

UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE MÉXICO

40
2ej



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
FACULTAD DE QUÍMICA

FACULTAD DE QUÍMICA

Estudio del sistema ternario
Cu(II)/Dietilentriamina/Ácido Ftálico.

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
Q U I M I C O
P R E S E N T A:
DOMINGO SALAZAR MENDOZA

México, D.F.

1996

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

Jurado asignado

PRESIDENTE

Prof. RUIZ AZUARA LENA.

VOCAL

Prof. MORENO ESPARZA RAFAEL.

SECRETARIO

Prof. VALDÉS MARTÍNEZ JESÚS.

1er. suplente

Prof. GASQUE SILVA LAURA MARIA.

2do. suplente

Prof. GARCÍA MORA JESUS.

Sitio donde se desarrollo el tema: Instituto de Química de la U. N. A. M.

Asesor:


DR. JESÚS VALDÉS MARTÍNEZ.

Sustentante:


DOMINGO SALAZAR MENDOZA.

AGRADECIMIENTOS

A todos en general y en particular

Al Dr. Chucho Valdés por enseñarme a caminar.

A la Profesora Carmen Sansón, a Simón

José, Arturo y Juan Ramón (el orden no tiene nada que ver)

por las discusiones para combatir mi ignorancia entre otros males que me acechan.

(P.D. Disculpas, la amistad no la agradezco sino que la amistad la celebro, pues ¡celebreemos!).

A MI FAMILIA PRIMIGENIA

Al *C. E. U.* por enseñarme a caminar

Al *E. Z. L. N.* por devolvernos la esperanza

A nuestra familia; Toyka y Emiliano, un pedazo de esperanza.

(P.D. el orden es estrictamente cronológico y el significado de las siglas se encuentra en cualquier manual para inconformes desesperados, desempleados, rechazados, excluidos, deudores morosos)

... habla sabido desde sus orígenes que lo engañaban para complacerlo, que le cobraban por adularlo, que reclutaban por la fuerza de las armas a las muchedumbres concentradas a su paso con gritos de júbilo y letreros venales de vida eterna al magnífico que es más antiguo que su edad pero aprendió a vivir con esas y con todas las miserias de la gloria a medida que descubría en el transcurso de sus años incontables que la mentira es más cómoda que la duda, más útil que el amor, más perdurable que la verdad, había llegado sin asombro a la ficción de ignominia de mandar sin poder, de ser exaltado sin gloria y de ser obedecido sin autoridad...

el Gabo.

... que caminen las palabras las verdaderas llegarán más lejos...

INDICE

I Introducción	1
II Antecedentes	3
III Parte Experimental	30
IV Resultados y Discusión	33
V Conclusiones	60
VI Bibliografía	62
VII Apéndice	65

I Introducción

En los años recientes se ha dedicado un esfuerzo considerable a la búsqueda de nuevos materiales con propiedades: eléctricas, magnéticas y ópticas, por lo que en un futuro se podrían emplear materiales desconocidos en la actualidad. Dentro de estos nuevos materiales se encuentran los: *Materiales moleculares*⁽¹⁾, MM.

Los materiales moleculares se forman por la condensación y organización de unidades moleculares. Las propiedades eléctricas, magnéticas y ópticas de volumen de los MM, se derivan de las interacciones cooperativas entre las unidades moleculares.

Los parámetros que permiten caracterizar los materiales moleculares son:

- i) El tipo de ordenamiento .
- ii) La magnitud y la anisotropía de las interacciones interunitarias.
- iii) La simetría del empaquetamiento.
- iv) Las vibraciones moleculares involucradas.

Ya que las interacciones cooperativas entre las unidades moleculares determinan las propiedades de los MM, si las moléculas que lo forman se eligen adecuadamente, es posible en principio, modular las propiedades de volumen del material. El ensamblado de las moléculas dentro de una red cristalina, tal que maximiza las propiedades de volumen del material, (bulk properties) es aún un campo poco conocido, por lo que la síntesis de estos materiales es un reto por resolver.

Como estrategia de síntesis⁽¹⁰⁾ para la obtención de nuevos MM, se ha propuesto la utilización de compuestos de coordinación de Cu^{II} , dado que es un ion paramagnético, y además presenta una enorme riqueza estructural, y ligantes que cumplen con las siguientes características:

1) sean capaces de transmitir superintercambio⁽²⁻⁵⁾, 2) sirvan de hormas que permitan conectar varios iones metálicos, y 3) contengan grupos que ayuden al reconocimiento molecular y que puedan influir en el empaquetamiento cristalino.

Considerando los factores antes mencionados, el presente trabajo propone el siguiente:

Objetivo: Síntesis y caracterización de nuevos materiales moleculares derivados del sistema ternario Cu(II)/dietilentriamina/ácido ftálico.

Se eligió el sistema Cu(II)/dietilentriamina/ácido ftálico por cumplir con las condiciones antes mencionadas. Con la intención de controlar la geometría de la esfera de coordinación, se escogió como ligante a la dietilentriamina (dien), ya que se ha observado una tendencia hacia las estructuras de pirámide cuadrada plana y octaédrica en los complejos que forma con el ion Cu(II)⁽³⁷⁻³⁹⁾. Además se seleccionó el ácido ftálico, por cumplir con las características ya mencionadas, ya que se ha observado que los átomos de oxígeno son buenos para transmitir superintercambio y existen muchos compuestos polinucleares derivados de ácidos dicarboxílicos, en los que varios iones metálicos quedan en posiciones cercanas que les permitan interactuar.

El sistema Cu/dien/ácido ftálico fué elegido inicialmente con la intención de reproducir el compuesto reportado por Tsipis⁽¹¹⁾ y colaboradores **[(dien)(ClO₄)Cu(1)(μ-Phth)Cu(2)(dien)](ClO₄)**, el cual presenta una red magnética muy interesante. Al tratar de reproducir el citado material, utilizando PF₆⁻ como contra-anión en lugar de ClO₄⁻, se obtuvo un compuesto diferente. En el presente trabajo se discute este nuevo compuesto y se compara su estructura con la mostrada por el compuesto reportado por Tsipis.

II Antecedentes.

Introducción:

Los antecedentes se desarrollarán de acuerdo al siguiente orden: en primer lugar se presenta el comportamiento estructural del Cu(II), y se compara con el del Ni(II) el cual muestra geometrías *regulares*, a diferencia del ion cobre(II) que exhibe predominantemente estructuras *distorsionadas*. En seguida se describe la estereoquímica de los complejos mononucleares de Cu(II), incluyendo la simetría de los grupos puntuales al que pertenecen y las relaciones que hay entre las geometrías regulares y distorsionadas. Posteriormente se analizan los complejos con número de coordinación 5, y se hace un resumen estructural de los complejos mononucleares. En seguida se presentan las estructuras: de los complejos dinucleares, trinucleares, tetranucleares y hexanucleares. Finalmente se muestra un análisis de las estructuras de los complejos polinucleares que exhiben estructuras de tipo cadenas unidimensionales, bidimensionales y tridimensionales. En segundo lugar, se presenta el comportamiento estructural del ligante carboxilato, la clasificación de los grupos sustituyentes unidos al ligante y los ligantes dicarboxílicos y sus formas de coordinación. Por último, se presenta el comportamiento estructural de las aminas en particular de la dietilentriamina.

Comportamiento estructural del Cobre⁽¹²⁾.

El ion cobre(II) es particularmente estable en disolución acuosa como $[\text{Cu}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$. A partir de él se preparan frecuentemente complejos de cobre(II), generalmente se utiliza agua como disolvente o disolventes no acuosos como: alcohol, acetonitrilo o dimetilformamida para incrementar la solubilidad de los ligantes.

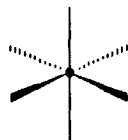
Si el Cu(II) está frente a aniones reductores como: el yoduro (I) y el cianuro (CN) se puede reducir de $\text{Cu}^{\text{II}} \rightarrow \text{Cu}^{\text{I}}$, con la precipitación del Cu_2I_2 y CuCN respectivamente.

