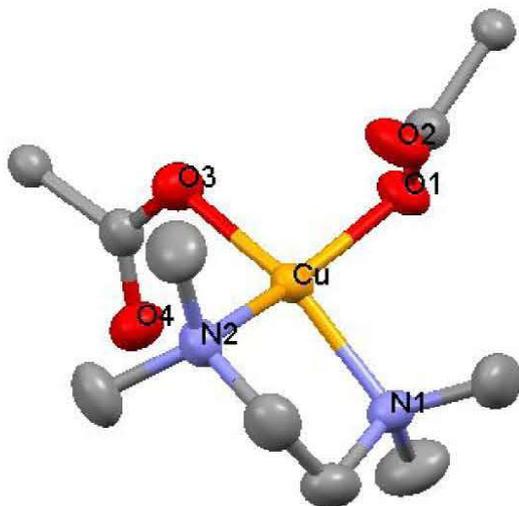


Figura 4.16 Esfera de coordinación del Cu(II), compuesto **5**

Tabla 4.6 Compuesto 5

Distancia (Å)			Ángulos (°)			
Cu	-O1	1.997 (2)	O1	-Cu	-N1	94.83 (9)
Cu	-O2	2.459 (2)	O1	-Cu	-N2	158.86 (9)
Cu	-N1	2.022 (2)	O1	-Cu	-O3 _a	90.36 (9)
Cu	-N2	2.039 (2)	N1	-Cu	-N2 _a	87.07 (9)
Cu	-O3 _a	1.939 (2)	O3 _a	-Cu	-N1	163.8 (1)
Cu	-O4 _a	2.765 (2)	O3 _a	-Cu	-N2	93.60 (9)

Operación de simetría.- a) $-1/2+x, 5/2-y, -1/2+z$

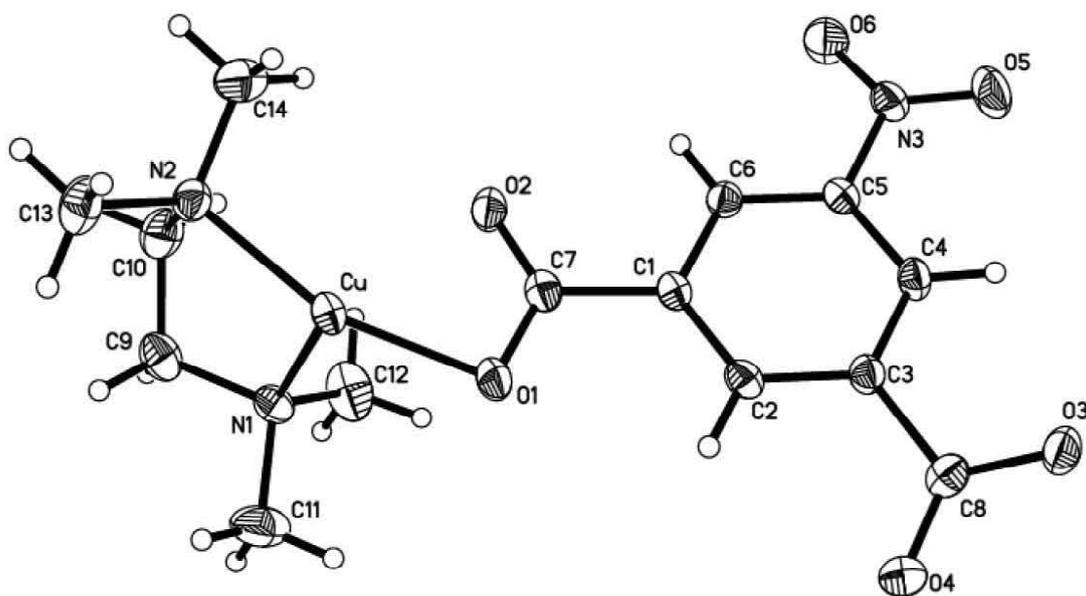


Figura 4.17 ORTEP de la unidad asimétrica del polímero de coordinación 1D Cu(tmen)(5-NO₂)ft) (elipsoides térmicas al 30%)

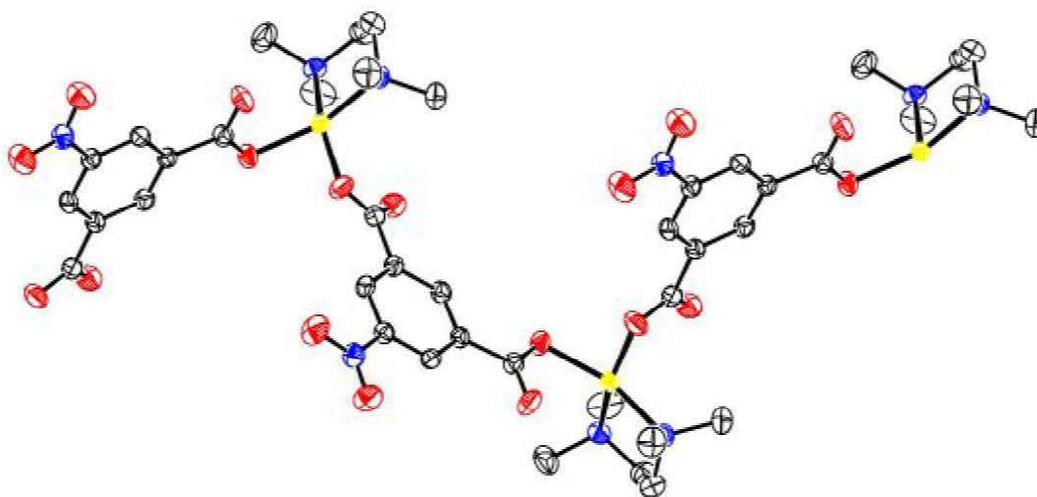


Figura 4.18 ORTEP del cadena unidimensional Cu(tmen)(5-NO₂ift), compuesto **5** (elipsoides térmicas 30%). Los átomos de hidrógeno se eliminaron para claridad de la imagen.

Las cadenas se acomodan en el cristal por interacciones de van der Waals, sin ningún contacto sobresaliente dentro de las columnas.

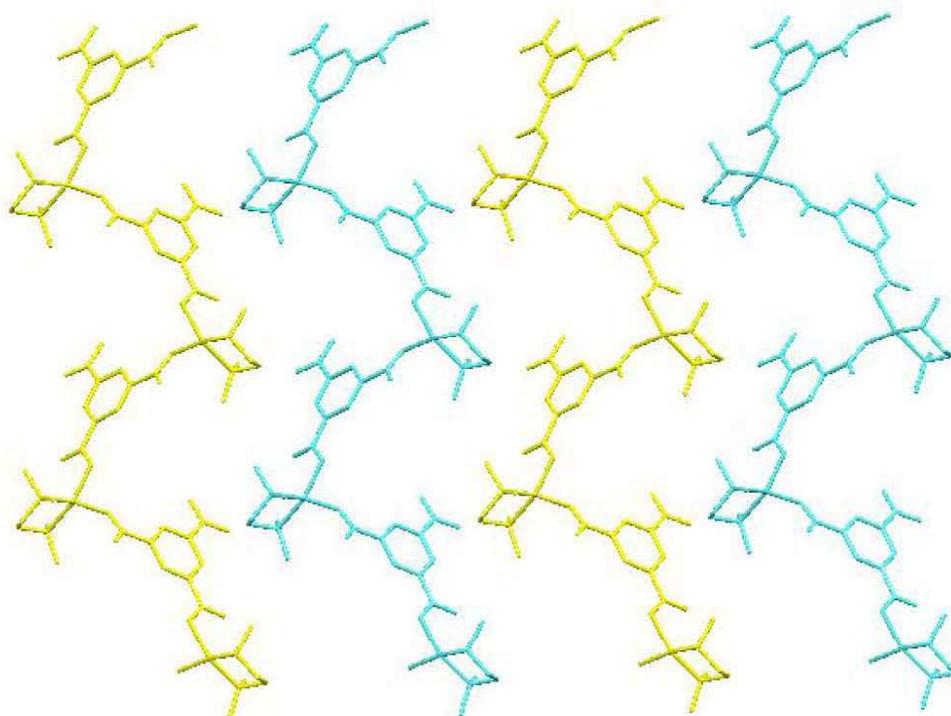


Figura 4.19 Una vista general de la estructura cristalina de **5** a lo largo del eje *c*. Los átomos de hidrógeno se omitieron para claridad del sistema

4.1.6 $[\text{Cu}_2(5\text{-NO}_2\text{ift})(\mu\text{-OH})(\text{tmen})_2]\cdot\text{ClO}_4\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 6

Este compuesto tiene una estructura similar a la de **4**, es un polímero de coordinación unidimensional (Figura 4.20) en forma de zig-zag construido por unidades dinucleares del tipo $(\text{tmen})\text{CuOH}(\text{tmen})$ ensambladas con el dianión $5\text{-NO}_2\text{ift}^{2-}$. El modo de coordinación del dicarboxilato es del tipo tetrakis(monodentado). La unidad asimétrica (Figura 4.21) contiene dos iones $\text{Cu}(\text{II})$ que están en forma de pirámide de base cuadrada distorsionada $\tau_1=0.111$, $\tau_2=0.159$ para $\text{Cu}1$ y $\text{Cu}2$ respectivamente. La base de la pirámide de $\text{Cu}1$ esta formada por dos nitrógenos de la amina tmen $\text{Cu}1\text{-N}1$ 2.092(3), $\text{Cu}1\text{-N}2$ 2.053(4) Å, un oxígeno que proviene del puente μ -hidróxo $\text{Cu}1\text{-O}7$ 1.921(3) Å y un átomo de oxígeno de un grupo carboxilato completa la base ($\text{Cu}1\text{-O}4$ 1.985(3) Å). El sitio de la posición apical esta ocupado por un átomo de oxígeno de un grupo carboxilato diferente al de la base $\text{Cu}1\text{-O}1$ 2.134 Å. El $\text{Cu}1$ esta 0.270(3) Å por encima de la base. Los átomos donadores para el $\text{Cu}2$ son similares al $\text{Cu}1$, las distancias de enlace se encuentran en la Tabla 4.7, Compuesto **6**. La distancia entre el plano basal y $\text{Cu}2$ es 0.231(3) Å. La distancia $\text{Cu}1\cdots\text{Cu}2$ es de 3.271(4) Å. De nuevo la estructura es estabilizada por una extensa red de puentes de hidrógeno entre los percloratos y moléculas de agua de cristalización. El acomodo de las moléculas en el empaquetamiento cristalino se muestra en la Figura 4.22.

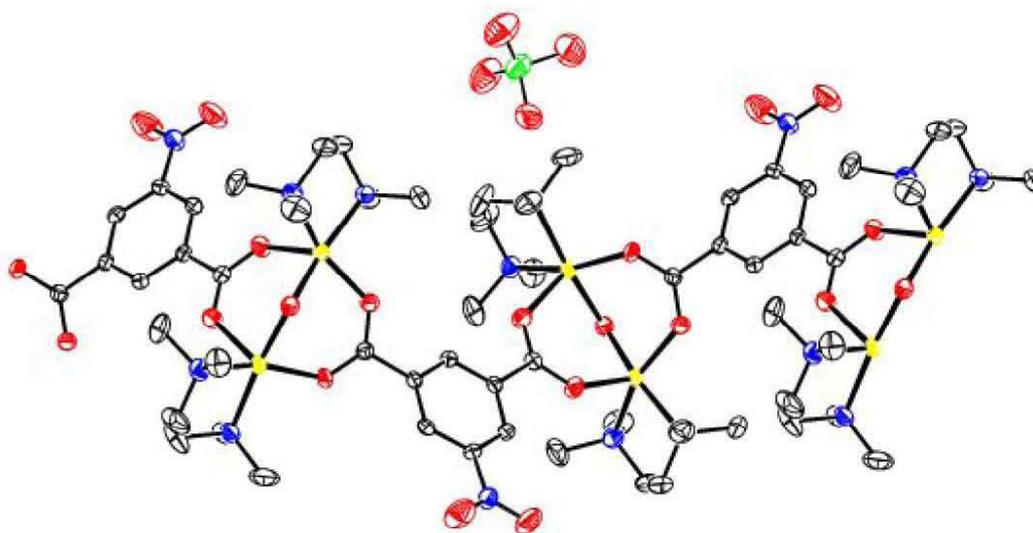


Figura 4.20 ORTEP de la cadena unidimensional $[\text{Cu}_2(5\text{-NO}_2\text{ift})(\mu\text{-OH})(\text{tmen})_2]\text{ClO}_4$ compuesto **6** (elipsoides térmicas 30%). Los átomos de hidrógeno se eliminaron para claridad de la imagen.

Tabla 4.7 Compuesto 6

Distancia (Å)			Ángulos (°)			
Cu1	-O7	1.921 (3)	O1	-Cu1	-O7	99.63 (1)
Cu1	-N1	2.092 (3)	O1	-Cu1	-N2	92.83 (3)
Cu1	-N2	2.053 (4)	O1	-Cu1	-O4_b	100.89 (1)
Cu1	-O4_b	1.985 (3)	O7	-Cu1	-N1	91.33 (3)
			O4_b	-Cu1	-O7	92.69 (1)
			O4_b	-Cu1	-N1	160.72 (2)
			N1	-Cu1	-N2	85.10 (3)
Cu2	-O2	2.214 (3)	O2	-Cu2	-O7	97.05 (1)
Cu2	-O7	1.932 (3)	O2	-Cu2	-N3	95.60 (3)
Cu2	-N3	2.071 (4)	O2	-Cu2	-O3_b	101.83 (1)
Cu2	-N4	2.039 (3)	O7	-Cu2	-N3	91.47 (3)
Cu2	-O3_b	1.996 (3)	O3_b	-Cu2	-O7	91.91 (1)
			N3	-Cu2	-N4	86.30 (5)
			O3_b	-Cu2	-N3	161.69 (4)

Operación de simetría.- b) $1/2-x, 1/2+y, 3/2-z$

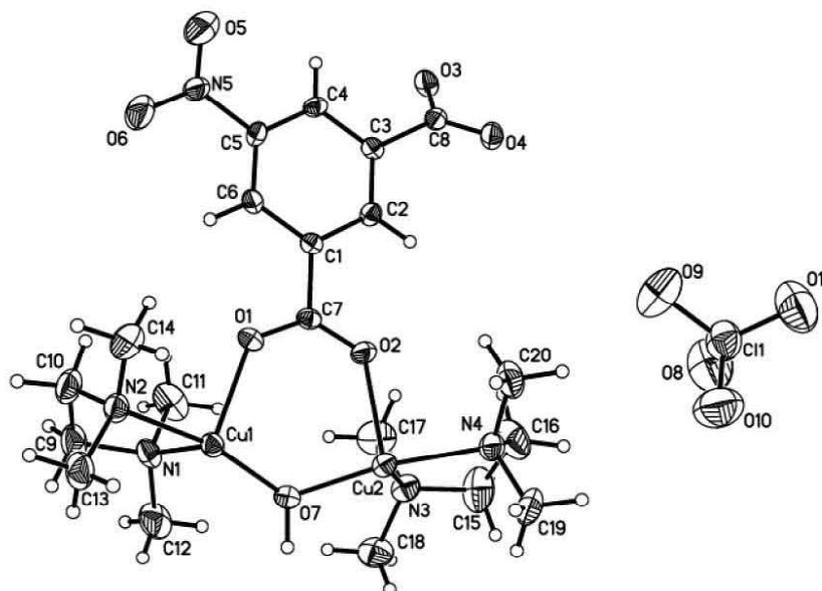


Figura 4.21 ORTEP unidad asimétrica del polímero de coordinación 1D $[Cu_2(5-NO_2ift)(\mu-OH)(tmen)_2]ClO_4$ (elipsoides térmicas al 40%).

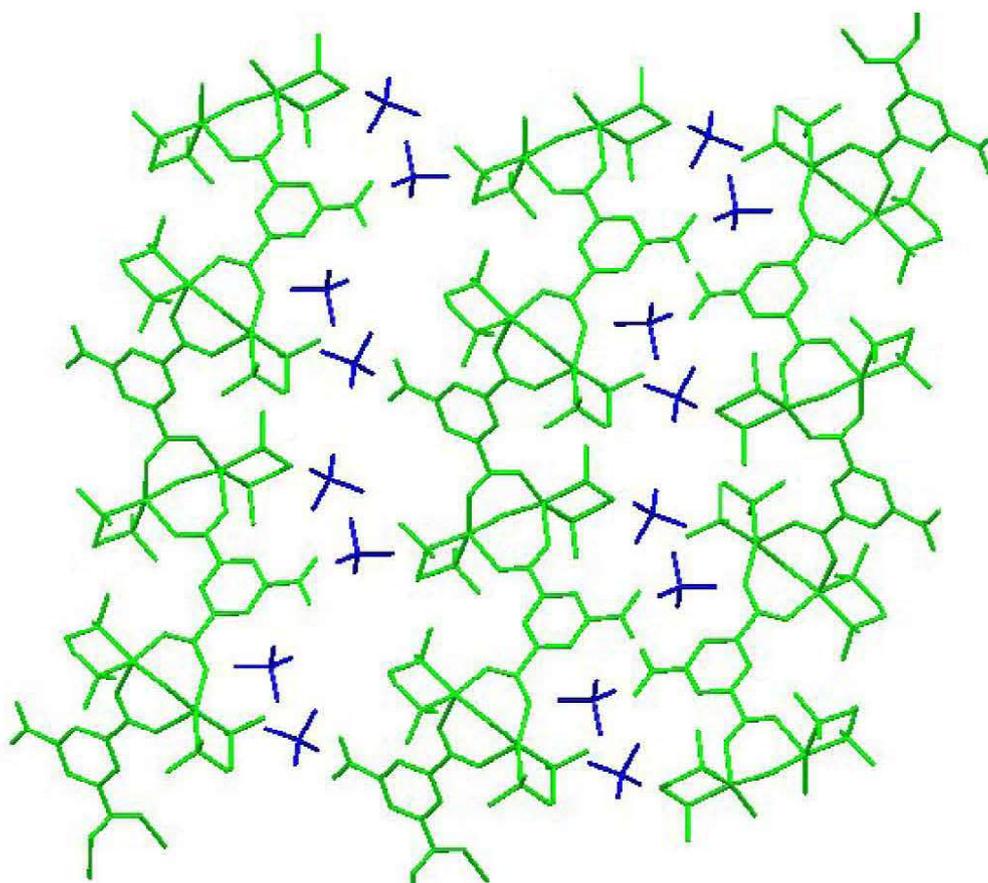


Figura 4.22 Una vista general de la estructura cristalina de **6** a lo largo del eje b, Los átomos de hidrógeno fueron omitidos para dar claridad a la imagen

4.1.7 [Cu₂(5-NH₂ift)(μ-OH)(tmen)₂].ClO₄, 7

La estructura cristalina 7 muestra el tercer ejemplo de la tesis de un polímero unidimensional construido por unidades dinucleares. Así cada unidad cristalográfica independiente está formada por una unidad dinuclear (tmen)CuOHCu(tmen), un 5-NH₂ift²⁻ y un ClO₄⁻ como se representa en las Figuras 4.23 y 4.24. Cada Cu(II) está coordinado por dos átomos de oxígeno de dos diferentes 5-NH₂ift²⁻, ligantes que tienen un modo de coordinación tetrakis(monodentado), dos átomos de nitrógeno del quelato tmen y un OH⁻ que puentea a los dos centros metálicos.