Como todos los cationes metálicos (M^{II}) de la primera serie de transición, el Cu(II) forma complejos con número de coordinación (N.C.): 4, 5 y 6. Pero a diferencia de los otros cationes de la primera serie de transición, los complejos del cobre(II) se caracterizan por presentar una infinidad de distorsiones, que solo se pueden apreciar por medio de la cristalografía de rayos-X.

A continuación se presenta una comparación entre las geometrías pentacoordinadas del níquel(II), y las del Cu(II). El Ni(II) presenta con mayor frecuencia estructuras regulares, mientras que el cobre(II) rara vez muestra geometrías de pirámides cuadradas o trigonales *regulares*. Los complejos con estructura de pirámide cuadrada de Cu(II) comúnmente exhiben distorsiones de elongación en el vértice de la pirámide y con mucho menos frecuencia distorsiones *tetraedrales*. Las estructuras de bipirámides trigonales del níquel(II) son regulares, mientras que el cobre(II) en la mayoría de los casos presenta distorsiones hacia pirámide cuadrada, como se puede apreciar en la figura 1.

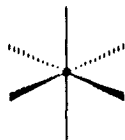
Octaédro N.C. 6

(a) Níquel (II)—Regular

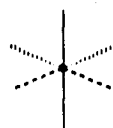


regular

(b) Cobre(II)—Distorsionado

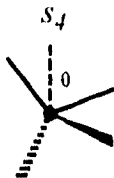
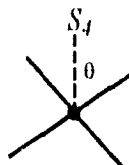


elongado



comprimida

Tetraédro N.C. 4

regular
 $\theta \approx 109^\circ$ comprimida
 $\theta < 109^\circ$ cuadrado coplanar
torsión tetraédrica

Cuadrado coplanar

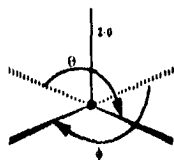
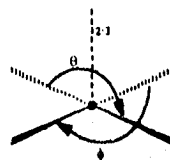


regular

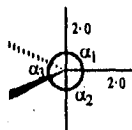


regular

Pirámide cuadrada N.C. 5

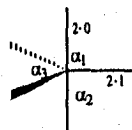
regular
 $\theta = \phi = 180^\circ$ elongado
 $\theta \neq \phi < 180^\circ$

Bipirámide trigonal



regular

$$\alpha_1 = \alpha_2 = \alpha_3$$



distorsión angular (los números corresponden a las distancias de enlace en Å)

$$\alpha_1 \neq \alpha_2 \neq \alpha_3$$

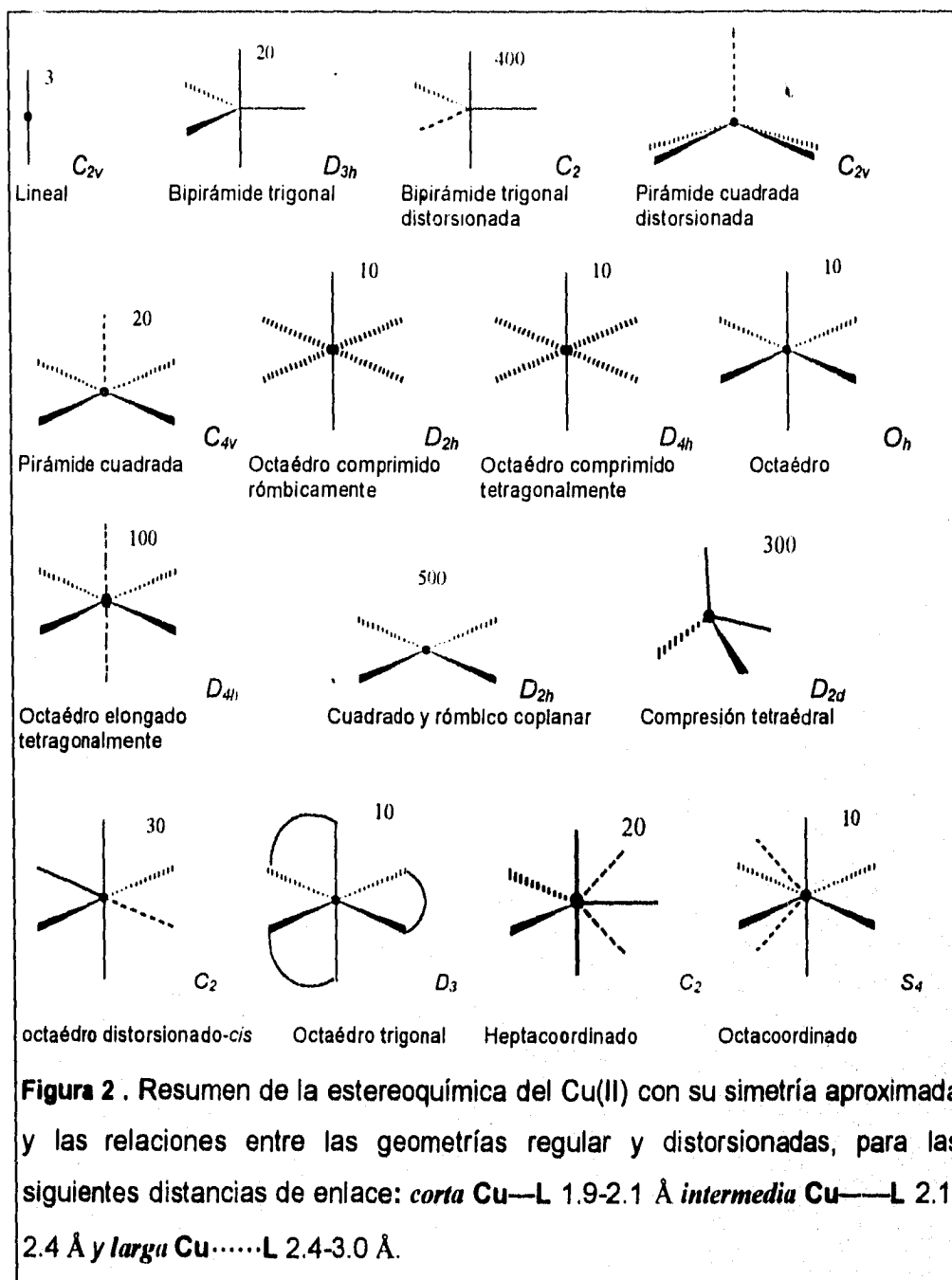
Figura 1 . Comparación estereoquímica entre el (a) Níquel (II) y el (b) Cobre(II).

Es importante aclarar, que algunas de las pequeñas distorsiones en *la longitud de enlace y el ángulo de enlace* de los complejos de cobre(II), también se presentan en los complejos de níquel(II) para los mismos ligantes, *especialmente para los ligantes quelato*. Los ligantes etilendiamina (en), dietilentriamina (dien) y la tris(2-aminoetil)amina, pueden producir distorsiones en la longitud de enlace Cu—N de 0.1 Å y distorsiones en el ángulo de enlace N—Cu—N de ca. 5° ⁽¹²⁾.

Estereoquímica del cobre(II)

Complejos mononucleares.

En la Figura 2 se presentan todas las geometrías de los compuestos y complejos mononucleares del ion cobre(II) con N.C. 2, 4, 5, y 6. En ella se puede observar la comparación entre las estructuras regulares y las distorsionadas del catión metálico, y al pie de la figura se dan los tres intervalos de enlace encontrados. El número en el ángulo superior derecho en cada estructura da una indicación "cuantitativa" del número de estructuras conocidas⁽¹²⁾ y la simetría aproximada de los grupos puntuales que presenta cada estructura. Es importante considerar que la difracción de rayos-X de monocristal, es el método principal para determinar la estructura de los complejos de cobre(II) en estado sólido, debido a las múltiples distorsiones presentes.