La distancia y ángulos seleccionados para la geometría del Cu(II) se muestran en la Tabla 4.8. El Cu1 tiene una geometría de pirámide de base cuadrada distorsionada $\tau = 2366$, la base está formada por los átomos de nitrógeno de tmen, un átomo de oxígeno de un 5-NH₂ift²⁻ y el átomo de oxígeno del μ-hidróxido Cu1-N1 2.085(5), Cu1-N2 2.061(4), Cu1-O3 1.982(3), Cu1-O5 1.939(3) Å, la posición apical está ocupada por el átomo O3 de un 5-NH₂ift²⁻ (distancia 2.17 Å). El Cu2 es similar al Cu1 en su geometría de coordinación $\tau = 0.07$, las distancias de enlace de los átomos donadores que forman la base son Cu2-N3 2.077(2), Cu2-N4 2.079(4), Cu2-O4 1.987(4), Cu2-O5 1.943(3) Å, de nuevo la posición apical tiene la mayor distancia Cu2-O1 2.139(1) Å, donde el átomo de oxígeno proviene de un 5-NH₂ift²⁻. Los iones metálicos Cu1 y Cu2 se encuentran a 0.276(4) y 0.274(3) Å por encima de la base. La distancia Cu1...Cu2 es 3.266(4) Å. El acomodo de las cadenas es de la siguiente manera: se forma una capa de cadenas 1D del polímero de coordinación sin ninguna interacción sobresaliente, solo unidas por interacciones débiles de van der Waals, entre estas cadenas existen canales que corren en forma perpendicular, los cuales están ocupados por aniones perclorato ver Figura 4.25.

Tabla 4.8 Compuesto 7

Distancia (Å)			Ángulos (°)			
Cu1	-O2	2.170 (4)	O2	-Cu1	-O3	104.65 (2)
Cu1	-O3	1.982 (3)	O2	-Cu1	-O5	97.20 (2)
Cu1	-O5	1.939 (3)	O2	-Cu1	-N1	97.54 (2)
Cu1	-N1	2.085 (5)	O3	-Cu1	-O5	92.13 (1)
Cu1	-N2	2.061 (4)	O3	-Cu1	-N1	156.69 (2)
			O5	-Cu1	-N1	92.08 (1)
			N1	-Cu1	-N2	84.79 (1)
Cu2	-O1	2.139 (3)	O1	-Cu2	-O4	100.36 (2)
Cu2	-O4	1.987 (4)	O1	-Cu2	-O5	100.55 (2)
Cu2	-O5	1.943 (4)	O1	-Cu2	-N3	93.11 (2)
Cu2	-N3	2.077 (4)	O4	-Cu2	-O5	91.77 (2)
Cu2	-N4	2.079 (4)	O4	-Cu2	-N3	86.98 (2)
			O5	-Cu2	-N3	166.27 (2)
			N3	-Cu2	-N4	84.88 (2)

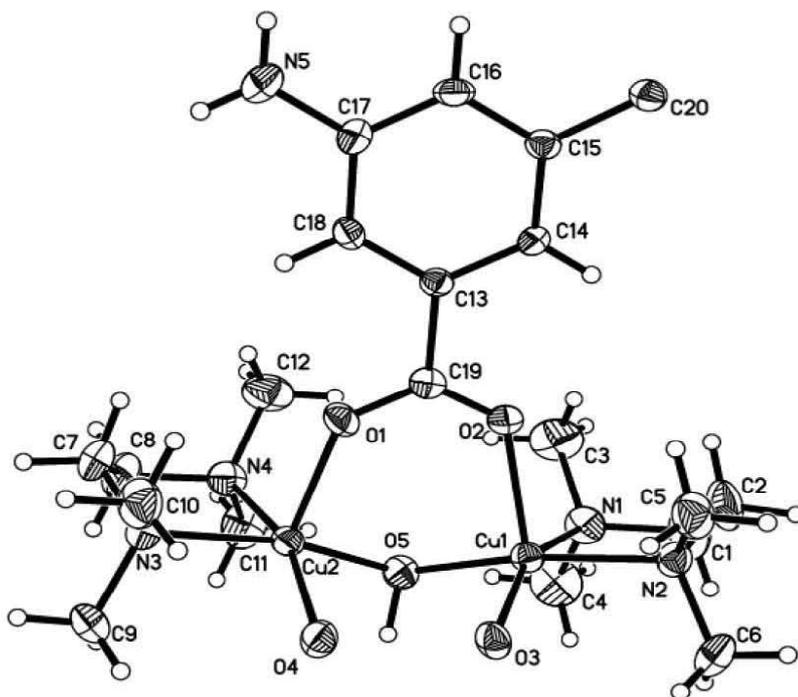


Figura 4.23 ORTEP de la unidad asimétrica del Compuesto 7 (elipsoides térmicas al 30%).

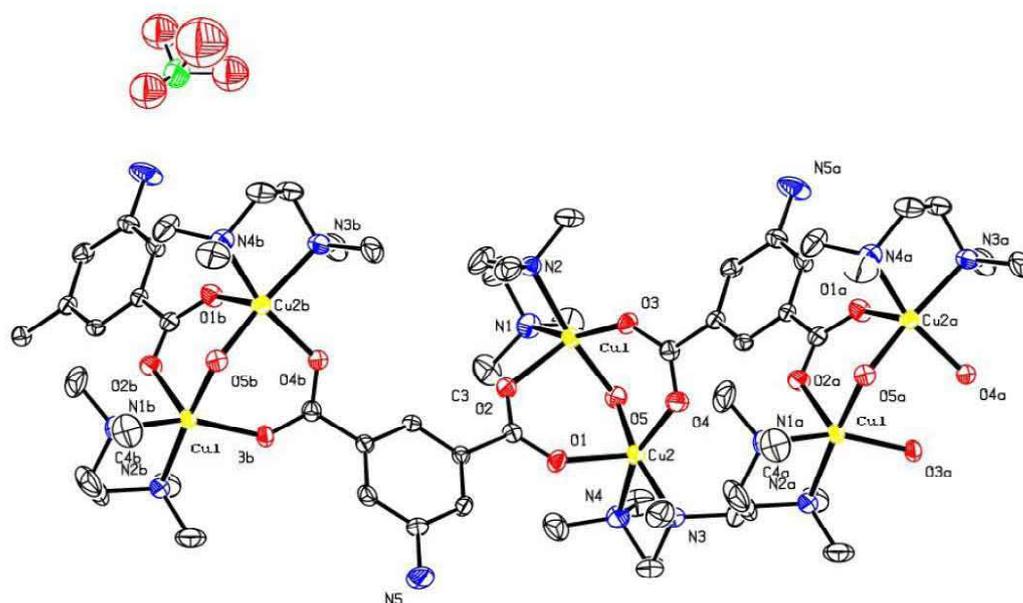


Figura 4.24 ORTEP del polímero de coordinación 1D $[\text{Cu}_2(5\text{-NH}_2\text{ift})(\mu\text{-OH})(\text{tmen})_2]\cdot\text{ClO}_4$ (elipsoides térmicas al 40%)

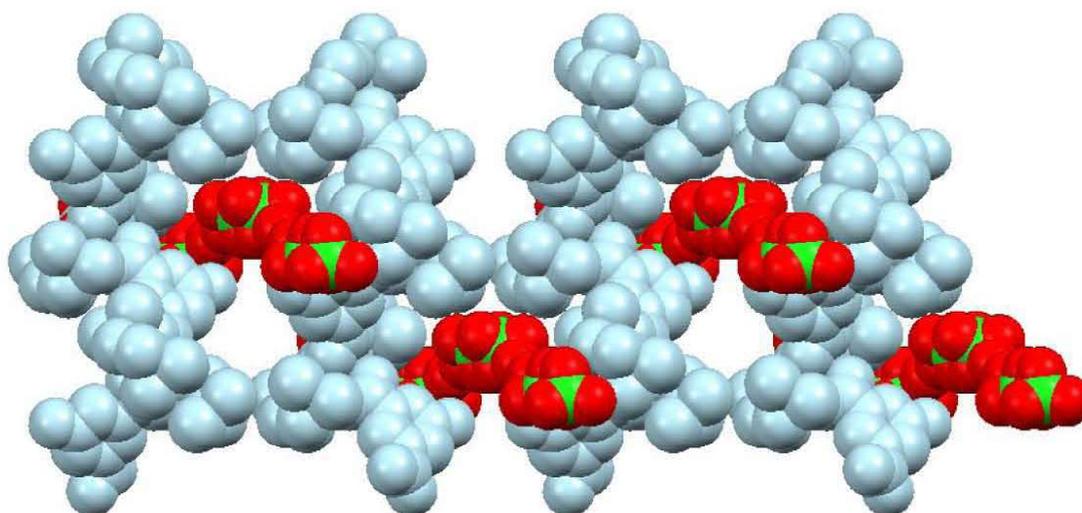


Figura 4.25 Una vista general de la estructura cristalina del Compuesto 7, los átomos se presentan con sus radios de van der Waals

4.1.8 [Cu₂(5-MeOift)(μ-OH)(tmen)₂].ClO₄.4H₂O, **8**

Los rayos-X del compuesto **8** muestran el cuarto ejemplo de la serie de polímeros de coordinación unidimensionales en forma de zigzag obtenidos por el ensamble de unidades dinucleares (tmen)CuOHCu(tmen) y derivados de isoftalatos (Figura 4.27). En este compuesto el ligante conector es el 5-MeOift²⁻. La unidad asimétrica se observa en la Figura 4.26, de nuevo tiene dos iones Cu(II) en forma de pirámide de base cuadrada con un parámetro geométrico de $\tau_1 = 0.139$ y $\tau_2 = 0.148$ para Cu1 y Cu2 respectivamente. El plano de la base está formado por los dos nitrógenos de tmen (Cu1-N1 2.089(3), Cu1-N2 2.061(4) Å), un oxígeno proveniente de un carboxilato Cu1-O7 1.979(3) Å y el oxígeno del puente μ-hidróxo Cu1-O10 1.937(3) Å. De nuevo la posición apical es ocupada por un oxígeno de un grupo carboxilo diferente al que está en el plano de la base Cu1-O5 2.139(3) Å. Las distancias para el Cu2 están enlistadas en la Tabla 4.9 Compuesto **8**. Las distancias de Cu1 y Cu2 por encima del plano basal son 0.276(3) y 0.231(5) Å por encima de la base. La distancia Cu1...Cu2 es de 3.256(3) Å. El acomodo cristalino se muestra en la Figura 4.28 donde las cadenas del polímero se encuentran intercaladas con canales de perclorato.

Tabla 4.9 Compuesto 8

Distancia (Å)			Ángulos (°)			
Cu1	-O5	2.139 (3)	O5	-Cu1	-O10	98.63 (1)
Cu1	-O10	1.937 (3)	O5	-Cu1	-N1	97.33 (2)
Cu1	-N1	2.089 (3)	O5	-Cu1	-N2	93.44 (2)
Cu1	-N2	2.061 (4)	O5	-Cu1	-O7_a	101.66 (1)
Cu1	-O7_a	1.979 (3)	O10	-Cu1	-N1	92.05 (3)
			O10	-Cu1	-N2	167.83 (2)
			O7_a	-Cu1	-O10	92.77 (1)
			N1	-Cu1	-N2	84.80 (3)
Cu2	-O6	2.201 (3)	O6	-Cu2	-O10	99.33 (1)
Cu2	-O10	1.939 (2)	O6	-Cu2	-N3	90.21 (3)
Cu2	-N3	2.045 (3)	O6	-Cu2	-N4	94.98 (3)
Cu2	-N4	2.077 (4)	O6	-Cu2	-O8_a	102.38 (1)
Cu2	-O8_a	1.985 (2)	O10	-Cu2	-N3	170.26 (4)
			O10	-Cu2	-N3	170.26 (4)
			O8_a	-Cu2	-O10	91.89 (1)
			N3	-Cu2	-N4	85.15 (5)

Operación de simetría.- a) 1/2-x, -1/2+y, 1/2-z

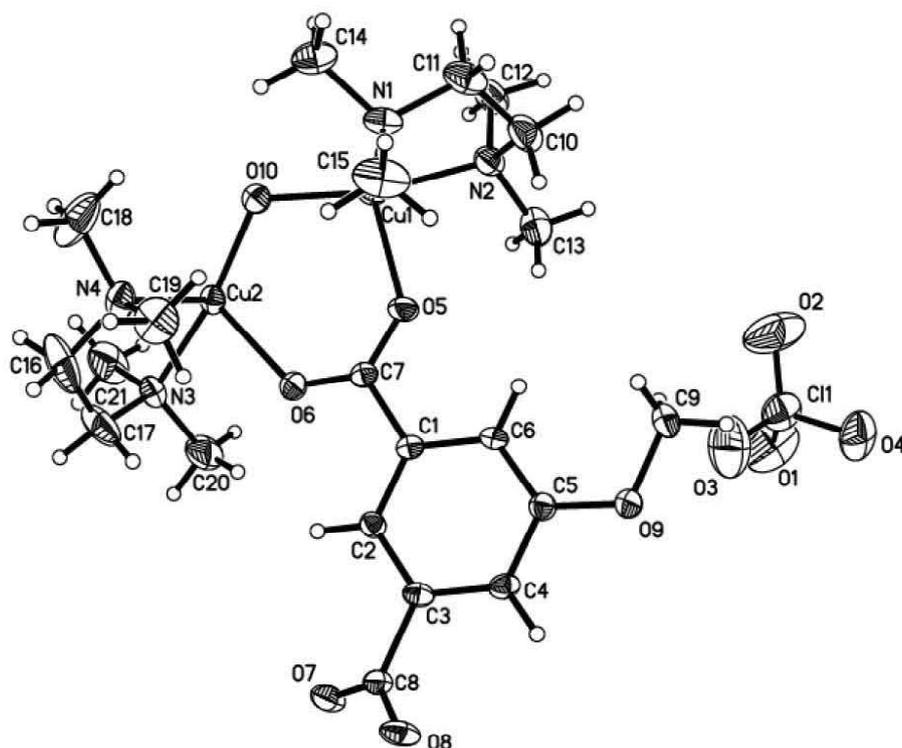


Figura 4.26 ORTEP de la unidad asimétrica del compuesto **8** (elipsoides térmicas 30%)

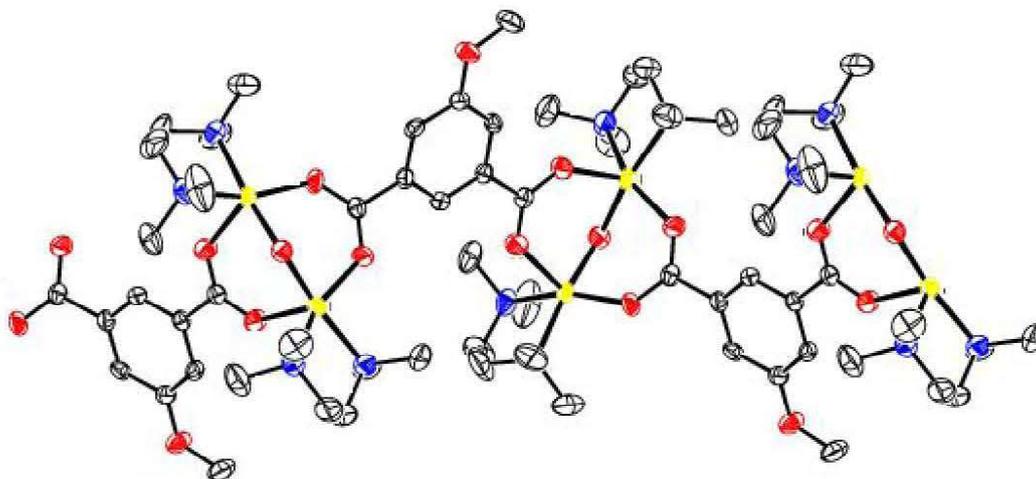


Figura 4.27 ORTEP del la cadena unidimensional $[Cu_2(5-OMeift)(\mu-OH)(tmen)_2] \cdot ClO_4$, compuesto **8** (elipsoides térmicas al 40%). Los átomos de hidrógeno se eliminaron para claridad de la imagen

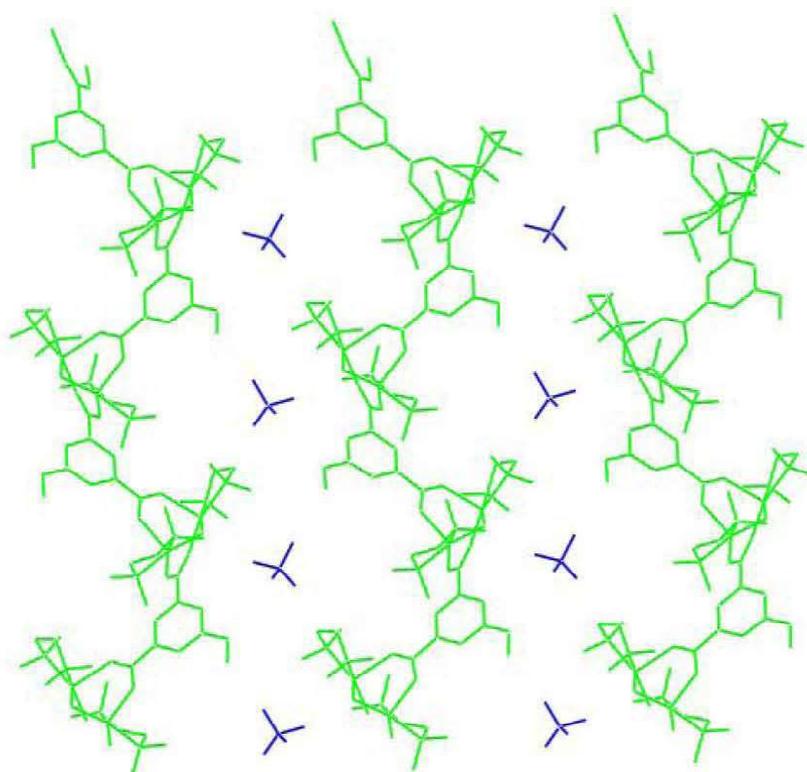


Figura 4.28 Una vista general de la estructura cristalina de **8** a lo largo del eje a. Los átomos de hidrógeno fueron omitidos para dar claridad a la imagen

4.1.9 [Cu₂(tmen)₂(H₂O)₂(TF-ift)₂] [Cu(tmen)(TF-ift)]_{1D}, 9

En nuestro intento por puentear iones Cu(II) a través del anión dicarboxilato Tf-ift²⁻ obtuvimos monocristales de [Cu₂(tmen)₂(H₂O)₂(4Tf-ift)₂][Cu(tmen)(4Tf-ift)]_{1D}, donde ambas estructuras: el macrociclo dinuclear y el polímero de coordinación unidimensional están presentes en la misma celda. Las elipsoides térmicas al 30% se muestran en la Figura 4.29. Las distancias y ángulos de enlace para el Cu(II) se muestran en la Tabla 4.10 Este es un caso raro donde el complejo [Cu(tmen)]²⁺ se enlazó a un mismo ligante construyendo dos estructuras con diferente dimensionalidad, mientras que por el lado del macrociclo es una molécula discreta, por el lado del polímero formo una cadena unidimensional infinita, y mas raro aun que los dos compuestos coexistan con la misma estequiometría excepto por una molécula de agua que se coordina en los iones metálicos del macrociclo, lo que da como resultado que las geometrías de coordinación sean diferentes, de pirámide de base cuadrada $\tau = 0.2016$ para el macrociclo y cuadrado distorsionado, con dos átomos de oxígeno interactuando a mayor distancia con el cobre en forma de una distorsión axial, para la cadena. La entidad dinuclear es neutra y centrosimétrica, el ion Cu(II)_{macrosciclo} esta enlazado a dos átomos de oxígeno de dos Tf-ift²⁻ (Cu_{2m}-O5 1.970(2), Cu_{2m}-O7 1.996(2) Å) y dos átomos de nitrógeno de tmen (Cu_{2m}-N3 2.035(3), Cu_{2m}-N4 2.034(3) Å). En la posición apical esta alojada una molécula de agua O9 con una distancia de 2.327(2) Å. La elevación del Cu_{2m} con respecto a la base de la pirámide es de 0.188(2) Å. La distancia para los cobres del dímero es Cu_{macrosciclo}...Cu_{macrosciclo} (intra) es de 9.087(4) Å y 11.947(4) Å para la distancia mas cercana entre dos iones Cu(II) de dos diferentes macrociclos

En la entidad polimérica los iones Cu(II) están coordinados a dos átomos de oxígeno de dos ligantes puente Tf-ift²⁻ (Cu_{1polimero}-O1 1.966(2), Cu_{1polimero}-O3 1.944(2) Å) y dos átomos de nitrógeno de la amina bidentada (Cu_{1polimero}-N1 2.085(5), Cu_{1polimero}-N2 2.061(4) Å). La geometría esta ligeramente distorsionada de la planaridad. La distancia Cu...Cu (intracadena) es de 8.748(7) Å. La distancia mas corta entre los cobres de las dos entidades Cu_{macrosciclo}...Cu_{polimero} es 9.693(2) Este ejemplo ilustra la rica química de coordinación del Cu(II).

Los macrociclos se ordenan en capas debido a los enlaces de hidrógeno del tipo O-H...O que forman con las moléculas de agua de cristalización y los carboxilato del ligante puente como se observa en la Figura 4.30. La topología de estos enlaces de hidrógeno es R₆⁴(12).

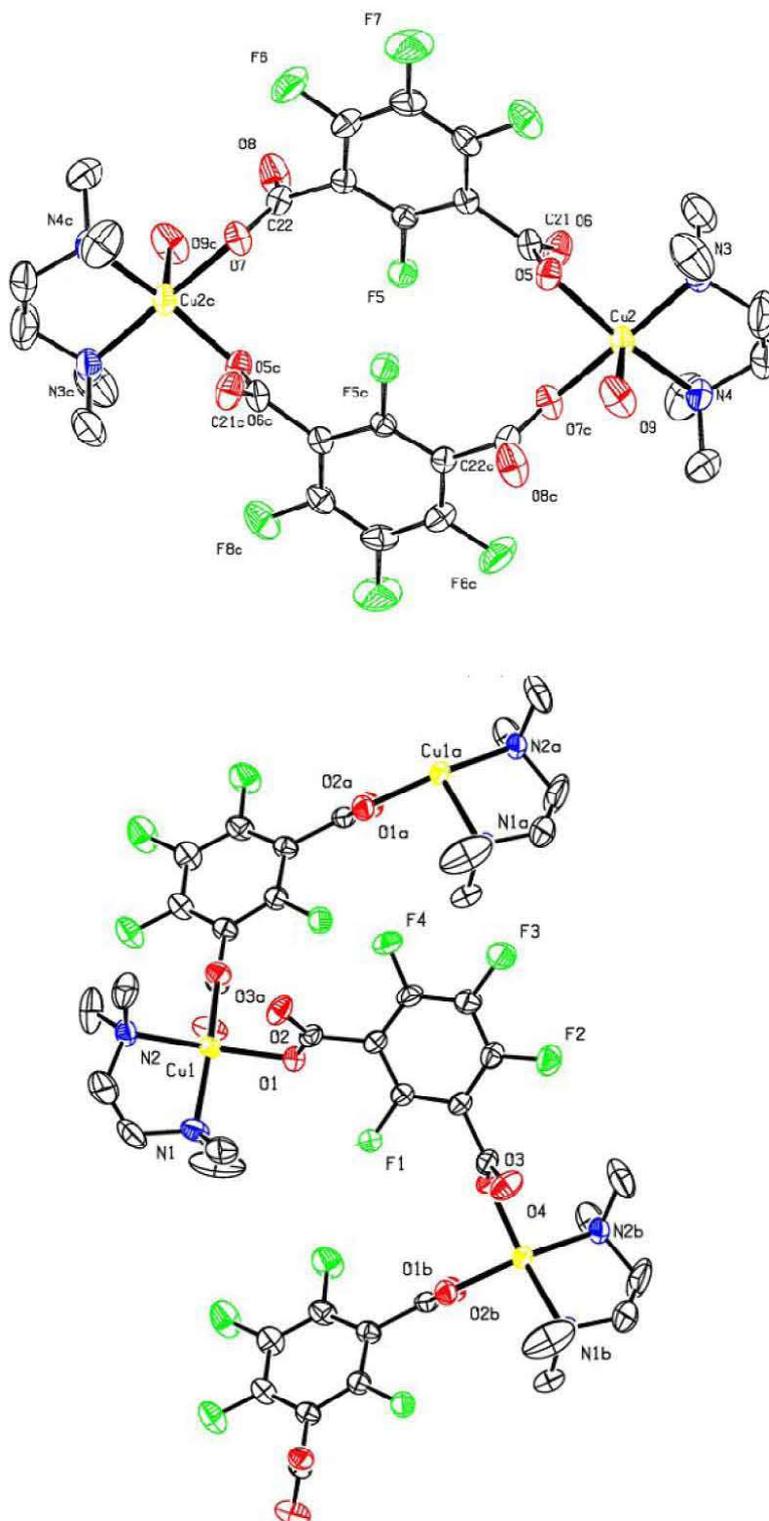


Figura 4.29 ORTEP del dímero dinuclear $\text{Cu}_2(\text{tmen})_2(\text{TF-ft})_2$ y el polímero de coordinación unidimensional $\text{Cu}(\text{tmen})(\text{TF-ft})$ y (elipsoides térmicas al 30%)

Tabla 4.10 Compuesto 9

Distancia (Å)			Ángulos (°)			
Cu1	-O1	1.966 (2)	O1	-Cu1	-N1	91.94 (2)
Cu1	-O2	2.619 (2)	O1	-Cu1	-N2	166.07 (3)
Cu1	-N1	2.017 (2)	O1	-Cu1	-O3_a	91.46 (8)
Cu1	-N2	2.014 (2)	N1	-Cu1	-N2_a	87.28 (1)
Cu1	-O3_a	1.944 (2)	O3_a	-Cu1	-N1	165.79 (1)
Cu1	-O4_a	2.684 (2)	O3_a	-Cu1	-N2	92.67 (9)
Cu2	-O9	2.327 (2)	O7_c	-Cu2	-N4	91.97 (1)
Cu2	-O5	1.970 (2)	O5	-Cu2	-O9	96.77 (1)
Cu2	-O7_c	1.996 (2)	O5	-Cu2	-N3	92.54 (1)
Cu2	-N3	2.035 (3)	O5	-Cu2	-N4	163.15 (2)
Cu2	-N4	2.034 (3)	O5	-Cu2	-O7_c	87.57 (3)

Operación de simetría.- a) $3/2-x, -1/2+y, 1/2-z$; c) $-x, -y, -z$

El empaquetamiento cristalino es en forma de capas alternadas de macrociclos dinucleares y cadenas poliméricas como se muestra en la imagen 4.31

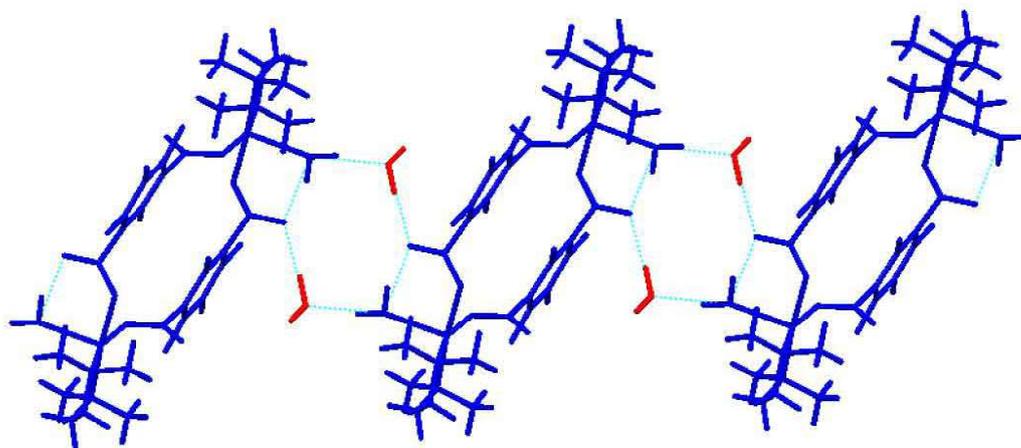


Figura 4.30 Interacción de los macrociclos a través de enlaces de hidrógeno con moléculas de agua de cristalización

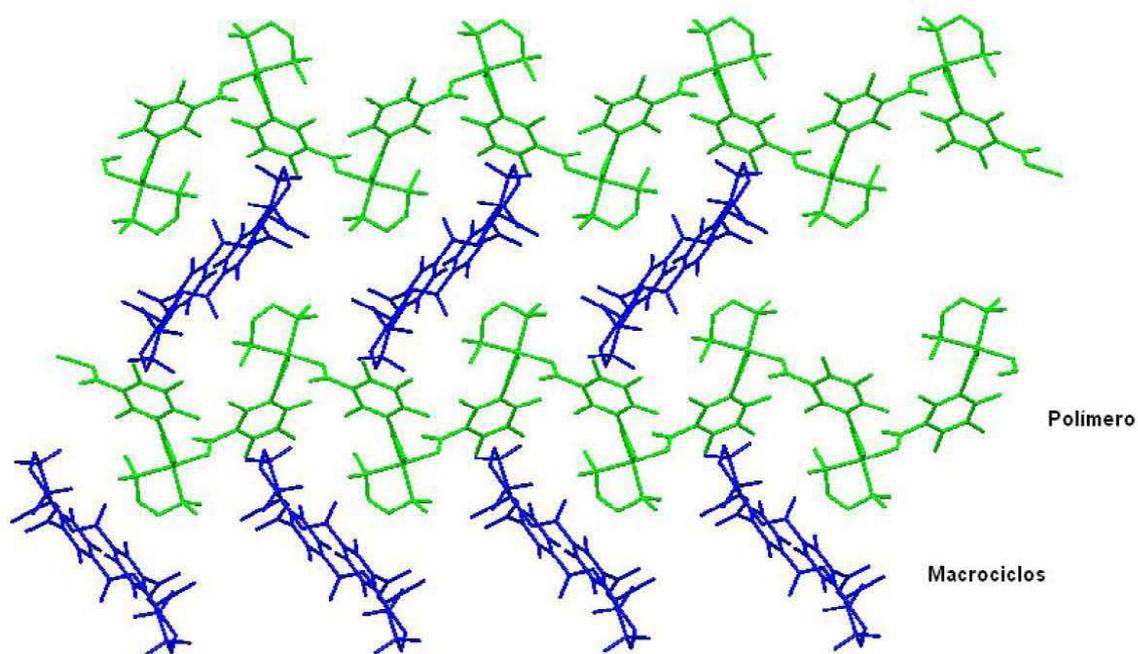


Figura 4.31 Empaquetamiento cristalino de **9**, muestra las capas formadas por los macrociclos y las cadenas poliméricas

4.1.10 Cu(tmen)(TF-ft)(H₂O)₂, **10**

La estructura cristalina de **10** muestra la formación de un complejo mononuclear que contiene iones Cu(II) con un arreglo de pirámide de base cuadrada distorsionada $\tau = 0.207$, la base de la pirámide está formada por los átomos de nitrógeno del ligante bloqueador Cu-N1 2.026(3), Cu-N2 2.046(3) Å, también, ahí mismo en la base se encuentra una molécula de agua O6 a una distancia de 1.994(2) Å, característica poco común en los complejos de cobre ya que generalmente se encuentra en la posición apical y no en la base. Un átomo de oxígeno de carboxilato del TF-ft²⁻ completa la base Cu-O1 Å. La posición apical es ocupada por una segunda molécula de agua Cu-O5 2.264(2) Å, que como ocurre en la mayoría de los casos. El Cu(II) se encuentra a 0.192(4) Å por encima de la base y la distancias Cu...Cu es de 7.033(3) para la más corta y 9.896(5) Å para la más larga.

En esta estructura no hay encadenamiento de los bloques constructores por enlaces de coordinación, sin embargo existe una cadena monodimensional como consecuencia de los enlaces de hidrógeno que se forman. Estas interacciones dirigen la arquitectura supramolecular 1D. Y es que al tener uno de los dos carboxilatos sin coordinar y con carga, se favorece las interacciones intermoleculares ya que el oxígeno puede funcionar como un aceptor más fuerte para formar enlaces de hidrógeno con las moléculas de agua coordinadas, como se muestra en la Figura 4.33. La topología de los enlaces de hidrógeno se puede describir como una cadena de R₄²(8) donde los dos átomos de oxígenos aceptores forman puentes de hidrógeno bifurcados

Tabla 4.11 Compuesto 10

Distancia (Å)			Ángulos (°)			
Cu1	-O1	1.953 (3)	O1	-Cu1	-O5	97.47 (9)
Cu1	-O2	2.804 (3)	O1	-Cu1	-O6	88.33 (2)
Cu1	-O5	2.264 (2)	O1	-Cu1	-N1	162.63 (2)
Cu1	-O6	1.994 (2)	O5	-Cu1	-O6	86.84 (8)
Cu1	-N1	2.026 (3)	O5	-Cu1	-N1	99.85 (2)
Cu1	-N2	2.046 (4)	O6	-Cu1	-N1	91.25 (3)
			N1	-Cu1	-N2	86.74 (2)

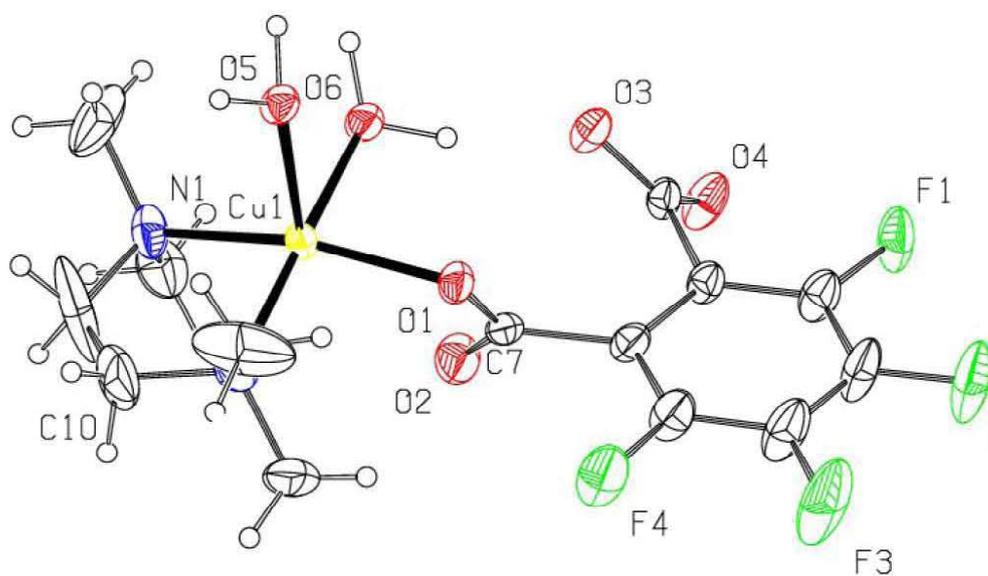


Figura 4.32 ORTEP de la unidad asimétrica Cu(tmen)(TF-ft)(H₂O)₂ compuesto 10 (elipsoides térmicas 40%)

Tabla 4.12 Enlaces de hidrógeno, Compuesto 10

				Distancias (Å)			Ángulo °
				D-H	H...A	D...A	
O5	--	H5A	.. O3	0.98 (2)	1.79 (1)	2.750 (3)	169.12 (3)
O5	--	H5B	.. O4	0.98 (2)	1.82 (2)	2.782 (3)	168.14 (4)
O6	--	H6A	.. O4	0.99 (3)	1.69 (2)	2.643 (4)	161.71 (3)
O6	--	H6B	.. O3	0.99 (3)	1.83 (3)	2.763 (3)	156.85 (3)
C12	--	H12B	.. O6	0.96 (2)	2.53 (2)	3.364 (8)	145.52 (2)

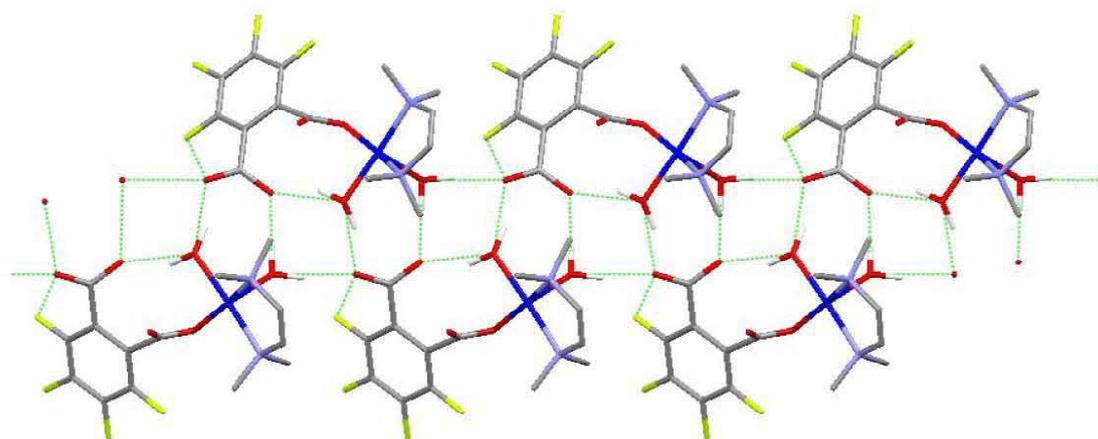


Figura 4.33 Una vista general de la estructura cristalina del compuesto 9 a lo largo del eje b con los puentes de hidrogeno que forman la cadena 1D

4.1.11 [Cu(tmen)(TCl-ft)]₂, 11

La estructura cristalina de **11** muestra un macrociclo dinuclear centrosimétrico con una separación Cu··Cu de 5.11(4) Å. Las distancias y ángulos seleccionados para la geometría del Cu(II) se presentan en la Tabla 4.13. Cada dianión TCl-ft²⁻ conecta a dos cationes Cu(tmen) en forma de μ₂. Los carboxilatos coordinan al ion metálico de forma syn-anti bis(monodentada). En **11** cada catión Cu(II) tiene un número de coordinación de 5 con un parámetro geométrico τ = 0.517. El plano de la base está construido por los nitrógenos de tmen Cu-N1 2.10(3), Cu-N2 2.034 Å, un átomo de oxígeno del anión 4TCl-ft y una molécula de agua Cu-O1 1.986(2), Cu-O5 1.97(2) Å. La posición apical está ocupada por un átomo de oxígeno de un carboxilato (diferente al de la base) con una distancia de enlace de 2.117(7)Å.