La clasificación de los tres intervalos de distancia para Cu—L como *corta* Cu—L 1.9-2.1 Å, *intermedia* Cu—L 2.1-2.4 Å y *larga* Cu·····L 2.4-3.0 Å, son válidos

para ligantes donadores que contienen oxígeno y nitrógeno, sin embargo para ligantes donadores con mayor radio (tabla 1) los intervalos de longitud de enlace se obtienen de los radios iónico o covalente, y solo son válidos para las distancias intermedias y largas considerando que el radio del cobre(II) es de 0.7 Å, aproximadamente. Como consecuencia, las distancias más largas Cu—L para Cl⁻, Br⁻, I⁻ y S se obtienen simplemente del átomo donador y no implica necesariamente que el enlace sea más débil⁽¹²⁾.

Tabla 1. La diferencia entre la longitud de enlace R_s , observada y el radio covalente de Pauling $R. C. P.$ da el radio "aparente" del Cu(II) R_{Cu} .

Ligante	R_s (Å)	$R. C. P.$ (Å)	R_{Cu}
F ⁻	1.91	0.64	1.27
O	1.99	0.66	1.33
N	2.03	0.70	1.33
Cl ⁻	2.29	0.99	1.30
Br ⁻	2.45	1.14	1.31

Número de Coordinación 5.

El N.C. 5 es tan común en los complejos de cobre(II) como el N.C. 6 con estereoquímica octaédrica rómbica elongada. La geometría *regular* de pirámide con base cuadrada con cinco ligantes equivalentes es un poco común; sin embargo, se presenta en $\{N-(2\text{-amet})\text{pipzH}_3\}[\text{CuCl}_5]2\text{H}_2\text{O}$ y $\text{K}[\text{Cu}(\text{NH}_3)_5](\text{PF}_6)_3$. En estas dos estructuras piramidales de base cuadrada, las cuatro distancias de enlace en el plano son de longitud normal, de aproximadamente 2.0 Å para ligantes N, O y 2.3 Å para el Cl, pero la quinta distancia es entre 0.2 y 0.5 Å mayor.⁽¹²⁾ El ion cobre(II) se sitúa fuera del plano de la base cuadrada, a una distancia de $\rho = 0.1\text{-}0.5$ Å y se establece una correlación inversa con la distancia del quinto ligante, es decir entre más pequeña sea la distancia Cu—L₅, mayor será la distancia ρ entre el Cu(II) y el plano formado por

los cuatro ligantes, ver figura 3. El resultado neto es que ambos ligantes *trans* en el plano no tienen un ángulo lineal (180°), sino que se encuentran dentro del intervalo de 160° - 170° . La geometría de bipirámide trigonal *regular* con cinco ligantes equivalentes, es también muy común, pero está presente en $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_5][\text{CuCl}_5]$, también se encuentra en complejos con ligantes no equivalentes como: $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2\text{Ag}(\text{NCS})_3]$ y $[\text{Cu}(\text{tren})(\text{NH}_3)](\text{ClO}_4)$.

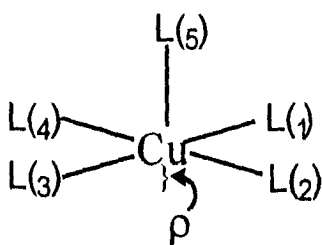
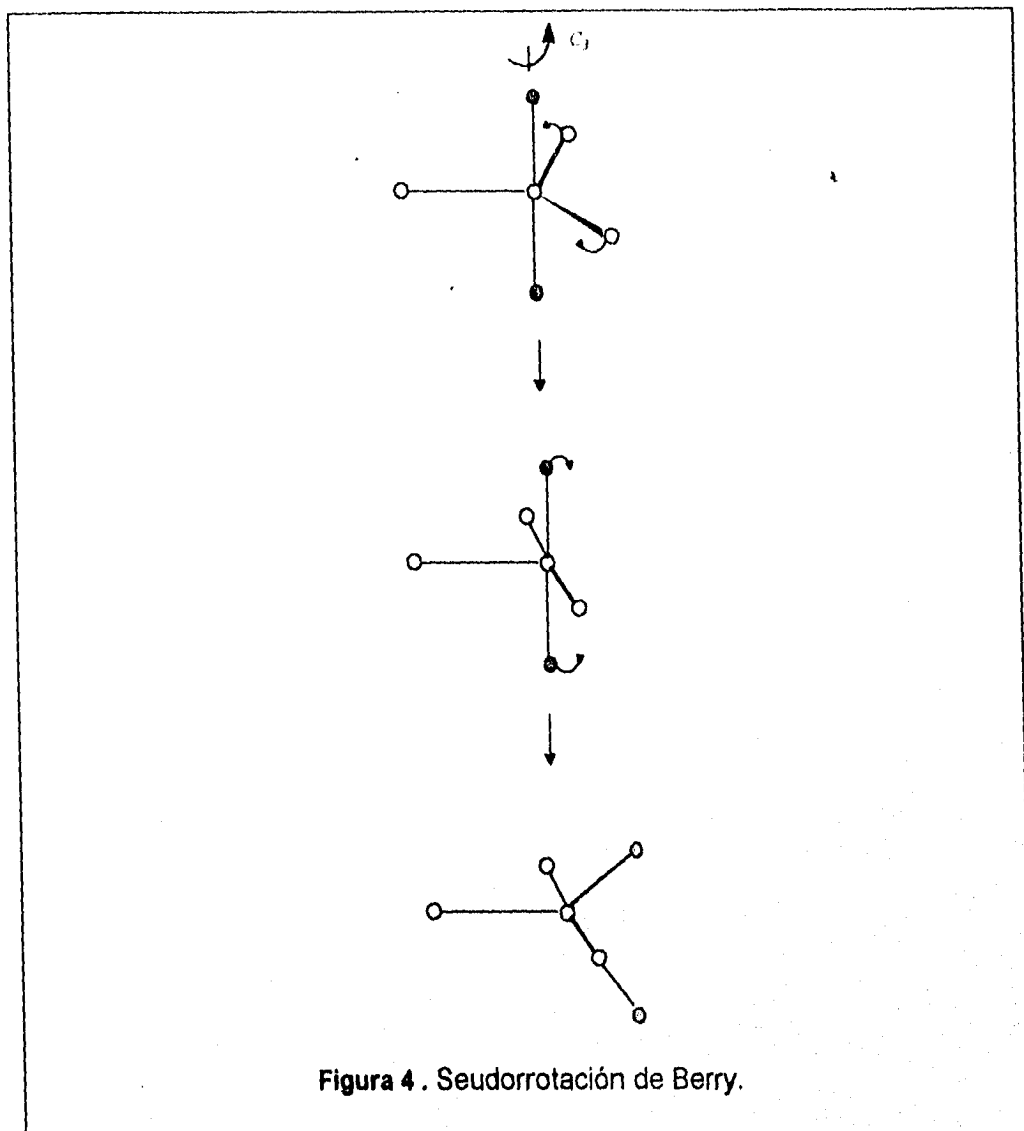


Figura 3. Distancias Cu—L(5) y ρ . El Cu(II) se encuentra a una distancia ρ del plano que forman los cuatro ligantes L(1)—L(4) en la base de la pirámide cuadrada.

La geometría de N.C. 5 observada en los compuestos de Cu(II), se encuentra entre la bipirámide trigonal y la pirámide de base cuadrada. La una se convierte en la otra, por una simple distorsión. Para la conversión de una geometría de bipirámide trigonal a una de pirámide cuadrada, se necesitan que un par de ligantes se trasladen de la posición ecuatorial a la axial y viceversa. Esta transposición se denomina **seudorrotación de Berry**⁽¹³⁾ como se muestra en la figura 4. El fino balance de energía entre las dos geometrías es subrayado por el hecho de que el complejo $[\text{Ni}(\text{CN})_5]^{3-}$ puede existir con ambas geometrías en el mismo cristal.