Enlaces de hidrógeno intramoleculares del tipo O–H··O (entre las moléculas de agua coordinadas y átomos de oxígeno de los carboxilatos) están presentes en el dímero (ver Figura 4.35 y Tabla 4.14) Interacciones débiles entre las unidades dimericas generan una red en 3D.

Tabla 4.13 Compuesto 11

Distancia (Å)			Ángulos (°)			
Cu1	-O1	1.986 (2)	O1	-Cu1	-O5	92.71 (8)
Cu1	-O5	1.969 (2)	O1	-Cu1	-N1	134.74 (2)
Cu1	-N1	2.100 (3)	O1	-Cu1	-N2	89.53 (8)
Cu1	-N2	2.034 (2)	O1	-Cu1	-O3_a	123.93 (8)
Cu1	-O3_a	2.117 (2)	O5	-Cu1	-N1	91.82 (9)
			O5	-Cu1	-N2	177.01 (9)
			O3_a	-Cu1	-O5	90.73 (8)
			N1	-Cu1	-N2	85.19 (2)

a) 2-x, -y, -z; b) 1+x, y, z

Tabla 4.14 Enlaces de hidrógeno, Compuesto 11

				Distancia (Å)			Ángulo °
				D-H	H...A	D...A	
O5	--	H5A	.. O4	0.99 (1)	1.69 (1)	2.634 (3)	155.71 (2)
O5	--	H5B	.. O2	0.98 (2)	1.70 (2)	2.646 (3)	160.74 (2)
C9	--	H9B	.. C11	0.97 (2)	2.82 (4)	3.686 (5)	150.53 (2)
C11	--	H11B	.. O4	0.96 (3)	2.58 (5)	3.530 (5)	169.01 (3)
C13	--	H13A	.. O3	0.96 (3)	2.41 (4)	3.028 (4)	122.73 (4)
C13	--	H13B	.. O4	0.96 (3)	2.48 (4)	3.435 (4)	174.02 (2)
C14	--	H14A	.. O1	0.96 (3)	2.49 (4)	2.911 (5)	106.12 (3)

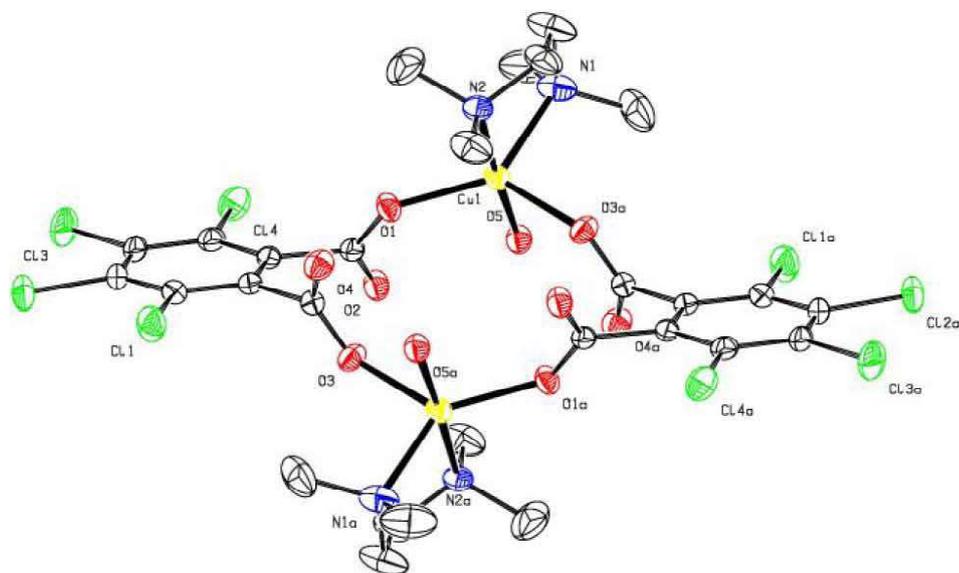


Figura 4.34 ORTEP del dímero dinuclear, compuesto *11* (elipsoides térmicas al 40%)

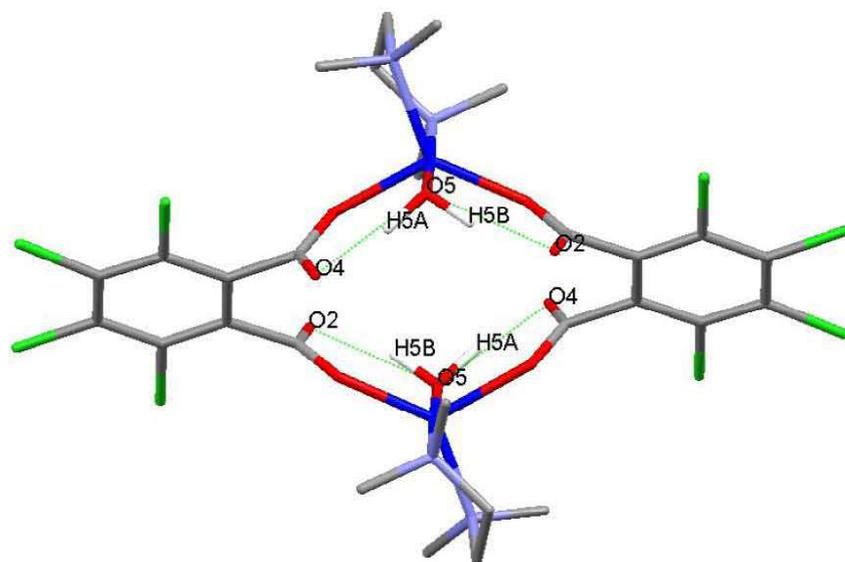


Figura 4.35 Enlaces de hidrógeno intramoleculares del Compuesto *11*

4.2 Estabilidad Térmica

El análisis de los compuestos se hizo con muestras cristalinas en un intervalo de temperatura de 25-800° C. Las estructuras que contienen perclorato no se analizaron debido a que son potencialmente explosivas y pueden dañar el termopar del analizador TG.

El compuesto **1** pierde el 82.5% de su peso en forma continua en el intervalo de 160-700°C. El termograma en este intervalo no presenta mesetas. Esta pérdida se atribuye a tres moléculas de agua (de las cuales dos se encuentran coordinadas y una es de cristalización) y a la descomposición de dos moléculas de DCl-ft, y dos moléculas de tmen (peso calculado 81.9%). El producto final es CuO con un porcentaje 17.5% cercano al porcentaje calculado de 18.07%.

El compuesto **3**, pierde el 4.91% de su peso entre 150 y 165 °C, que corresponde a una molécula de agua de coordinación (peso calculado 4.97%), En un intervalo de 270 a 390°C se pierde abruptamente el 71.92% del peso, porcentaje que se puede relacionar con la descomposición de una molécula de ift²⁻ y una molécula de tmen, que tienen un peso calculado del 72.95%. Por encima de 400 °C se obtiene un peso final del 23.04%, correspondiente al óxido de cobre (calculado 22.0%).

El compuesto **5**, pierde el 79.04% de su peso entre 260° y 510 °C. La pérdida se atribuye a la descomposición de una molécula de 5-NO₂ift y una molécula de tmen (peso calculado 79.46%). El producto final es de nuevo el óxido de cobre, como remanente se obtiene 21.06% del peso total, (peso calculado para el óxido es 20.45%).

Para el compuesto **9**. De 200 a 400 °C se pierde el 82.78%, atribuible a dos moléculas de Tf-ift y dos de tmen, que tienen un peso calculado del 82.50%. Después de 400 °C se obtiene el 17.25% de la muestra, que corresponde al CuO (peso calculado 17.63%).

El análisis para **10**, muestra la pérdida del 8.1% de peso entre 150-180°C debido a la pérdida de dos moléculas de agua de coordinación (calculado 7.96%). En un intervalo de 260-350 °C pierde el 74.8%, que se atribuye a la descomposición de una molécula de Tf-ift y una de tmen (peso calculado 74.35%). Como porcentaje final se obtuvo el 17.50% del peso total, peso similar al del CuO 17.60%.

El compuesto **11**, pierde dos moléculas de agua entre 140-180 °C, las cuales se deducen por la pérdida del 3.45% de la muestra (calculado 3.63%). La muestra también pierde el 81.1% de peso en el intervalo de 280 a 330°C , que puede relacionarse con la descomposición de dos moléculas de TCl-ft y dos moléculas de tmen (calculado 80.45%). El porcentaje final que se obtiene es del 15.45%, lo que corresponde al CuO (calculado 15.9).

4.3 Correlación Espectro – Estructura

Los espectros IR de los compuestos **1,10-11** muestran una banda ancha en $3406-3445\text{ cm}^{-1}$ asignada a la vibración de tensión del O–H de las moléculas de agua. [44] Por otra parte los polímeros **4,6,7** y **8** formados por unidades dinucleares exhiben una banda mediana característica cerca de 3580 cm^{-1} , señal asignada a la absorción de los grupos hidróxo que puentean a los iones Cu(II). Los grupos μ -hidróxo y las moléculas de agua pueden ser diferenciados por la presencia del movimiento de flexión H-O-H, el cual produce una banda media en la región de $1600 - 1650\text{ cm}^{-1}$ [44]. Los aniones perclorato de **4,6,7** y **8**, se pueden observar a través de la banda intensa que se sitúa en 1100 cm^{-1} . [45] Los grupos COO de los compuestos derivados del ácido ftálico **1,2,10,11** muestran una banda en un intervalo de 1613 a 1574 cm^{-1} debido a al movimiento de tensión asimétrico y $1382-1392\text{ cm}^{-1}$ para el movimiento de tensión simétrico. Sus posiciones e intensidades son similares a las estructuras poliméricas reportadas que contienen ftalatos. [46] y la separación entre estas frecuencias tiene un intervalo de 230 a 192 cm^{-1} , dato que esta de acuerdo con la coordinación monodentada para los carboxilatos.[45, 47].

El espectro IR para los compuestos formados por isoftalato **3, 5** muestran dos bandas intensas en aproximadamente 1610 y 1350 cm^{-1} para el movimiento del COO de tensión asimétrico y simétrico respectivamente, la diferencia entre las bandas es de 260 cm^{-1} , valor para unidades monodentadas. Para los compuestos **4,6,7** y **8** las bandas están localizadas en 1570 y 1410 cm^{-1} con una separación de 170 cm^{-1} que corresponde a los carboxilatos coordinados en forma tetrakis(modentada). [45]

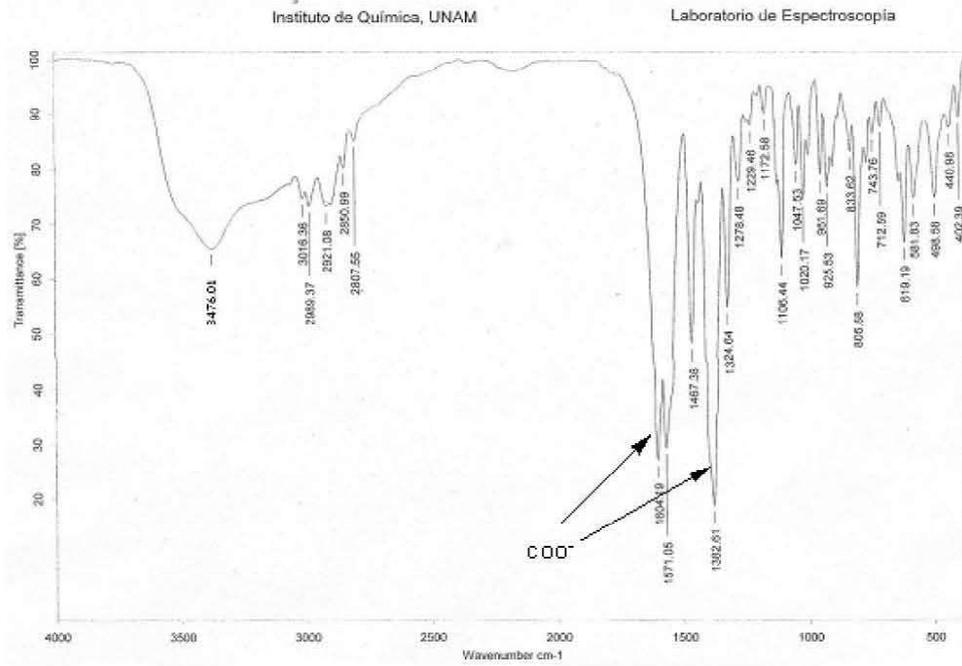


Figura 4.36 Espectro IR del Compuesto 1

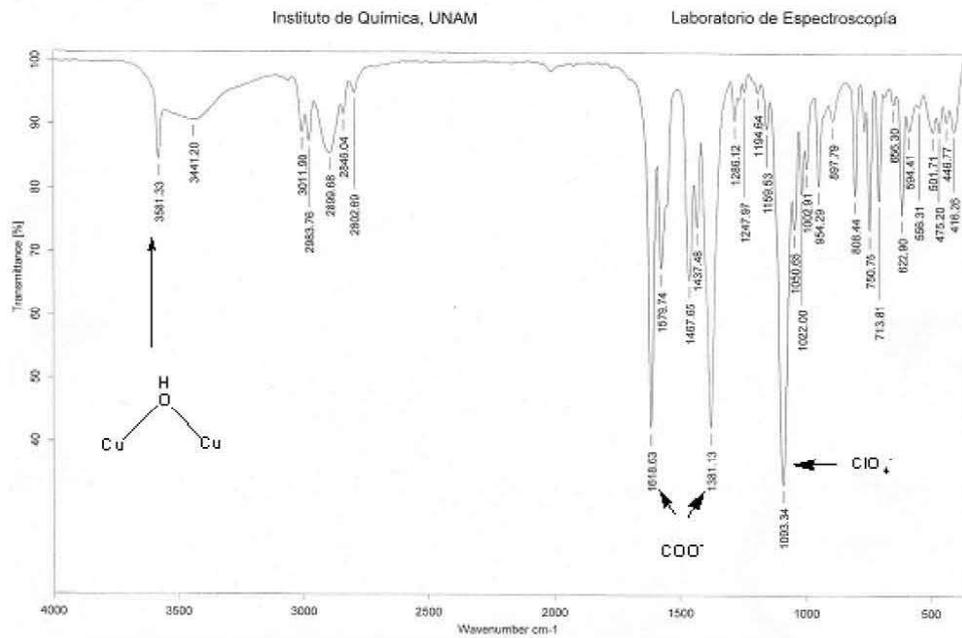


Figura 4.37 Espectro IR del Compuesto 4

DISCUSIÓN

En las Figuras 5.1 y 5.2 se muestra un panorama general de todos los compuestos sintetizados, el ácido bencendicarboxílico que se utilizó como bloque constructor orgánico para cada uno de los compuestos y la influencia del pH en las reacciones. Para los sistemas terciarios Cu/tmen/derivados del ftalato, se observó una riqueza estructural en los productos, ya que se obtuvieron diferentes arquitecturas como: un macrociclo dinuclear, una cadena unidimensional formada por enlaces de hidrógeno de complejos mononucleares y polímeros de coordinación unidimensionales con diferentes geometrías para el ion metálico. Estos sistemas se ven muy influenciados por las condiciones de reacción, y se observó que a pH básico se promueve que los iones Cu(II) sean puenteados a través de grupos hidroxilo. Trabajos anteriores en nuestro laboratorio dieron también como conclusión que a pH básicos y en presencia de ftalatos se promueve la generación de estructuras polinucleares.