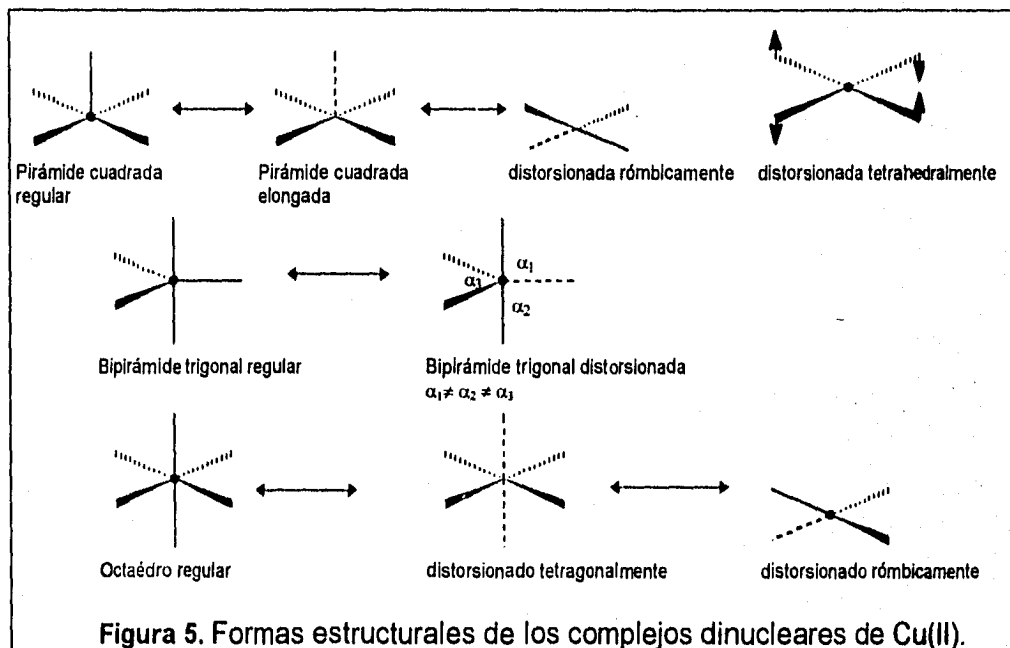
Resumen de la estereoquímica de los complejos mononucleares de cobre (II).

(i) Los complejos con N.C.: 2, 4, 5, 6, 7, 8 y 9 se presentan en el siguiente orden de abundancia; $6 = 5 > 4 > 7 > 8 > 9 \approx 2$. (ii) Los complejos con N.C.: 5 y 6 se caracterizan por distorsiones geométricas con coordinación, (4+1), (4+2) y (4+1+1) que ya fueron discutidas. (iii) Las estructuras regulares para los complejos con N.C. 4, 5 y 6 no son comunes, y predominan las estructuras distorsionadas, caracterizadas por mostrar un intervalo de distancias en la longitud de enlace, y distorsiones en los ángulos de enlace, con respecto a las geometrías regulares.

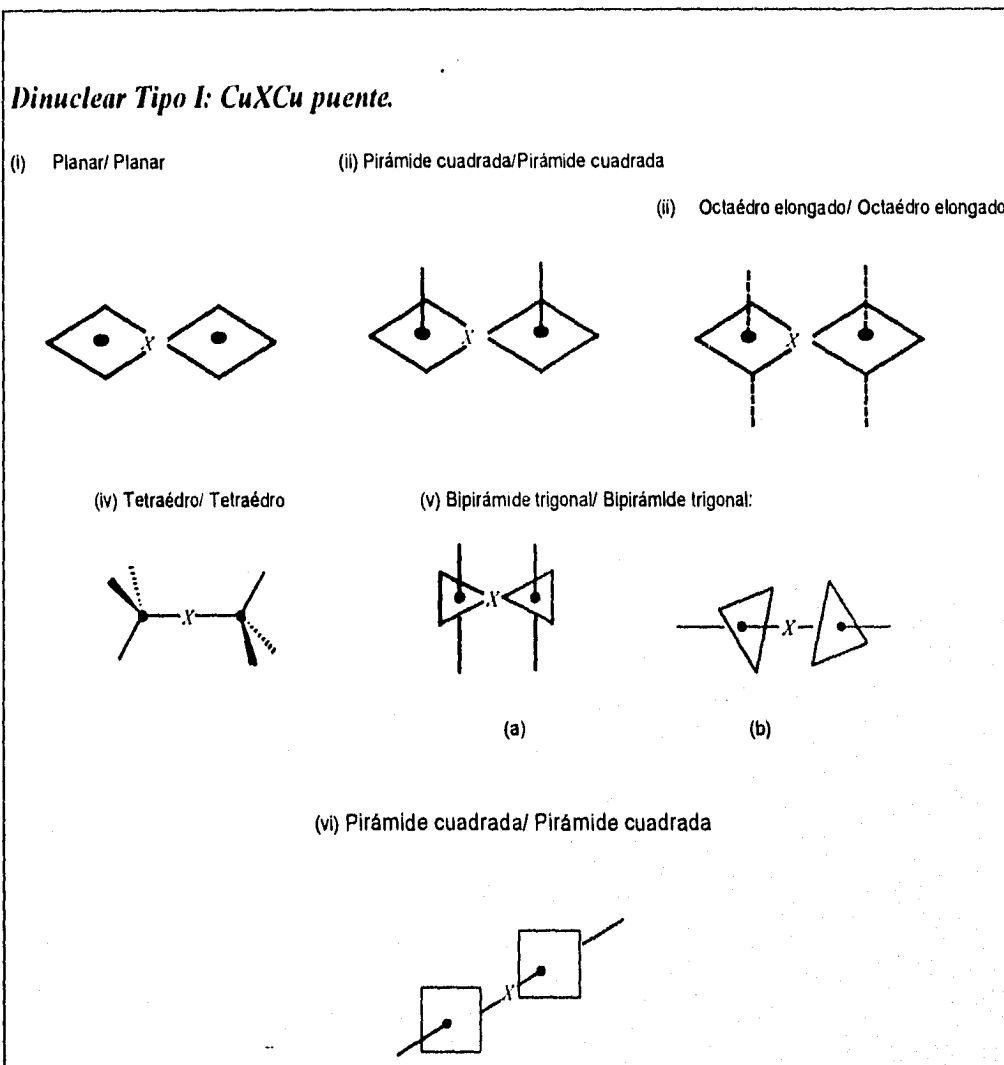
Complejos Dinucleares.

Este forma un grupo numerosos complejos del cobre(II) por las siguientes razones: (i) Son fáciles de obtener, pues se utilizan los métodos más comunes para preparar los complejos mononucleares. (ii) Proporcionan un modelo útil para el estudio de las interacciones magnéticas de los dos electrones *d*, desapareados.

Las estructuras geométricas más comunes son: la pirámide de base cuadrada con distorsión rómbica coplanar, compresión tetrahedral, la bipirámide trigonal y la elongación rómbica octaédrica, la figura 5 muestra las distorsiones de cada estructura partiendo de la estructura ideal.

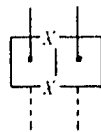
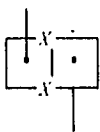
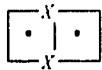


Los compuestos dinucleares tipo con fórmula: CuX_nCu , donde X es el ligante puente y $n = 1 - 4$, presentan cuatro tipos de complejos dinucleares, los cuales se muestran en la figura 6.

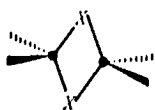


Dinuclear Tipo II: CuX_2Cu puente.