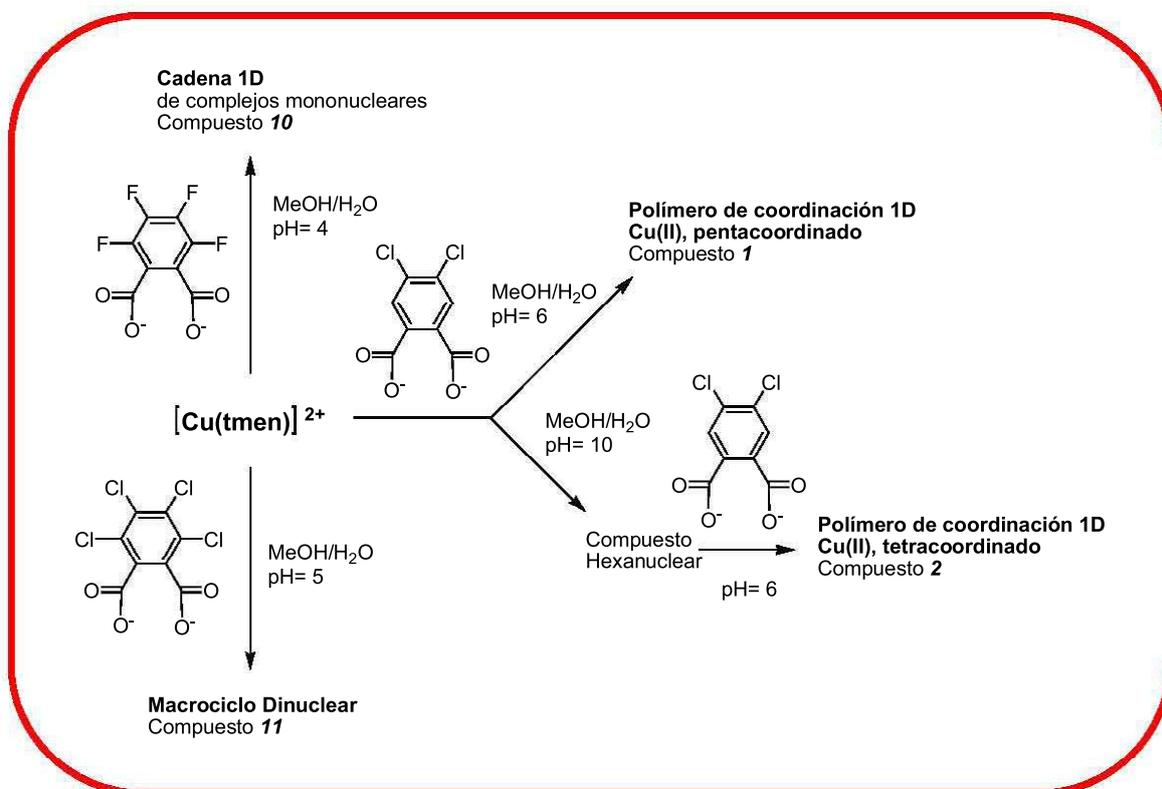


Figura 5.1 Familia de compuestos orgánico-inorgánicos obtenidos por ensamble de $[Cu(tmen)]^{2+}$ con derivados de ftalatos a diferentes valores de pH

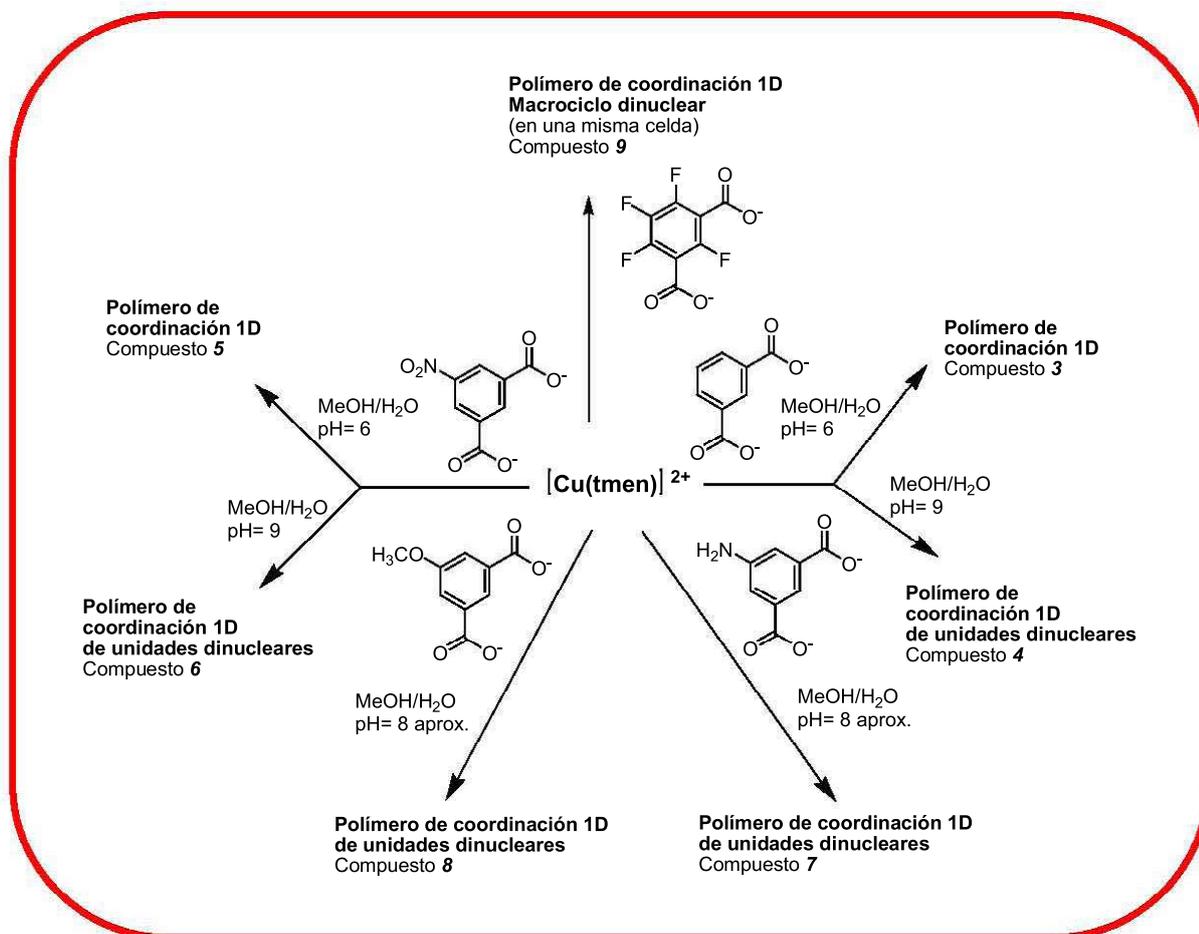


Figura 5.2 Familia de compuestos orgánicos-inorgánicos obtenidos por ensamble de $[\text{Cu}(\text{tmen})]^{2+}$ con derivados de isoftalatos a diferentes pH's

Las estructuras cristalinas de *1-9* demuestran que un conector intermolecular como los ácidos bencendicarboxílicos pueden ser combinados con el complejo $[\text{Cu}(\text{tmen})]^{2+}$ y crear una familia de materiales híbridos orgánicos-inorgánicos donde todos muestran el mismo motivo supramolecular en forma de cadenas monodimensionales.

Cuando un ion $\text{Cu}(\text{II}) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ es bloqueado en dos posiciones con una amina bidentada como la tmen, se pueden preparar exitosamente polímeros de coordinación 1D, si se usa como ligante puente el dianión isoftalato o isoftalatos sustituidos en la posición 5.

El autoensamble de los bloques constructores de nuevo esta influenciado por el pH y cuando la reacción se lleva a cabo en un pH aproximado a 6 se obtienen dos polímeros de coordinación derivados de la unidad mononuclear $[\text{Cu}(\text{tmen})(5\text{-Xift})]_{1D}$. Si el pH es básico (en un intervalo de 8-10), se promovió la construcción de cuatro polímeros pero de unidades dinucleares $[\text{Cu}_2(\text{ift})(\mu\text{-OH})(\text{tmen})_2]_{1D}$ esto es por la capacidad del grupo hidroxilo de unir a dos iones Cu(II) a través de un puente en forma de μ -hidróxido. De esta manera, es posible dirigir el autoensamble de un sistema ternario Cu/tmen/ift²⁻ (donde el ift²⁻ puede estar sustituido en la posición 5; X=H, NO₂, NH₂, OMe) hacia un tipo de polímero o el otro, solo con modificar el pH de la reacción, variable que nos sirve como un interruptor molecular en la síntesis para controlar la construcción de las estructuras finales. Para el caso del polímero mononuclear se obtuvieron dos ejemplos con los siguientes sustituyentes X=H, NO₂ (compuestos **3,5**) y para el tipo de polímero formado por unidades dinucleares se sintetizaron cuatro ejemplos con los sustituyentes X= H, NO₂, NH₂, OMe (compuestos **4,6,7,8**). Sin embargo, existen evidencias espectroscópicas (IR) de la formación de los polímeros mononucleares para los sustituyentes X= NH₂, OMe. Para el caso de NH₂, los cristales se descomponen muy rápido, tan rápido como sacarlos de la solución donde crecieron y montarlos en el difractómetro aun y cuando se lleve a cabo la recolección a baja temperatura. Cuando se tiene el sustituyente X= MeO no se forma un monocristal adecuado para la difracción de rayos-x.

En cuanto a la geometría alrededor del cobre, se observó que cuando los bencendicarboxilatos se coordinan en forma syn-anti bis(monodentada), la geometría obtenida es de pirámide de base cuadrada, donde el plano de la base está ocupado por dos nitrógenos de la tmen y dos oxígenos de diferentes carboxilos en tanto que la posición apical, la cual tiene la mayor longitud de enlace, está ocupada por una molécula de agua. Se tienen dos casos poco comunes donde una molécula de agua se encuentra coordinada en la base de la pirámide (Compuestos **1, 10**).

También se observó que cuando los bloques constructores que se quieren ensamblar son unidades dinucleares $\text{Cu}(\text{tmen})(\mu\text{-OH})\text{Cu}(\text{tmen})$, el dianión isoftalato se coordina en forma tetrakis(monodentada), esto es debido a que la distancia que se encuentra entre los iones Cu(II) puenteados, y entre los átomos de oxígeno del carboxilato favorece que se

ensamblen de esta forma y aunque la distancia entre los oxígenos es mayor que la de los iones Cu(II) el par libre del oxígeno que se coordina al ion metálico esta en dirección al Cu(II). (Ver Figura 5.3) Tan, es así, que los oxígenos de carboxilatos de diferentes if^{2-} ocupan, tanto las posiciones de la base de la pirámide y las posiciones apicales de los dos iones Cu(II), desplazando a todas las moléculas agua que originalmente estaban enlazadas a los iones metálicos. Otros dos ejemplos de este modo de coordinación para el if^{2-} se da cuando dos iones Cu(II) están a una distancia de 3.121(2) Å y de 3.486(2) Å [38,39].

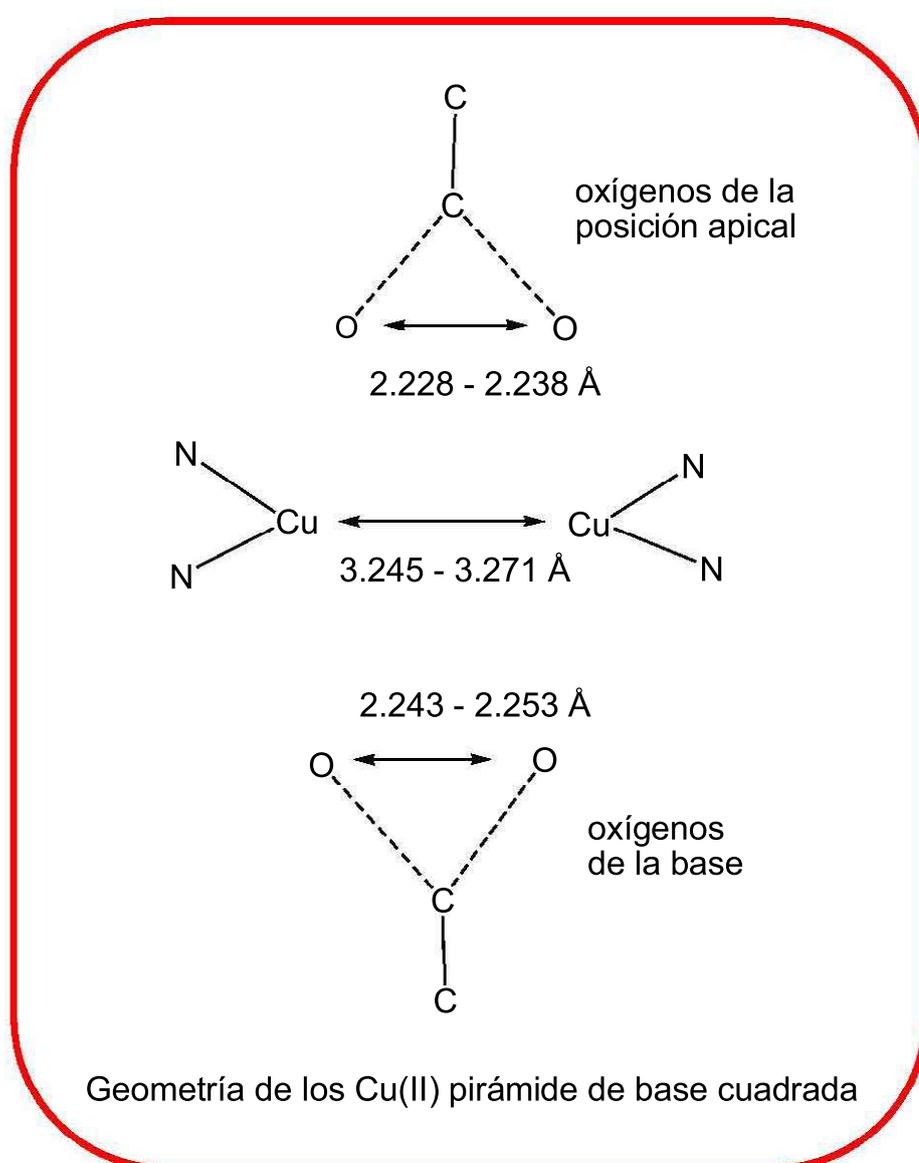


Figura 5.3 Análisis del modo de coordinación tetrakis(monodentado) para isoftalatos

Por otra parte cuando se usó ligantes dicarboxílicos en posición orto, se observó que la sustitución de las posiciones 3 y 6 del anillo aromático produce un efecto sobre la arquitectura supramolecular. Si no se encuentran sustituidos, la síntesis se dirige a formar polímeros de coordinación unidimensionales, como lo revelan los compuestos **1** y **2**. Sin embargo, al sustituir los dos átomos de hidrógeno del anillo por dos átomos de cloro, como en el compuesto **II**, se forma un macrociclo dinuclear, debido a los fuertes enlaces de hidrogeno $O-H \cdots O$ entre las moléculas de agua coordinada en la posición apical y los oxígenos no coordinados de los carboxilatos.

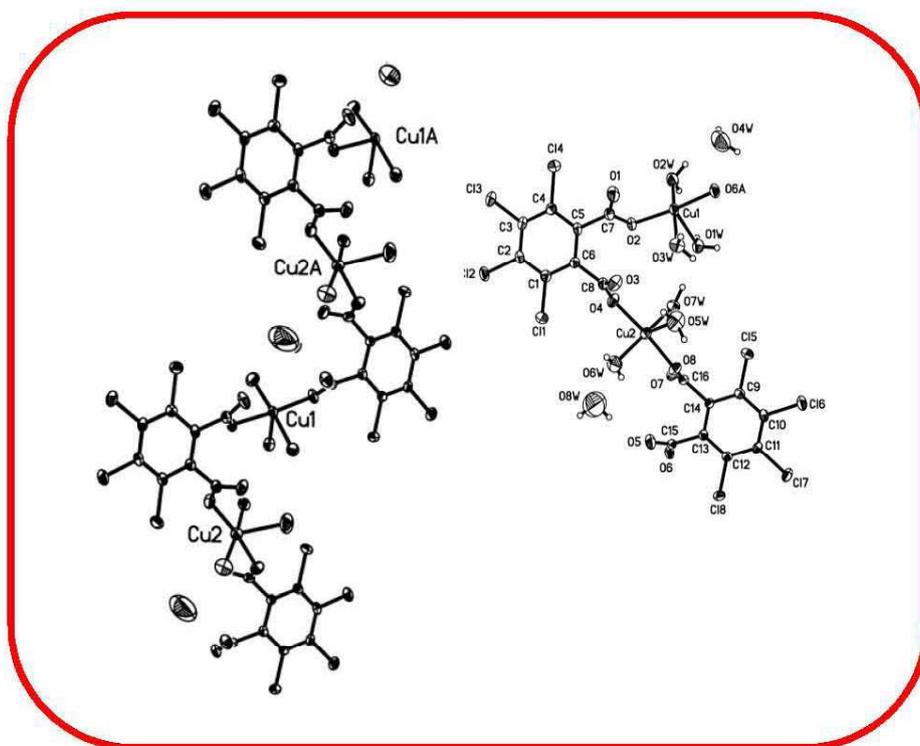


Figura 5.4 ORTEP de la celda unitaria y el polímero de coordinación 1D $Cu(TClft)(H_2O)_3$

Pareciera ser que la generación de estos enlaces de hidrógeno es consecuencia del efecto estérico, y es que si fuera una cadena 1D, los átomos de cloro estarían muy cerca entre ellos, primero por que son cuatro átomos de cloros por cada anillo y segundo por que la amina tmen tiene cuatro grupos metilos lo que forzaría a los cloros a estar mas cerca, hecho que no sucede. Y aunque son escasos los ejemplos de polímeros de coordinación donde se

use un dianión ftálico tetrasustituido, existe el polímero $\text{Cu}(\text{TCl-ft})(\text{H}_2\text{O})_3$, [40] (ver Figura 5.4) estructura con los mismos componentes que el macrociclo dinuclear de **11**, excepto por que está ausente la amina bidentada tmen, por lo tanto tampoco están los cuatro grupos metilo, lo que permite que los anillos aromáticos con sus cuatro átomos de cloro estén mas alejados, generando así cadenas 1D.

Si están presentes los dos ligantes tmen y TCl-ft, la forma para que estén lo mas alejados posible los dianiones tetracloroftalato, es que se encuentren en posiciones opuestas como lo muestra la Figura 5.5. En resumen la generación del dímero nuclear se debe al efecto estérico de los dos ligantes tanto de la amina bidentada como del TCl-ft, lo que origina un segundo efecto, la formación de enlaces de hidrógeno que terminan por dirigir la generación espontánea del macrociclo.