- (i) Planar/ Planar (ii) Pirámide cuadrada/ Pirámide cuadrada (iii) Octaédro elongado/ Octaédro elongado



- (v) Tetraédro/ Tetraédro



- (vi) Bipirámide trigonal/ Bipirámide trigonal



(a)

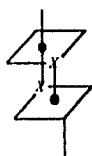


(b)

- (viii) Romboédro elongado/
Romboédro elongado



- (vii) Pirámide cuadrada/
Pirámide cuadrada



- Bipirámide trigonal/
Bipirámide trigonal



Dinuclear Tipo III: CuX_3Cu puente.

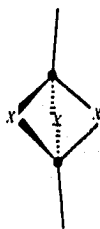
- (i) Pirámide cuadrada/
Pirámide cuadrada



- (ii) Octaédro elongado/
Octaédro elongado



- (iii) Tetraédro/
Tetraédro



- (iv) Bipirámide trigonal/
Bipirámide trigonal



Dinuclear Tipo IV: CuX_4Cu puente.

- (i) cuadrado coplanar/ cuadrado coplanar

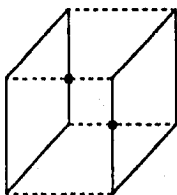
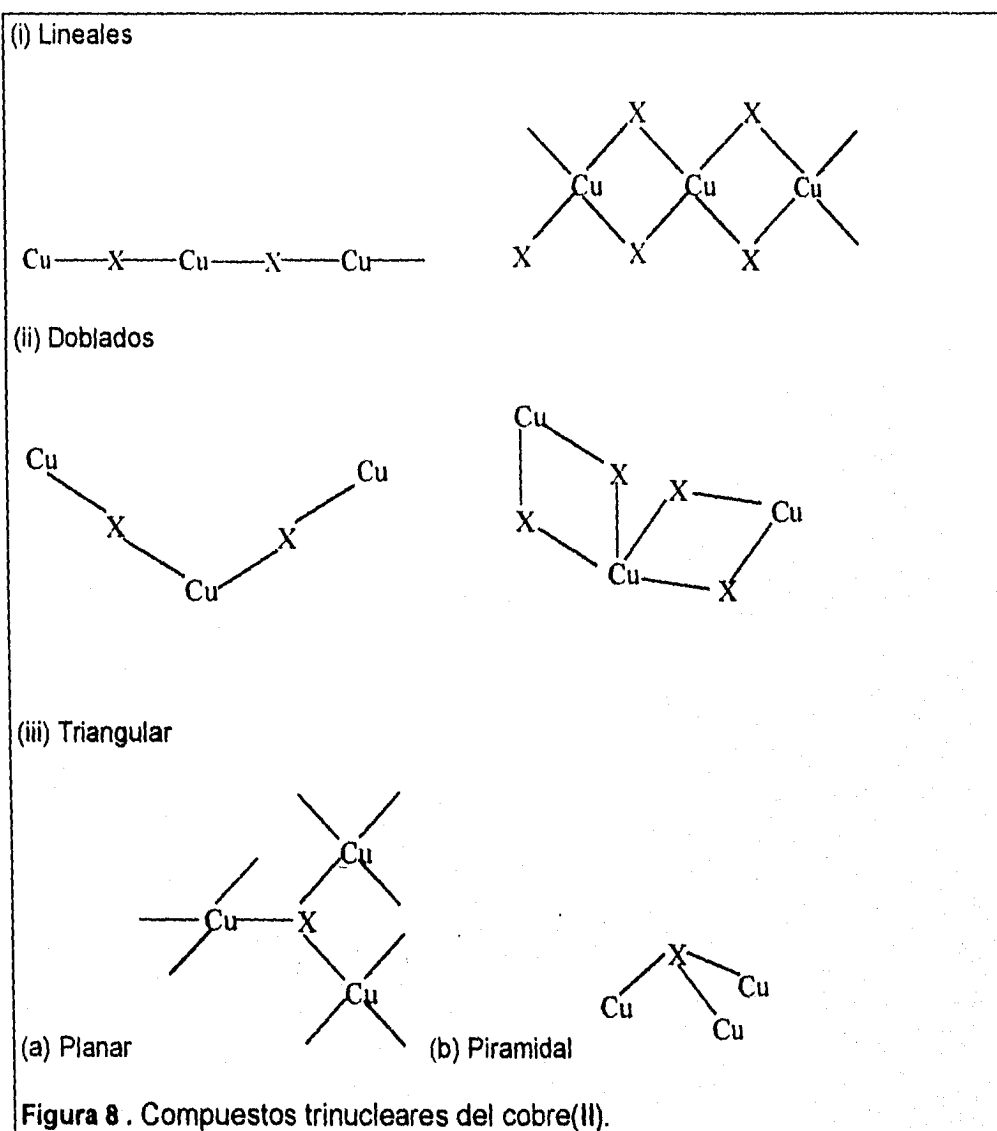


Figura 7. Compuestos dinucleares del cobre(II).

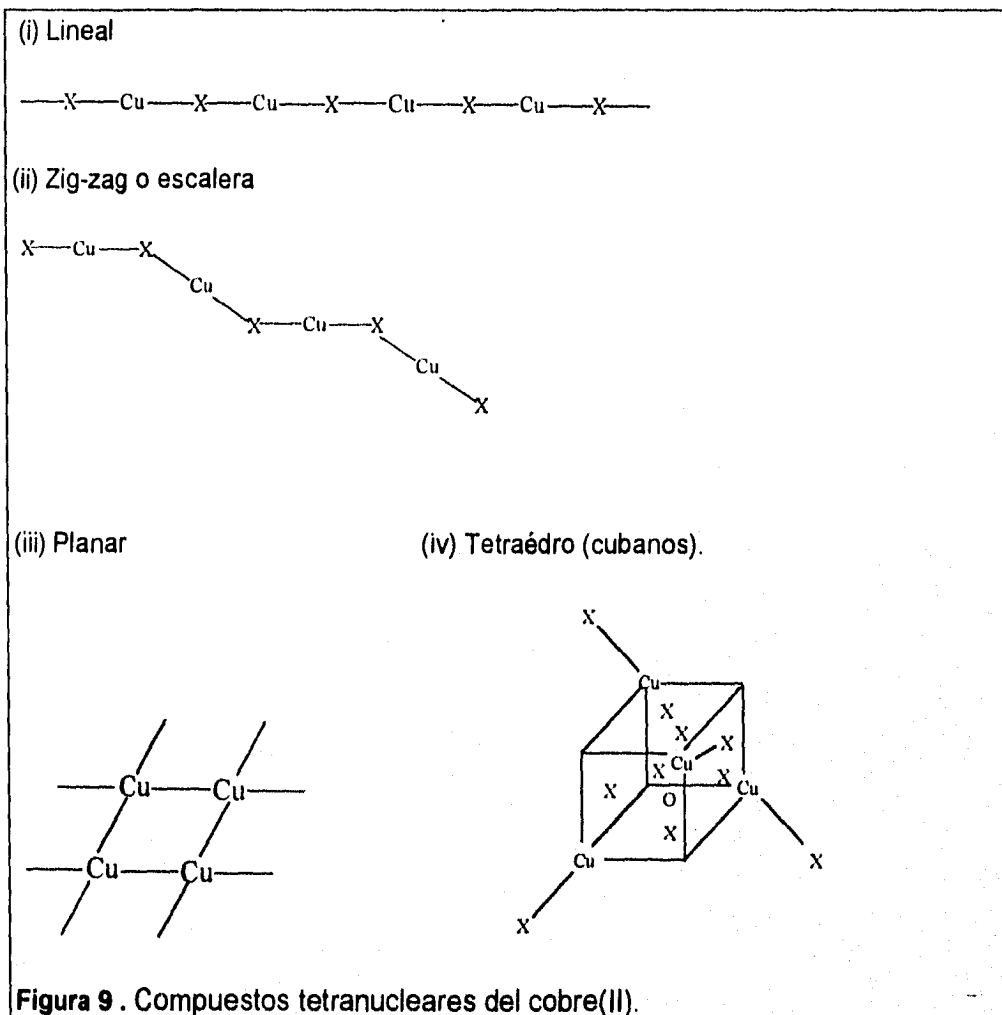
Complejos trinucleares.

Existe un número menor de complejos cobre(II) trinucleares que dinucleares con un ligante X' como puente entre los iones metálicos, y estos sólo presentan dos o tres tipos de geometrías: (i) lineales, (ii) doblados y (iii) triangulares; a) planares y b) piramidal.



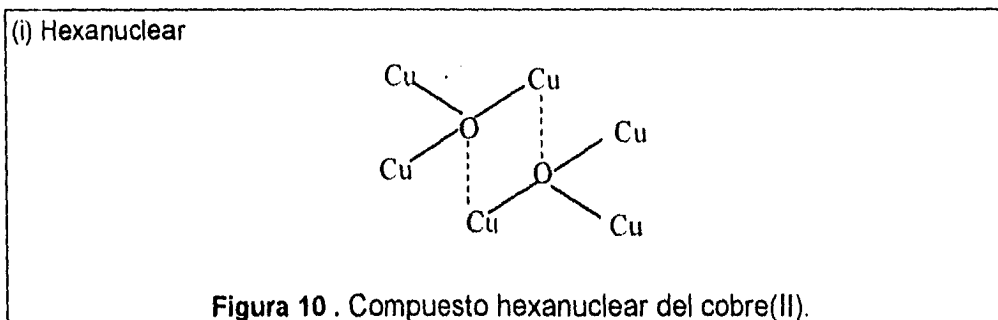
Complejos tetranucleares.

Estos complejos son menos comunes que los complejos dinucleares pero más abundantes que los complejos trinucleares. Presentan principalmente cuatro tipos de sistemas: (i) Lineales, (ii) zig-zag o de escalera, (iii) Planar y (iv) tetraédrica.



Complejos Hexanucleares.

Son poco comunes estos complejos y se pueden considerar dímeros de los complejos trinucleares.

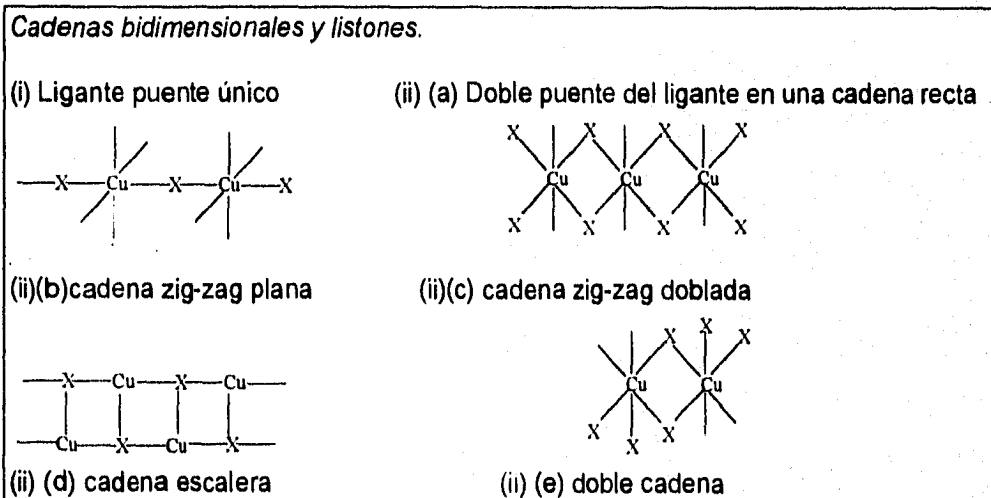


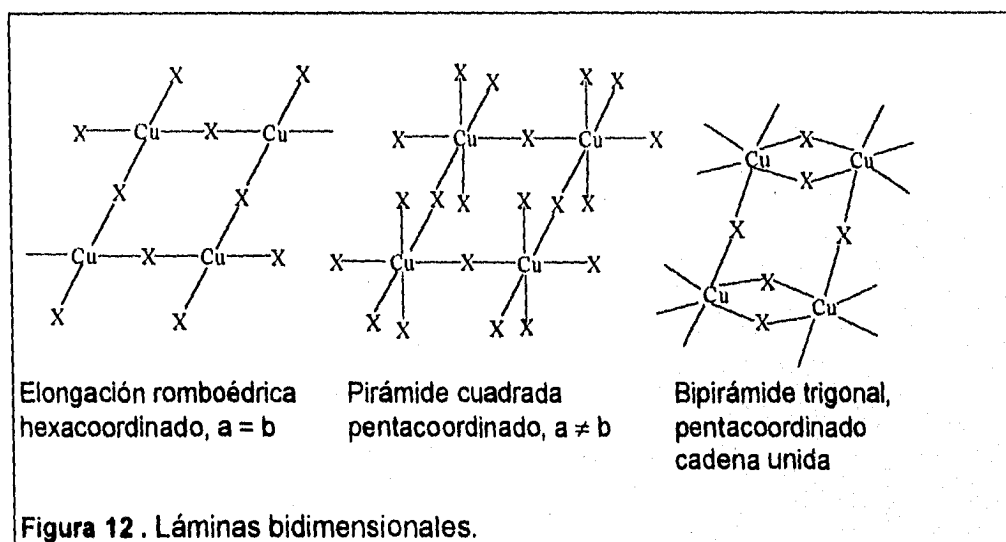
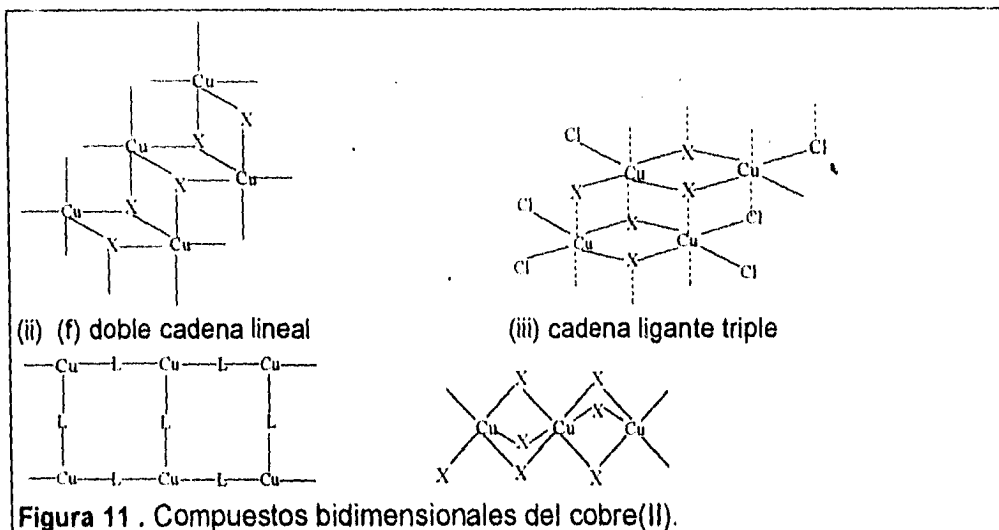
Cadenas unidimensionales.

Las esferas de coordinación de estos sistemas, mostrados en la figura 11, presentan predominantemente geometrías de pirámides de base cuadrada y octaedros generalmente con elongación tetragonal o rómbica. En general, un cromóforo CuL_4 mononuclear con distorsión rómbica o tetragonal y enlaces cortos, se puentea con otro a través de un enlace sencillo largo, o dos enlaces *trans* largos (en el octaedro) para construir una estructura infinita en una, dos o tres dimensiones⁽⁷⁾. Ocasionalmente los cromóforos dinucleares se comportan como unidad puente. Las cadenas unidimensionales presentan estructuras que se clasifican de la siguiente forma: (i) ligante puente único (ii) un doble puente del ligante en una cadena recta (iii) cadenas zig-zag planas (iv) cadena zig-zag doblada (v) cadena de tipo escalón (vi) doble cadena (vii) doble cadena lineal (viii) triple cadena lineal; ver figura 11.