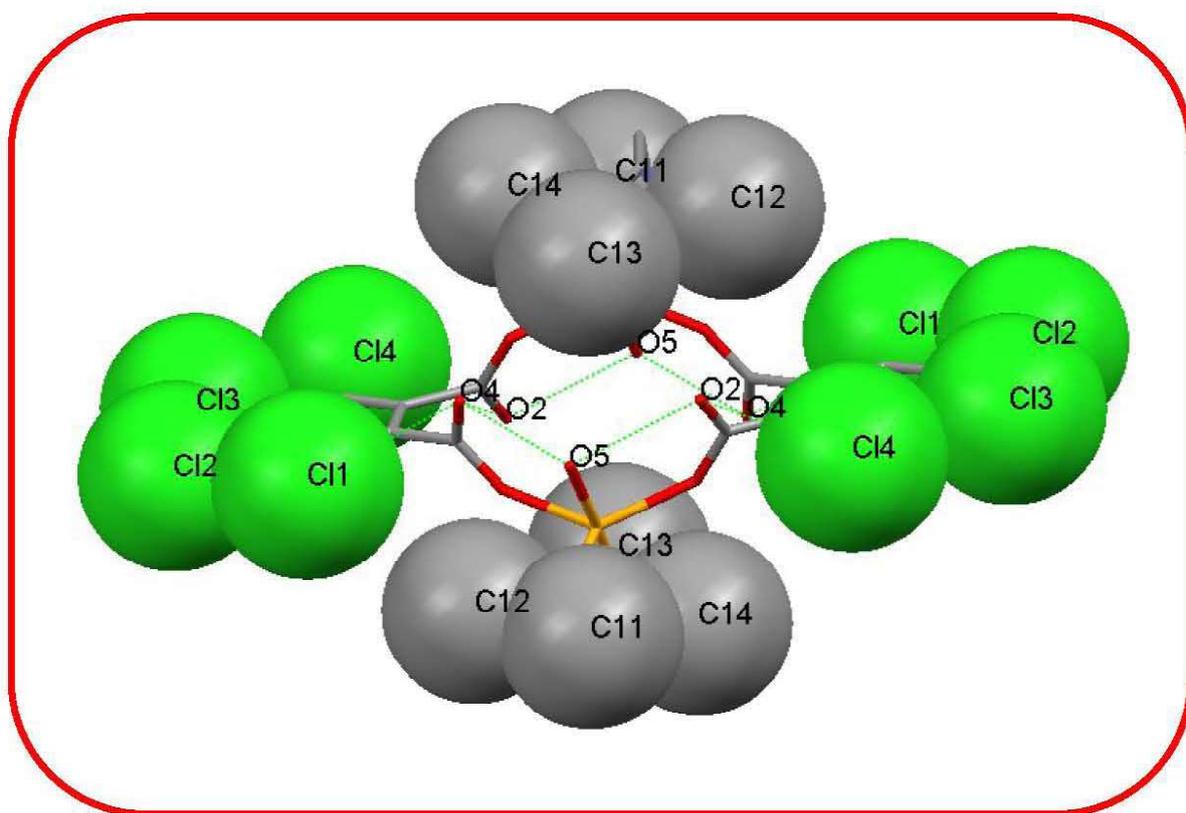


Figura 5.5 Dímero dinuclear **11**, con los radios de van der Waals para los átomos de cloro y carbono de los metilo de tmen

Cuando se usa tetrafluorftalato, se forma una cadena monodimensional ordenada por enlaces de de hidrógeno del tipo $O-H\cdots O^-$ (entre las moléculas de agua coordinadas en la posición apical y los átomos de oxígeno del carboxilato del TF-ft). Son pocos los estudios acerca de los enlaces de hidrógeno que tienen como donador a una molécula de agua que se encuentre coordinada a un metal, son menos aun mencionados como probables sintones o interacciones confiables para ordenar complejos, por esta razón decidimos hacer un estudio estadístico entre 67 estructuras reportadas en la CSDB que presentan enlaces de hidrógeno similares a los del compuesto **10** (Figura 5.7)

En el Histograma 1 se observa que la mayor frecuencia para la distancia $H\cdots O$ esta en 1.8 Å. El Histograma 2 grafica la distancia $O\cdots O$, el intervalo de distancia donde se encuentra esta interacción es de 2.602 a 3.028 Å, con una media de 2.761 Å.

Una característica importante para que un enlace de hidrógeno pueda ser utilizado en ingeniería de cristales es que sea una interacción anisotrópica, con alta direccionalidad, cercana a un ángulo de 180° . El Histograma 3 muestra una tendencia clara hacia 180° para el ángulo $O-H\cdots O$, el intervalo de los valores es de 150 a 180 [49]. Si comparamos este valor de ángulo con el valor mas común que se presenta en el sintón de los ácidos carboxílicos que es de 160° (sintón usado en ingeniería de cristales) observamos que la interacción estudiada es mas direccional que la de los ácidos dicarboxílicos. Un ejemplo mas de este tipo de interacción esta en el del complejo tetra-acuobis(3,5-piridindicarboxilato- κN)cuprato(II) de etilendiamonio dihidratado Figura 4.6 [48] el cual ordena al dianión cuprato en cadenas 1D como consecuencia de las interacciones $O-H\cdots O^-$ (entre moléculas de agua coordinadas al metal y carboxilatos desprotonados), cada ion Cu(II) tiene cuatro moléculas de agua coordinadas, las cuales quedan orientadas en una posición adecuada para interactuar con los carboxilatos del ligante 3,5-piridendicarboxilato de otra molécula como se muestra en la Figura 5.6. Los valores para distancia $H\cdots O$, $O\cdots O$ y ángulo $O-H\cdots O$ son 1.837(2), 2.628(2) Å y 168.69° respectivamente.

Si bien podríamos considerar a este enlace de hidrógeno como un enlace de hidrógeno clásico, por que está entre dos átomos electronegativos, y cumple con los parámetros de distancia necesarios para que lo sea, es importante tomar en cuenta que la direccionalidad en su ángulo puede permitir el diseño y la predicción de las estructuras cristalinas. Pero mas allá de las distancia y ángulos, que se observan en las estructuras analizadas y en el

compuesto **10**, podemos hacer notar que este enlace de hidrógeno es la interacción predominante en la estructura cristalina, ya que es capaz de ordenar a los complejos de **10** en una cadena 1D con una topología que se repite, en forma de una cadena de anillos $R_4^2(8)$, lo que pone a esta interacción como una herramienta mas en la ingeniería de cristales, capaz de ser utilizada para diseñar y predecir estructuras cristalinas.

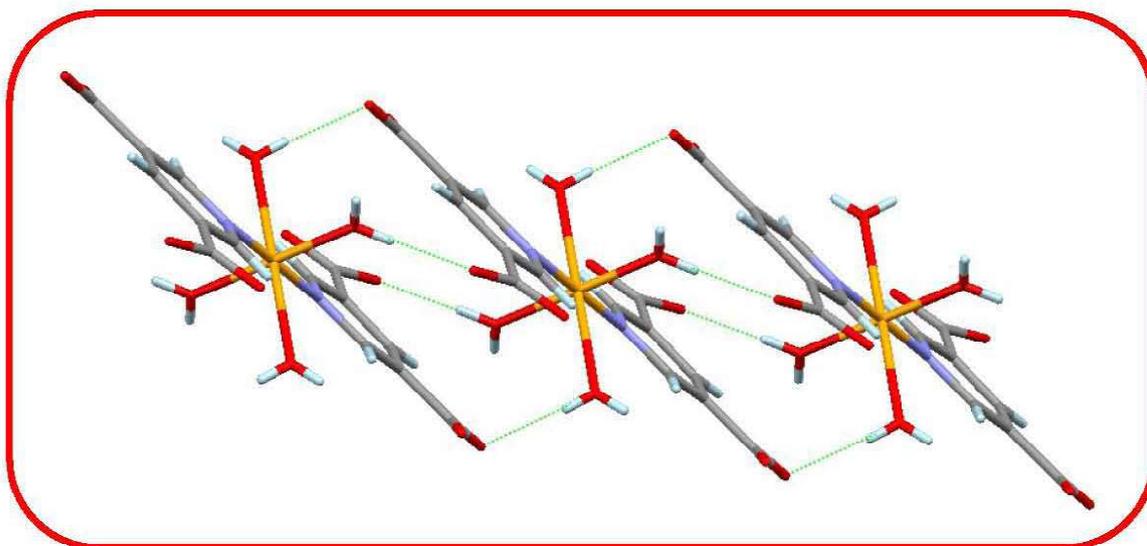


Figura 5.6 Interacción O-H...O (entre moléculas de agua coordinadas y carboxilatos) del complejo tetracuabis(3,5-piridin dicarboxilato- κN)cuprato(II) de etilendiamonio dihidratado.

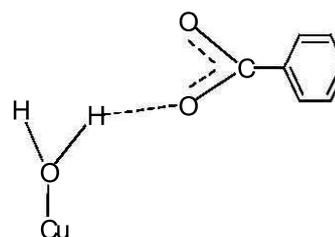
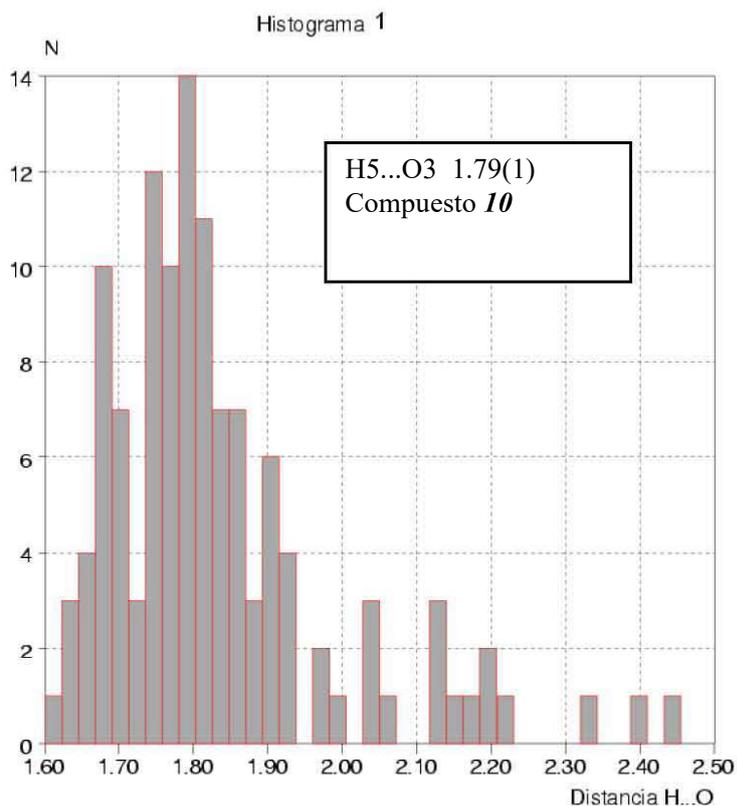
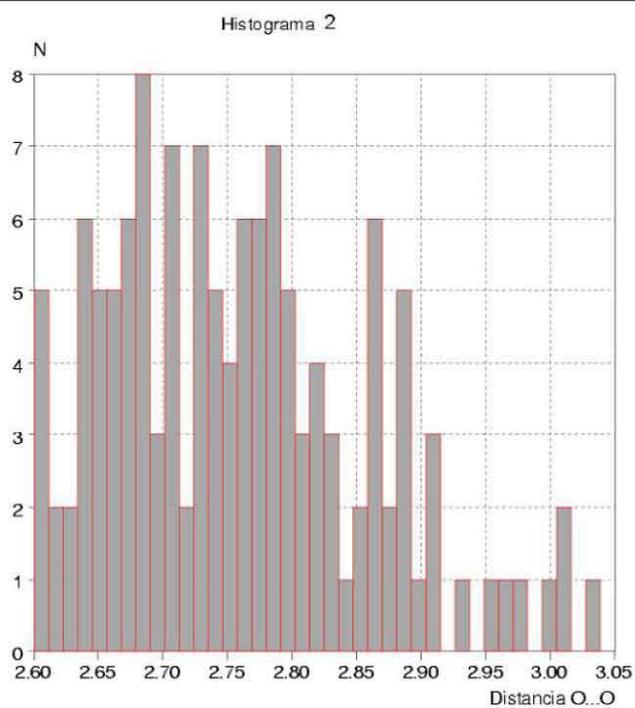


Figura 5.7 a Interacción analizada

Figura 5.7b Histogramas de 67 estructuras analizadas en la CSDB
 1) distancia H...O 2) distancia O...O3) ángulo O-H...O



La distancia O5...O3 para el compuesto **10** es 2.75(3) Å y el ángulo O5-H...O3 es 169(3) °

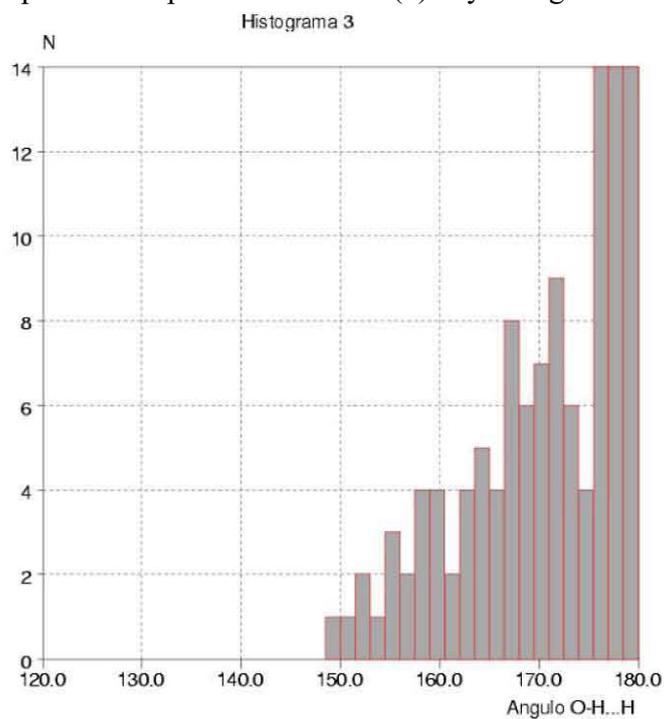


Figura 5.7 b Histogramas de 67 estructuras analizadas en la CSDB 1) distancia H...O 2) distancia O...O 3) ángulo O-H...O

Isomerismo supramolecular en una misma celda

La rica química de coordinación del Cu(II) produce una gran variedad de geometrías de coordinación con diferentes distorsiones haciendo posible obtener estructuras como las del compuesto **9**, donde dos estructuras coexisten en una misma celda, hecho poco común. Los sistemas donde se ha presentado esta característica es en sistemas ternarios del tipo Cu/amina/dicarboxilato, un ejemplo es con 2,2-bpy y oxalato, donde se describió al Cu(II) como un químico Janus, es decir un ion metálico versátil y poco predecible [41] en este caso se obtuvo un compuesto mononuclear y un compuesto dinuclear con dos diferentes geometrías de coordinación cuadrado plana y pirámide de base cuadrada distorsionada respectivamente. Un ejemplo más se presentó con la amina dien y 3,4,9,10-perilnetetracarboxilato generando una estructura mononuclear, una dinuclear, y una cadena, con geometrías de pirámide de base cuadrada para el Cu(II) en los tres casos. [42] En todos los casos la posición apical tiene la mayor longitud de enlace con una distancia desde 2.117 hasta 2.247 Å y esta ocupada por una molécula de agua similar al macrociclo dinuclear de **9**.

Lo interesante del compuesto **9** no solo radica en tener dos estructuras en la misma celda, si no también, que es un ejemplo de isomerismo supramolecular. De acuerdo con Zaworotko los isómeros supramoleculares son superestructuras con diferentes topologías ensambladas a partir de los mismos bloques constructores. [43] En este contexto tenemos dos isómeros supramoleculares formados por los bloques constructores $[\text{Cu}(\text{tmen})]^{2+}$ y TF-ift^{2-} , que se encuentran en la misma celda. En la Figura 5.7 se muestra dos isómeros supramoleculares reportados, los cuales se sintetizaron con los bloques constructores Cu(II) y $5\text{-NO}_2\text{ift}^{2-}$. El primero es un hexágono formado por 6 iones Cu(II) y 6 aniones $5\text{-NO}_2\text{ift}^{2-}$ El segundo es el polímero de coordinación 1D, para los dos casos el Cu(II) esta en forma de pirámide de base cuadra. La diferencia con el compuesto **9**, es que los isómeros se obtuvieron de forma independiente y no en una misma celda.