Capas bidimensionales.

Las capas bidimensionales generalmente se obtienen a través de un puente halogenuro, hidróxido o de un oxianión. La asociación es lineal y puede dar origen a tres tipos de puentes: un *puente fuerte* $\text{Cu}-\text{L}-\text{Cu}$, un *puente largo-corto* $\text{Cu}\cdots\text{L}-\text{Cu}$ y dos *puentes largo-largo* $\text{Cu}\cdots\text{L}\cdots\text{Cu}$. Las interacciones *largo-largo*, mayores a 2.8-3.3 Å, son menores que los puentes de hidrógeno o de van der Waal. En la mayoría de las capas bidimensionales, el Cu(II) está en un ambiente hexacoordinado, cuya geometría octaédrica se encuentra elongada rómbica o tetragonalmente. Sin embargo en los ambientes pentacoordinados rara vez se presentan las geometrías de pirámide cuadrada (4+1) y bipirámide trigonal, cuyo cromóforo principal es el CuO_5 . En la figura 11 se muestran los tipos de cadenas bidimensionales de Cu(II) conocidas y en la figura 12 se presentan las estructuras tipo aminas en dos dimensiones con la geometría del metal central.

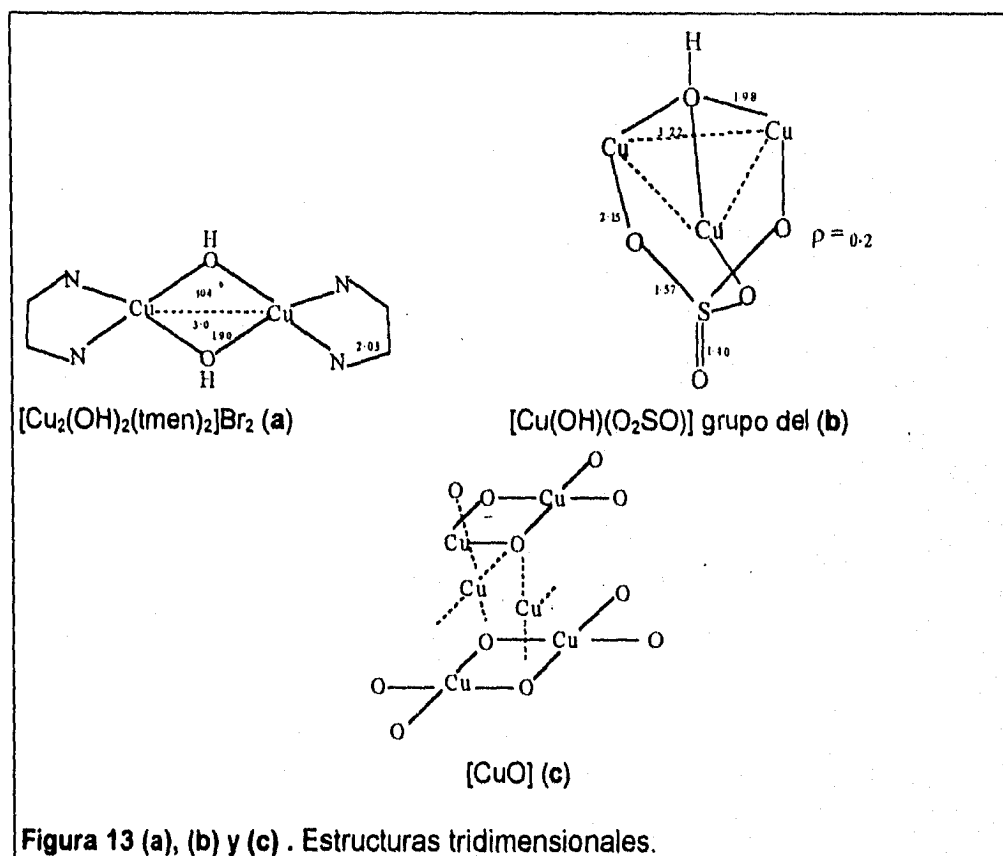




Estructuras tridimensionales.

Al igual que en las capas bidimensionales, en las estructuras tridimensionales el Cu(II) está generalmente en un ambiente hexacoordinado, cuya geometría octaédrica se encuentra elongada rómbica o tetragonalmente. Sin embargo en los ambientes pentacoordinados rara vez se presentan las geometrías de pirámide cuadrada (4+1) y bipirámide trigonal, cuyo cromóforo principal es el CuO_5 .

La conjunción entre el Cu(II) y OH^- tiene un gran potencial para formar capas y estructuras tridimensionales. El potencial de enlace del anión OH^- ya ha sido reconocido en las estructuras puente como se muestra en la figura 13 (a), (b) y (c). La más simple de las estructuras tridimensionales de ion cobre(II) es el $[\text{CuO}]$.



Resumen de la estereoquímica de los complejos polinucleares de cobre(II).

(a) La estereoquímica de los complejos mononucleares presenta elongaciones: *rómbica* \approx *pirámide cuadrada* > *cuadrado coplanar* > *compresión tetraédrica* > *bipirámide trigonal*.

(b) La abundancia de los grupos puente varía de $2 > 4 \gg 1 \approx 3$.

(c) La abundancia de las estructuras moleculares polinucleares es la siguiente: *dinuclear* > *tetranuclear* > *trinuclear*, *pentanuclear* y *hexanuclear*.

(d) Existen una infinidad de cadenas, capas, y redes tridimensionales. Todas ellas se presentan con frecuencia similar.

(e) Los tipos de distorsión observados en los complejos mononucleares, también se presentan en los complejos polinucleares.

Comportamiento estructural del ligante Carboxilato⁽¹⁴⁾.

Como ligantes, los ácidos carboxílicos tienen dos átomos de oxígeno que se pueden coordinar. El átomo de oxígeno es poco polarizable es decir "duro" según la clasificación de Pearson. En la tabla 1 se presenta la clasificación de las especies $X-\text{COO}^-$ de acuerdo a la especie X unida al $-\text{COO}^-$.

Tabla 1. Clasificación de las especies $X-\text{COO}^-$ de acuerdo a la naturaleza de X .

X	Formula estructural	Nombre
Derivado de Hidrocarburo ⁻		Monocarboxilatos.
Carboxilato		Dicarboxilatos
Oxígeno		Carbonatos
		Peroxycarbonatos
Amino		Carbamatos
Ninguno.		Dioxido de carbono.

Monocarboxilatos.

Desde el siglo pasado, los complejos de ácidos monocarboxílicos han ocupado una posición central en la química de coordinación. La razón de la omnipresencia, particularmente del ácido acético (ácido etanoico), se debe a sus propiedades (p.f. 16.6 °C y p.eb. 117.7 °C) así como su disponibilidad (millones de toneladas anuales) y a la versatilidad de sus modos de coordinación.

Tipos de Coordinación.

Los primeros miembros de la serie del carboxilato (< 4 átomos de carbono), forman los complejos de coordinación más estables, siendo el ácido fórmico el que posee el menor impedimento estérico. Los datos termodinámicos y cinéticos, muestran que el ácido propiónico forma complejos más estables y más rápido que el ácido acético. Los derivados mayores (> 4 átomos de carbono) muestran las mismas características químicas, excepto que conforme aumenta la cadena de los ácidos carboxílicos, la tendencia de coordinación disminuye.

Comúnmente el ácido carboxílico como ligante se comporta como un oxígeno donador, y una entidad mononegativa. Se han identificado tres tipos de coordinación: *unidentada, quelato y de puente*. Las dos primeras se muestran en la tabla 2, la tercera coordinación es la más ampliamente investigada, presenta por lo menos cinco tipos de puentes carboxilato, ver tabla 3.