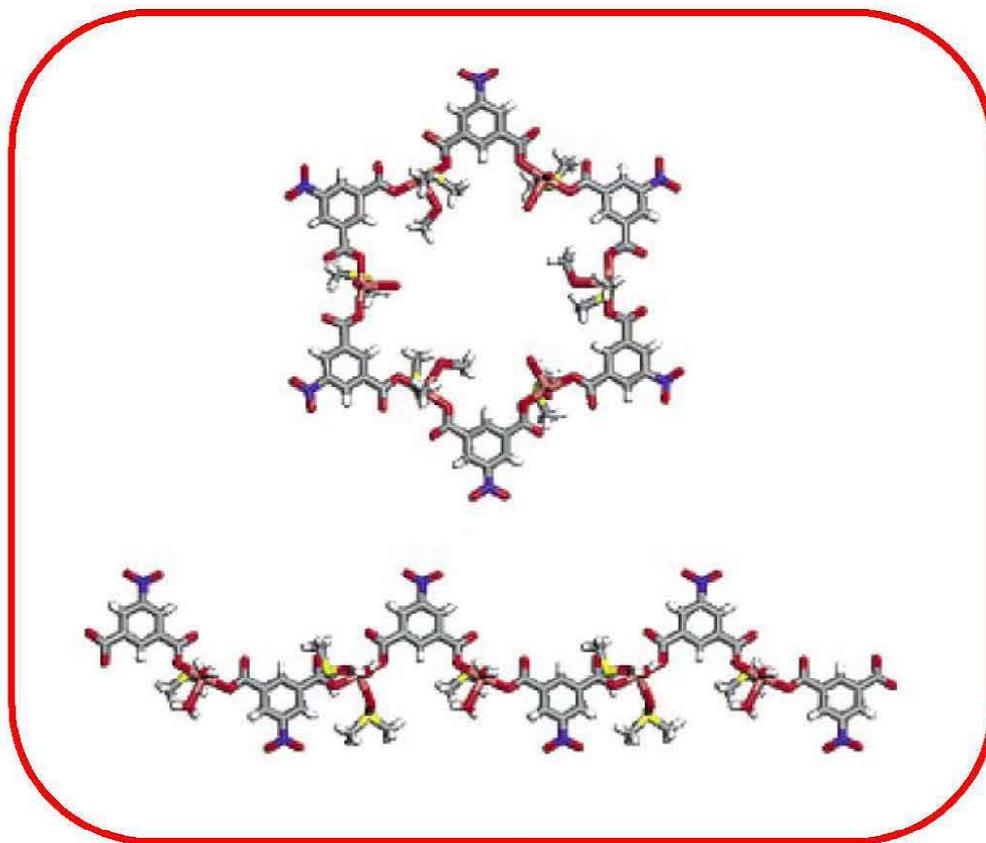


Figura 5.8 Estructura cristalina de dos isómeros supramoleculares: un hexágono y una cadena en zig-zag 1D

Tanto para los isómeros reportados como para los isómeros de **9**, pareciera ser que la posibilidad de construir moléculas discretas o las cadenas 1D son consecuencia de las posibles arquitecturas que se pueden formar cuando existe un ligante conector con un ángulo de 120° entre los carboxilatos como muestra la Figura 5.8 . (a) Un hexágono, (b) una cadena 1D en forma de hélice, (c) una cadena 1D en forma de zigzag. Sin embargo, cuando el ion Cu(II) solo tiene sitios de coordinación disponibles que están aproximadamente a 90° , el hexágono no se puede formar pero si un macrociclo dinuclear (d), estructura que se sintetizó cuando se usó el complejo $[\text{Cu}(\text{tmen})]^{2+}$ en lugar del ion Cu(II). Termodinámicamente y por simetría las estructuras cerradas discretas son más favorecidas que los isómeros supramoleculares de los polímeros abiertos. [43]

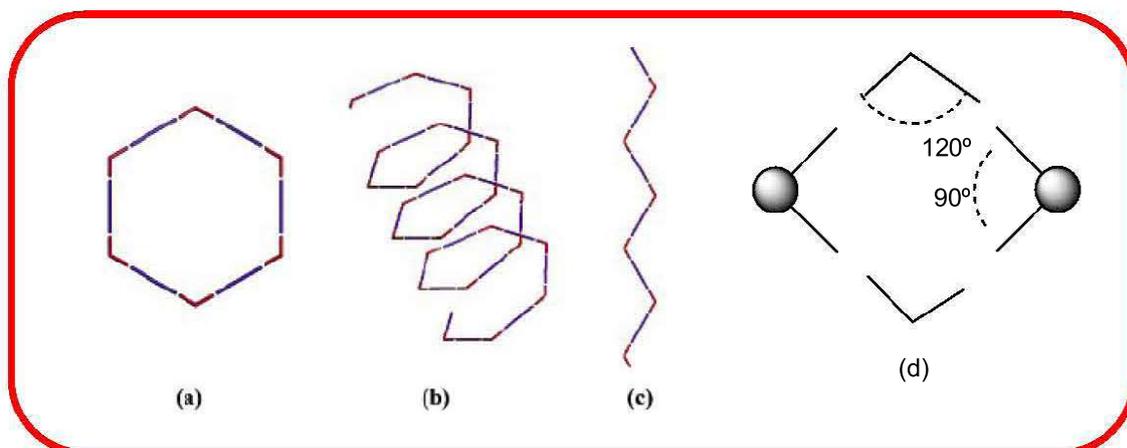


Figura 5.9 Representación esquemática de 4 isómeros supramoleculares posibles cuando se utiliza un ligante con un ángulo de 120° : a) un hexágono, b) cadena 1D en zigzag, c) cadena 1D lineal, d) dímero dinuclear

A continuación se presenta un resumen.

1. El complejo $[\text{Cu}(\text{tmen})]^{+2}$, puede ser utilizado como bloque constructor para crear arquitecturas supramoleculares, específicamente cadenas monodimensionales y macrociclos cuando se usa un ácido bencendicarboxílico como segundo bloque constructor
2. La sustitución de la posición 5 de los ácidos isoftálicos con los grupos $\text{X} = -\text{H}, -\text{NO}_2, -\text{NH}_2, -\text{OMe}$, no afecta en la construcción de las cadenas unidimensionales. Aun cuando se tenga un grupo reactivo como el $-\text{NH}_2$.
3. El autoensamble de las estructuras supramoleculares entre los bloques constructores $[\text{Cu}(\text{tmen})]^{2+}$ y ácidos bencendicarboxílicos esta fuertemente influenciado por el pH. Variable que puede ser usada para controlar el tipo de polímero que se desea sintetizar. En forma general cuando el pH es básico se promueve la formación de entidades polinucleares a través de puentes μ -hidróxo, pero si el pH es aproximadamente de 6 se promueve la síntesis de cadenas infinitas 1D que tienen como unidad $[\text{Cu}(\text{tmen})(\text{dicarboxilato})]_{1\text{D}}$.

a) Cuando se usa un derivado del ácido isoftálico se puede controlar para un mismo sistema ternario Cu/tmen/isoftalato, la obtención de dos tipos de polímeros unidimensionales, los formados por unidades $[\text{Cu}(\text{tmen})(5\text{-Xift})]_{1\text{D}}$ y los que están ensamblados con unidades dinucleares $[\text{Cu}_2(\text{ift})(\mu\text{-OH})(\text{tmen})_2]_{1\text{D}}$. El pH de la reacción puede ser usado como un interruptor molecular para dirigir la construcción hacia un producto o el otro.

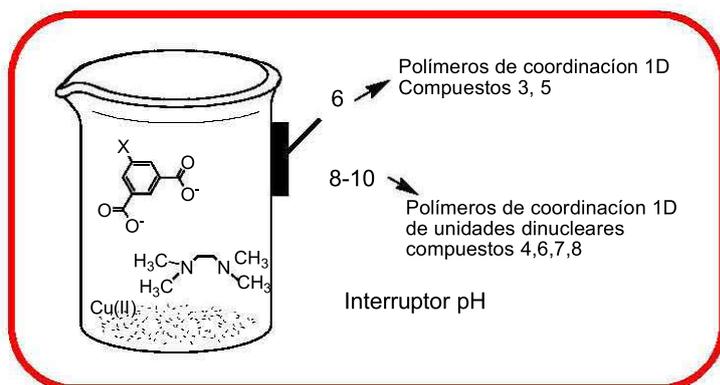


Figura 5.10 Switch molecular (pH) para sistemas ternarios Cu/tmen/5X-isoftalato. Dirige la reacción hacia un polímero 1D o un polímero de unidades dinucleares.

b) Cuando se ensamblan bloques $[\text{Cu}(\text{tmen})]^{2+}$, con derivados de ácidos ftálicos sustituidos en la posición 4 y 5 como el DCl-ft, se puede obtener el polímero de coordinación unidimensional, si se la reacción se lleva acabo a un pH aproximado de 6.

Si el pH es básico 7-10, se obtienen entidades polinucleares, una de ellas es un compuesto hexanuclear, que puede se utilizado como un nuevo bloque constructor para construir un nuevo polímero de coordinación 1D (polímero sintetizado a un pH aproximado de 6). La diferencia entre el primer polímero y el segundo es la distancia entre los iones Cu(II), mientras que para el primero se obtienen distancias alternadas de corta-larga, en el segundo se mantiene una distancia fija para los Cu(II). Característica que hace relevante a este sistema por que se ha logrado obtener dos diferentes cadenas 1D formadas de la misma unidad $[\text{Cu}(\text{tmen})(\text{DCl-ft})]$.(Compuestos 1,2)

c) Por otra parte si el ácido ftálico esta sustituido en la posición 3 y 6 como el TCl-ft, el autoensamble se orienta hacia la obtención de un macrociclo (dímero dinuclear). Se observa que los efectos estéricos de los sustituyentes en estas posiciones ayudan a obtener el macrociclo. Además de los puentes intramoleculares que pueden ser formados con

moléculas de agua en la posición apical de la geometría del ion metálico y los oxígenos de los carboxilatos. Si el sustituyente en las posiciones 3 y 6 es menos voluminoso como el fluor, lo que se forma es una cadena unidimensional unida por enlaces de hidrógeno, del tipo O-H...O entre carboxilatos desprotonados y moléculas de agua que están en la posición apical, el estudio estadístico realizado a 67 estructuras que presentan una interacción similar, muestra que es un enlace de hidrógeno clásico con los parámetros necesarios para que lo sea. Lo cual es importante por que nulos son los trabajos para proponer a este tipo de interacciones como un sintón. Este enlace de hidrógeno resulta particularmente interesante por que su entendimiento puede ayudar a ordenar complejos que tengan moléculas de agua coordinadas, y es que al estar coordinada la molécula de agua, en cierta forma esta “anclada” al ion metálico y es capaz de formar puentes de hidrogeno que sean direccionales y confiables. El compuesto **10** muestra esta característica y es que mas allá de los parámetros de un puente de hidrogeno, lo que si se observa es que esta interacción es capaz de ordenar los complejos en una cadena unidimensional, teniendo un motivo que es repetitivo, que es uno de los fines de la ingeniería de cristales.

4. Se observó que para unidades dinucleares del tipo $[\text{Cu}_2(\mu\text{-OH})(\text{tmen})_2]$, el modo de coordinación de los ácidos becendicarboxílicos se repite en todos los casos, tetrakis(monodentada), la serie de cuatro ejemplos obtenidos muestran que cuando dos iones Cu(II) se encuentran a una distancia aproximada de 3.2 Å. los carboxilatos se coordinaran de este modo. También se observo en IR para este tipo de unidades dinucleares una banda cercana a 3580 cm^{-1} de intensidad mediana y fina, la cual puede proporcionar la evidencia de un puente μ -hidroxo entre dos Cu(II).

5. La mayoría de los compuestos analizados colapsa al óxido aproximadamente a 400 °C. La excepción es el compuesto **6** $[\text{Cu}_2(\mu\text{-OH})(\text{tmen})_2(5\text{-NO}_2\text{ift})] \text{ClO}_4$, compuesto que empieza descomponer a una temperatura de 260 °C, y es que no presenta moléculas de agua que puedan perderse antes. La mayor temperatura alcanzada por una estructura antes de colapsar al CuO fue para el compuesto **1**, que termino de perder peso en 700 °C.

6. Los sistemas ternarios Cu/tmen/ácido bencendicarboxílico son buenos sistemas para obtener materiales cristalinos

7. Se obtuvo en el compuesto **9**, un ejemplo de dos isómeros supramoleculares coexistiendo en una misma celda (un macrociclo y un polímero unidimensional), lo que muestra una vez más la rica química del Cu(II) y a veces impredecible química de coordinación.

CONCLUSIONES

En esta sección se presentan de forma concreta los resultados más relevantes del proyecto, y se responde a la pregunta planteada acerca de que si los bloques constructores utilizados son bloques confiables para diseñar y predecir arreglos supramoleculares.

1 Estructura de los compuestos

Sistema terciario Cu/tmen/1,2-bencendicarboxilato

1. El sistema Cu/tmen/DCl-ft, es un sistema con riqueza estructural y con gran versatilidad para formar cuatro diferentes estructuras, de las cuales dos son polímeros de coordinación unidimensionales. La síntesis de las estructuras es controlada por el pH de reacción de la siguiente manera.

- a) pH= 6, el autoensamble se dirige hacia la formación de los polímeros 1D del tipo $[\text{Cu}(\text{tmen})(\text{DCl-ft})(\text{H}_2\text{O})]_{1\text{D}}$ y $[\text{Cu}(\text{tmen})(\text{DCl-ft})]_{1\text{D}}$.
- b) pH en un intervalo de 8 a 10, la síntesis se dirige hacia compuestos polinucleares.

En este proyecto solo se presentan los dos diferentes polímeros de coordinación unidimensionales. La diferencia radica en las distancia entre los iones Cu(II) y en la geometría de coordinación del ion metálico, mientras para uno existen dos distancias alternadas y una geometría de pirámide de base cuadrada para el otro solo existe una distancia y una geometría de cuadrado distorsionado.

2. El efecto de sustituir las posiciones 3 y 6 del dianión DCl-ft²⁻ hace que el autoensamble con el complejo $[\text{Cu}(\text{tmen})]^{2+}$ se pueda dirigir hacia dos arquitecturas supramoleculares de diferente dimensionalidad.

- a) Si las posiciones 3 y 6 están ocupadas por átomos de hidrógeno, como en el caso del DCl-ft, la síntesis se dirige hacia un polímero de coordinación unidimensional.

- b) Si las posiciones 3 y 6 están ocupadas por átomos de cloro, como el caso del TCl-ft, la síntesis se dirige hacia un macrociclo dinuclear como consecuencia de efectos estéricos y enlaces de hidrógeno intramoleculares.
3. El autoensamble entre los bloques constructores $[\text{Cu}(\text{tmen})]^{2+}$ y TF-ft, forma una cadena unidimensional de complejos mononucleares ordenados por enlaces de hidrógeno $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}^-$ (entre moléculas de agua y carboxilatos desprotonados de diferente molécula). Esta interacción es altamente direccional y puede servir como un sintón en ingeniería de cristales. Lo nuevo de proponer a este enlace como sintón es que el átomo donador del enlace es una molécula de agua coordinada al Cu(II) y no parte de una molécula orgánica como comúnmente se usa.

Sistema terciario Cu/tmen/ 1,3-bencendicarboxilato

1. El complejo $[\text{Cu}(\text{tmen})]^{2+}$ y el dianión 5-Xift⁻² (X= H, NO₂, NH₂, OMe) son bloques constructores confiables para construir polímeros de coordinación unidimensionales en forma predecible.
2. El pH de la reacción entre los bloques constructores $[\text{Cu}(\text{tmen})]^{2+}$ y 5-Xift⁻² puede ser empleado como un interruptor molecular para dirigir el autoensamble hacia dos diferentes tipos de polímeros unidimensionales. Si se emplea:
- a) pH aproximado a 6 se dirige la síntesis hacia polímeros del tipo $[\text{Cu}(\text{tmen})(5\text{-Xift})]_{1\text{D}}$
- b) pH con un rango de 8 a 10 se dirige la síntesis hacia polímeros formados de unidades dinucleares del tipo $[\text{Cu}_2(5\text{-Xift})(\mu\text{-OH})(\text{tmen})_2]_{1\text{D}}$
3. Para los polímeros del tipo a) la coordinación del 5-Xift⁻² favorecida es bis(monodentada). Para los polímeros del tipo b), la coordinación del 5-Xift⁻² es tetrakis(monodentada).

4. La geometría predominante del ion metálico para el bloque constructor $[\text{Cu}(\text{tmen})]^{2+}$ es de pirámide de base cuadrada distorsionada donde el ion metálico se sitúa por encima del plano de la base. Sin embargo, también se presenta la geometría de cuadrado.

5. El sistema terciario Cu/tmen/TF-ft es un sistema rico estructuralmente. A nivel molecular presenta dos diferentes geometría para el Cu(II), pirámide de base cuadrada y plano cuadrado. A nivel supramolecular se obtienen dos arquitecturas de diferente dimensionalidad, un macrociclo dinuclear (discreta) y un polímero unidimensional. Estructuras que son un ejemplo de isomería supramolecular, y que además coexisten en una misma celda cristalina.

Si comparamos a los dos ligantes conectores empleados, los derivados del ftalato y del isoftalato, podemos decir que el ensamble del complejo de Cu(II) con isoftalatos es más confiable para producir polímeros de coordinación unidimensionales.

Referencias

- 1 G.M.J. Schmidt, *Pure Appl. Chem.*, 27 (1971) 647.
- 2 G. R. Desiraju, *Crystal Engineering: the Design of Organic Solids*, Elsevier, Amsterdam, 1989.
- 3 J. Maddox, *Nature*, 335 (1998) 201.
- 4 D.J. Dunitz, *Pure Appl. Chem.*, 63 (1991) 177-185.
- 5 a) J.M. Lehn, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 27 (1998), 81-112.
b) J.M. Lehn, *Supramolecular Chemistry. Concepts and Perspectives.*, VCH, New York, 1995
c) J. W. Steed, J.L. Atwood, *Supramolecular Chemistry*, Ed. John Wiley & Sons, 2000
- 6 J.R. Gispert, *Química de Coordinación*, Ed. Omega, 2000
- 7 E.C. Constable, *Metals and Ligands Reactivity*, VCH, 1996
- 8 S.V. Kobluchin, E.F. Ferlon, S.R. Wilson, C.J. Lowerth, S.C. Zimmerman, *Angew. Int. Ed. Engl.*, 34 (1995) 2654
- 9 a) O.M. Yagui, H. Li, C. Davis, D. Richardson; *Acc. Chem. Res.*, 31 (1998) 474-484.
b) M.J. Zaworotko, in *Crystal Engineering: The Design and Application of Functional Solids*, NATO, ASI series, 1998.
c) A.M. Madalan, C. Paraschiv, J.P. Sutter, M. Schmidtman, A. Muller, M. Andruh, *Cryst. Growth & Des.*, 5(2) (2005) 707-711.
d) S.R Halper, M. R. Malachowski, H.M. Delaney, S.M. Cohen, *Inorg. Chem.*, 43(4) (2004) 1242-1249.
- 10 a) C.B. Aakeroy, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 38 (1999) 1815.
b) A.M. Beatty; *Coord. Chem. Rev.*, 246 (2003) 131-143.
c) A. Derk, Beaucham, J.S Loeb, *Chem. Eur. J.*; 8(22) (2002) 5084.
d) Mehmet V. Yigit, Kasim Biyikli, Brian Moulton, J.C. MacDonald, *Cryst. Growth & Des.*, 6 (2006) 63-69
- 11 J. Holliday, C.A. Mirkin, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 40 (2001) 2022-2043.
- 12 R.N.W. Baxter, J.M Lehn, *Chem. Commun.*, (1997) 1323-1324
- 13 a) J.R. Farrell, C.A. Mirkin, L.M. Liable, A.L. Rheingold, *J. Am. Chem. Soc.*, 120 (1998) 11834-11835.
b) J.R. Farrell, C.A. Mirkin, L.M. Guzei, A.L. Rheingold, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 37 (1998) 465.
- 14 Leininger, B. Olenyuk, P.J. Stang, *Chem. Rev.*, 100 (2000) 853-908.
- 15 a) Fujita, *Nature*, 378 (1995) 469.
b) M. Fujita, K. Orgura; *Coord. Chem. Rev.*, 148 (1996) 249.
c) M. Fujita, *Chem. Commun.*, (2001) 509.
- 16 R. Schneider, M.W. Hosseini, J.M Planeix, A.D Cian, J. Fischer, *Chem. Commun.*, (1998) 1625
- 17 a) S.A Barnett, N.R. Champness, *Coord. Chem. Rev.*, 246 (2003) 145- 1688.
b) J.A McClemerty, T.J. Meyer, M. Fujita, A. Powel, C. Creutz; *Comprehensive Coordination Chemistry II*, 7 (2001).
c) G. Wilkinson, J. Hathaway, *Comprehensive Coordination Chemistry*, 5, (1987).
- 18 a) M.C. Etter, *Acc. Chem. Res.*, 23 (1990) 120-126.
b) J. Bernsteim, R.E. Davis, L. Shimoni, N.L. Chang, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 34 (1995) 1555-1573.

- 19 A. Pasquarello, I. Petri, S. Salmon, O. Parisel, R. Car, E. Toth, D. Hugh, H. Fischer, L. Helm, A. Merbach., *Science*, 291 (2001) 856.
- 20 H.A. Jahn, E. Teller, *Proc. R. Soc. Lond.*, A161 (1937).
- 21 J. Reedjik, A.W. Addison, T.N. Rao, J. Vanrijin, G.C. Vershoor, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1984) 1349-1356.
- 22 Huheey, L. Keiter, *Química Inorgánica Principios de Estructura y Reactividad*, Ed. Harla 1997 Cuarta Edición.
- 23 B. Aakeroy, A. Beaty, J. Desper, M. O`Shea, J. Valdes, *Dalton Trans.*, (2003) 3956-3962.
- 24 a) S.G Baca, I.G. Filippova, O.A. Gherco, N. V. Gerbelue, *Inorg. Chim. Acta.*, 357 (2004) 3419-3429.
b) Mehmet V. Yigit, Kasim Biyikli, Brian Moulton, J.C. MacDonald, *Crystal Growth & Desing*, 6(4) (2006) 829-832.
c) Banglin Chen, Frank R. Fronczek, Brandy H. Courtney, Fatima Zapata, *Cryst. Growth & Des.*, 6(4) (2006) 825-828.
- 25 a) S.H. Chang, S.Y. Young, *Polyedron*, 23 (2004) 3043.
b) E.G. Bakalbassis, A.P. Bozopoulos, J. Mrozinski, P.J. Rentzeperis, C.A. Tsipis, *Inorg. Chem.*, 27 (1988) 529.
c) B. Yang, J. Mao, G. Guo, J. Huang, *Trans. Met. Chem.*, 28 (2003) 600.
d) I. Krstanovic, L.J. Karanovic, D.J. Stojakovic; *Acta crystallogra. Sect C; Cryst. Struct. Commun.*, 41 (1985) 43
e) A. Ma, L. Zhu, *Trans. Met. Chem.*, 29 (2004) 329.
f) A. Ma, Z. Shi, R. Xu, W. Pang, L. Zhu, *Chem. Lett.*, 32 (2003) 1010.
g) J. Rogary, D. Poletik, L. Koronovic, *J. Serb. Chem. Soc.*; 63 (2004) 353.
- 26 L.R. MacGillivray, R.H. Groeneman, J.L. Atwood, *J. Am. Chem. Soc.*, 120 (1998) 2676
- 27 a) O. Kahn, *Molecular Magnetism*, VCH, Weinheim, 1993
b) S.M. Lo, S.S Chuy, L.Y. Shek, Z. Lin, I.D. Williams, *J. Am. Chem. Soc.*, 120 (1998) 2676.
- 28 C.M. Che, Z. Mao, V.M. Miskowsky, M.C. Tse, K.H. Leung, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 39 (2000) 3843.
- 29 L Zeng, E. Miller, A. Pralle, E. Isacoff, C.J. Chang, *J. Am. Chem. Soc.*, 128 (2006) 10-11.
- 30 A.F. Wells, *Structure Inorganic Chemistry*, 5th Ed., Clarendon Press Oxford, 1984.
- 31 M. Fujita, *Comprehensive Supramolecular Chemistry*, Vol 9 Pergamon Press Oxford 1996.
- 32 J.A. McClemerty, T.J. Meyer, M. Fujita, A. Powel, C. Creutz, *Comprehensive Coordination Chemistry II*, 7, 2001.
- 33 a) R. Wang, Y. Zhou, Y. Sun, D. Yaun, L. han, B. Lou, B. Wu, M. Hong, *Crist. Growth & Des.*, 5(1) (2005) 251-256.
b) H. Zhang, B. Kang, A. Xu, Z. Chen, Z. Zhou, A. Chan, K. Yu, C. Ren, *J. Chem. Dalton. Trans.*, (2001) 2559-2566.
c) S.A. Bourne, A.M. Michael, J. Zaworotko, *Cryst. Eng.*, 4 (2001) 25.
- 34 S.K. Shakhathreh, E.G. Bakalbassis, I. Briugam, H. Hartl, J. Mrozinski, C.A. Tsipis, *Inorg. Chem.*, 30 (1991) 2801.

- 35 G.M. Sheldrick, SHELXL-97, *Program for Crystal Structure Refinement*, University of Gotingen, Germany, **1997**.
- 36 A.L. Spck, *PLATON for windows*; Utrecht University: The Netherlands
- 37 A. Dorazco, J. Valdés, Tesis de Licenciatura, UAEM **2005**, en el apéndice se encuentra una copia de la parte experimental del compuesto hexanuclear.
- 38 S. Dalai, P.T. Mukherjee, G. Roguez, T. Mallah, M.G. Drew, N.R. Chaudhuri, *Eur. J. Inorg. Chem.*, (**2002**) 3292-3297.
- 39 P. Cheng, S. Yang, C. Xie, B. Zhao, X. Chen, X. Liu, C. Li, D. Liao, Z. Jiang, G. Wang, *Eur. Inorg. Chem.*, (**2004**) 2369-2378.
- 40 S. Yang, L. Long, Z. Wu, M. Zhan, Rong-Bin Huang, Lan-Sun Zheng, *Trans. Met. Chem.*, 27 (**2002**) 546-549
- 41 Miguel Juve, Jeans Faus, *J. Am. Chem. Soc.*, 106 (**1984**) 8306-8308.
- 42 J. Valdes, F. Lee, L. ter Haar, *J. Appl. Phys.*, 74 (3) (**1993**)
- 43 H. Abourahma, B. Moulton, V. Kravtsov, M.J. Zaworotko, *J. Am. Chem. Soc.*, 124 (**2002**) 9990-9991.
- 44 R.A. Nyquist, R.O. Kagel, *Handbook of infrared and Raman Spectro of Inorganic Compounds and Organic Salts*, Academic press. Inc. Vol 4 1997
- 45 K. Nakamoto, *Infrared Spectro of Inorganic and Coordination Compounds*, Wiley New York **1986**.
- 46 G. Baca, I. G. Filippova, O.A. Gherco, M. Gdaniec, Y. A. Simonov, N.V. Gerbeleu, P. Franz, R. Basler, S. Decortins, *Inorg. Chim. Acta.*, 357 (**2004**) 3419-3429.
- 47 G.B. Deacon, R.J. Phillips, *Coord. Chem. Rev.*, 33 (**1980**) 227.
- 48 A. Dorazco, R. Toscano, V. Gómez, J. Valdés, *Acta Cryst. E62*, (**2006**) m1027-m1029.
- 49 G.A. Jeffrey, *An Introduction to Hydrogen Bonding*, Oxford University Press: Oxford, **1997**.

Síntesis compuesto hexanuclear

Se prepararon dos soluciones:

Solución 1: Se disolvió perclorato de cobre(II) hexahidratado (1 mmol; 0.371g) en 50 mL de una mezcla metanol-agua (9:1) a temperatura ambiente. Se adicionó la N,N,N',N'-tetrametiletilendiamina (1 mmol; 0.128 g) con agitación. Se filtró el precipitado de color azul claro que se formó.

Solución 2: Se disolvió 4,5-diclorofталato de piperidinio (0.50 mmol; 0.202 g) en 50 mL de metanol con agitación constante hasta obtener una solución transparente.

Se mezclaron lentamente las dos soluciones anteriormente preparadas. Se agregó una solución de hidróxido de potasio hasta obtener un pH aproximado de 10. Se filtró el precipitado azul claro que se formó. Se obtuvieron cristales por evaporación lenta del disolvente a temperatura ambiente por una semana. El rendimiento total fué del 55 %. La Figura A.1 muestra la estructura del compuesto hexanuclear. Su determinación fue por difracción de Rayos-X

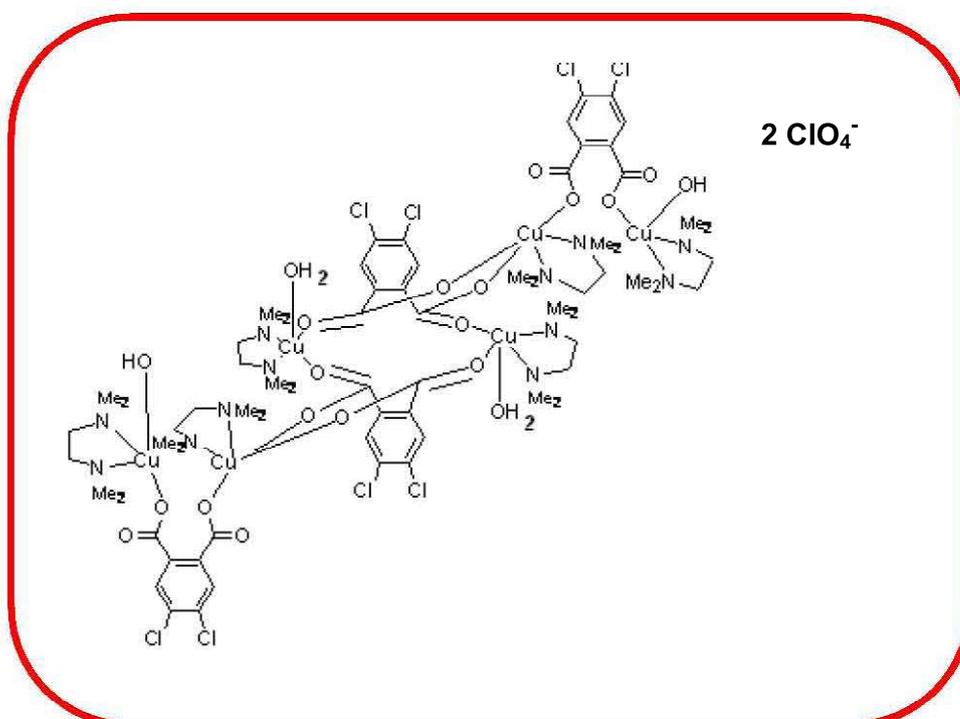


Figura A.1 Estructura química del compuesto hexanuclear de Cu(II)

Tabla 4.1 Datos del Cristal y Detalles de la Determinación de las Estructuras 1-3

	1	2	3
Datos del Cristal			
Formula	C ₂₈ H ₄₂ Cl ₄ Cu ₂ N ₄ O ₁₁	C ₁₉ H ₃₀ Cl ₃ CuN ₃ O ₈	C ₁₄ H ₂₂ CuN ₂ O ₅
Formula Weight	879.56	598.36	361.89
Crystal System	Monoclinic	Orthorhombic	Monoclinic
Space group	P2 ₁	Pbca	P2 ₁ /c
a (Å)	14.199(1)	13.236(1)	6.844(3)
b (Å)	8.261(1)	12.470(1)	15.063(8)
c (Å)	16.892(1)	32.604(4)	16.124(8)
B (°)	111.620		98.489(1)
V (Å ³)	1842.0(3)	5381.6(1)	1644.2(1)
Z	2	8	4
D(cal) (g/cm ³)	1.586	1.477	1.462
(MoKα) (/mm)	1.504	1.155	1.352
F(000)	904	2472	756
Crystal Size (mm)	0.20 x 0.35 x 0.25	0.04 x 0.07 x 0.34	0.23 x 0.30 x 0.31
Datos de Colección			
Temperature K	293(2)	291(2)	29382)
θMin-Max (°)	1.5, 25.0	2.3, 25.0	1.9, 25.0
Dataset	0 ≤ h ≤ 16 0 ≤ k ≤ 9 -20 ≤ l ≤ 18	-15 ≤ h ≤ 15 -14 ≤ k ≤ 14 -38 ≤ l ≤ 38	-8 ≤ h ≤ 8 -17 ≤ k ≤ 17 -19 ≤ l ≤ 19
Tot. Uniq. Data R (int)	3622, 3475, 0.050	41129, 4736, 0.200	13205, 2893, 0.035
Observed data (I>2.0 σ(I))	2841	1920	2487
Refinamiento			
N _{ref} , N _{par}	3475, 468	4736, 317	2893, 209
R, wR2, S	0.0442, 0.1003, 1.04	0.0610, 0.1242, 0.81	0.0348, 0.1002, 0.99
Min y Max Res. Des. (e/Ång ³)	-0.44, 0.42	-0.40, 0.49	-0.36, 0.62

Tabla 4.2 Datos del Cristal y Detalles de la Determinación de las Estructuras 4-6

	4	5	6
Datos del Cristal			
Formula	C ₂₀ H ₃₆ ClCu ₂ N ₄ O ₉	C ₁₄ H ₁₉ CuN ₃ O ₆	C ₂₀ H ₃₆ ClCu ₂ N ₅ O ₁₁
Formula Weight	639.08	388.87	685.09
Crystal System	Monoclinic	Monoclinic	Monoclinic
Space group	P2 ₁ /n	P2 ₁ /n	P2 ₁ /n
a (Å)	13.446 (1)	12.245 (1)	13.428 (7)
b (Å)	15.697 (1)	10.513 (1)	15.586 (8)
c (Å)	13.930 (1)	13.840 (1)	14.696 (8)
B (°)	111.165 (2)	111.052 (2)	111.897 (1)
V (Å ³)	2742.0 (3)	1662.9 (2)	2854.2 (3)
Z	4	4	4
D(cal) (g/cm ³)	1.548	1.553	1.594
(MoKα) (/mm)	1.701	1.349	1.646
F(000)	1324	804	1416
Crystal Size (mm)	0.02 x 0.09 x 0.28	0.04 x 0.20 x 0.28	0.07 x 0.13 x 0.17
Datos de Colección			
Temperature K	291	293	291
θMin-Max (°)	1.8, 25.0	1.9, 25.0	1.8, 25.0
Dataset	-15 ≤ h ≤ 15 -18 ≤ k ≤ 18 -16 ≤ l ≤ 16	-14 ≤ h ≤ 14 -12 ≤ k ≤ 12 -16 ≤ l ≤ 16	-15 ≤ h ≤ 15 -18 ≤ k ≤ 18 -17 ≤ l ≤ 17
Tot. Uniq. Data R (int)	29488, 4824, 0.134	13328, 2942, 0.051	23041, 5033, 0.061
Observed data (I>2.0 σ(I))	3612	2183	3322
Refinamiento			
N _{ref} , N _{par}	4824, 332	2942, 217	5033, 400
R, wR2, S	0.1082, 0.2141, 1.24	0.0363, 0.0744, 0.90	0.0384, 0.0807, 0.86
Min y Max Res. Des. (e/Ång ³)	-1.20, 0.81	-0.22, 0.55	-0.37, 0.43

Tabla 4.3 Datos del Cristal y Detalles de la Determinación de las Estructuras 7-9

	7	8	9
Datos del Cristal			
Formula	C ₈₀ H ₁₅₂ C ₁₄ Cu ₈ N ₂₀ O ₃₆	C ₂₁ H ₃₈ Cu ₂ N ₄ O ₁₀ Cl	C ₁₄ H ₁₆ CuF ₄ N ₂ O ₄ , C ₁₅ H ₁₈ CuF ₄ N ₂ O ₅ , 2 (H ₂ O)
Formula Weight	2620.42	669.10	901.72
Crystal System	Monoclinic	Monoclinic	Monoclinic
Space group	C2/c	P2 ₁ /n	P2 ₁ /n
a (Å)	27.497 (2)	13.416 (1)	13.3961 (1)
b (Å)	15.656 (1)	15.413 (1)	11.946 (1)
c (Å)	15.349 (1)	15.046 (1)	24.131 (1)
B (°)	120.473 (1)	112.966 (1)	100.382 (1)
V (Å ³)	5695.1 (6)	2864.9 (3)	3798.9 (4)
Z	2	4	4
D(cal) (g/cm ³)	1.528	1.551	1.577
(MoKα) (/mm)	1.641	1.634	1.220
F(000)	2720	1388	1840
Crystal Size (mm)	0.10 x 0.14 x 0.22	0.07 x 0.12 x 0.38	0.22 x 0.23 x 0.36
Datos de Colección			
Temperature K	291	291	291
θMin-Max (°)	1.7, 25.0	1.7, 25.0	1.6, 25.0
Dataset	-32 ≤ h ≤ 32 -18 ≤ k ≤ 18 -18 ≤ l ≤ 18	-15 ≤ h ≤ 15 -18 ≤ k ≤ 18 -17 ≤ l ≤ 17	-15 ≤ h ≤ 15 -14 ≤ k ≤ 14 -28 ≤ l ≤ 28
Tot. Uniq. Data R (int)	22992, 5007, 0.056	23093, 5035, 0.063	30496, 6694, 0.041
Observed data (I>2.0 σ(I))	3249	3173	4853
Refinamiento			
N _{ref} , N _{par}	5007, 345	5035, 388	6694, 513
R, wR2, S	0.0478, 0.1214, 0.96	0.0385, 0.0772, 0.84	0.0384, 0.0969, 0.92
Min y Max Res. Des. (e/Ång ³)	-0.57, 0.94	-0.27, 0.44	-0.30, 0.52

Tabla 4.4 Datos del Cristal y Detalles de la Determinación de las Estructuras 10-11

	10	11
--	----	----

Datos del Cristal

Formula	$C_{14}H_{20}CuF_4N_2O_6$	$C_{28}H_{36}C_{18}Cu_2N_4O_{10}$
Formula Weight	451.87	999.31
Crystal System	Monoclinic	Monoclinic
Space group	Pc	P2 ₁ /n
a (Å)	6.893 (5)	8.972 (7)
b (Å)	13.88 (1)	9.239 (7)
c (Å)	9.896 (7)	24.17 (2)
B (°)	100.6 (1)	97.14 (2)
V (Å ³)	930.8 (1)	1988.5 (3)
Z	2	2
D(cal) (g/cm ³)	1.612	1.669
(MoKα) (/mm)	1.245	1.663
F(000)	462	1012
Crystal Size (mm)	0.14 x 0.26 x 0.46	0.26 x 0.49 x 30.00

Datos de Colección

Temperature K	291	291
θMin-Max (°)	2.6, 25.0	2.3, 25.0
Dataset	-8 ≤ h ≤ 8 -16 ≤ k ≤ 16 -11 ≤ l ≤ 11	-10 ≤ h ≤ 10 -10 ≤ k ≤ 10 -28 ≤ l ≤ 28
Tot. Uniq. Data R (int)	7506, 3253, 0.032	15726, 3498, 0.042
Observed data (I>2.0 σ(I))	3087	2999

Refinamiento

N _{ref} , N _{par}	3253, 260	3498, 245
R, wR2, S	0.0328, 0.0783, 1.00	0.0365, 0.1063, 1.07
Min y Max Res. Des. (e/Ång ³)	-0.27, 0.25	-0.31, 0.64