Tabla 2 . Tipos de coordinación del átomo de oxígeno carboxilato: unidentado y quelato.

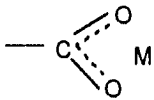
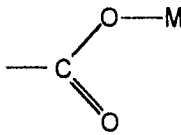
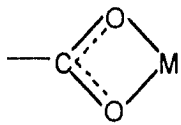
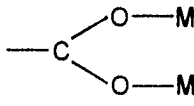
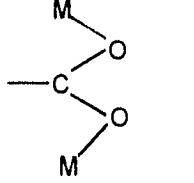
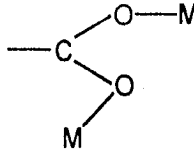
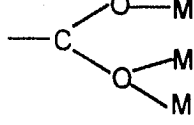
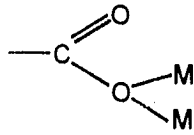
Tipo	Descripción	Ejemplo
	Iónico (A)	Na(HCOO)
	Unidentado (B)	B(O ₂ CMe) ₂ (acac)
	Quelato (C)	Zn(O ₂ CMe) ₂ ·2H ₂ O.

Tabla 3 . Tipos de coordinación del átomo de oxígeno carboxilato tipo puente.

Tipo	Descripción del puente	Ejemplo.
	Syn-syn (D)	[Cr(O ₂ CMe) ₂ ·H ₂ O] ₂
	Anti-anti (E)	Cu(O ₂ CH) ₂ ·4H ₂ O
	Anti-syn (F)	Cu(O ₂ CH) ₂
	Tridentado (G)	Cu(O ₂ CMe)
	Monoatómico (H)	[Cu(O ₂ OMe)L] ₂ ^a

^aL = Derivado Imina del salicilaldehído

Se han determinado, *syn* ambigüedad, un gran número de estructuras, utilizando métodos de difracción. Ésta es la técnica física preferida para los complejos metálicos con carboxilatos, especialmente para los complejos que no pertenecen claramente a ninguno de los siete tipos de enlace que se presentaron en las dos tablas anteriores.

Muchas estructuras se han deducido por medio de otras técnicas espectroscópicas por ejemplo: IR, RMN, pero frecuentemente los resultados tienen errores. Los problemas normales en las determinaciones estructurales con estas técnicas se complican ya que las dificultades comunes se acentúan por la baja simetría de los grupos carboxilato (C_{2v}).

Existen numerosos estudios de susceptibilidad magnética y RMN de carboxilatos con iones metálicos, particularmente de los sistemas que presentan coordinación tipo puente. Éstos estudios han revelado mucha información acerca de las interacciones con el metal frecuentemente con apoyados con estudios de ESR, espectroscopia electrónica y espectrometría de masas. *Syn* embargo, estas técnicas no pueden ser un criterio definitivo acerca de la forma de coordinación, son necesarios los estudios de difracción para apoyar dichas técnicas⁽¹⁴⁾.

Ligantes Dicarboxílicos.

La capacidad de coordinación de los ligantes dicarboxílicos con iones metálicos, y la formación de especies poliméricas, hacen que su química estructural sea particularmente interesante. Una forma de ver la química de coordinación de estos ácidos, es considerar que los dos grupos carboxilato están unidos por enlaces C—C, y que cada uno de ellos se comporta con las características de este grupo, independientemente de la presencia del otro. Sin embargo, cuando dos grupos CO_2^- se

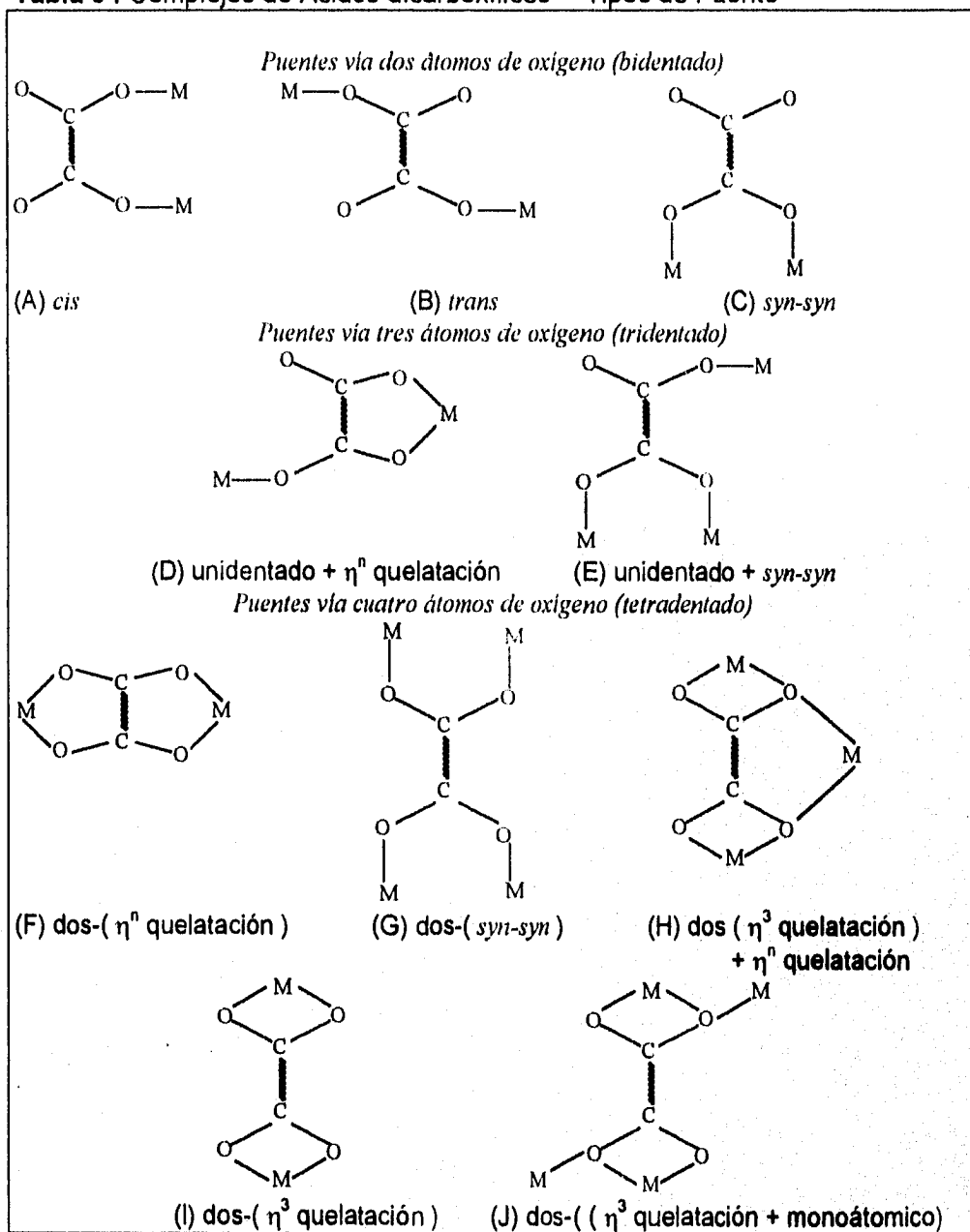
Los tres primeros tipos: (A), (B) y (C) se presentan en sistemas puente en donde solamente intervienen dos de los cuatro átomos de oxígeno. La estructura *trans* sólo se ha encontrado para la molécula de oxalato de dimetilo, $\text{Me}_2\text{C}_2\text{O}_4$, y ha sido confirmada por métodos de difracción⁽²²⁾. Además, se ha propuesto para el complejo de oxalato⁽²³⁾ $[(\text{NH}_3)_5\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5]^{4+}$. Un sistema de puente *cis* se determinó⁽²⁴⁾ por IR en los complejos $[(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)\text{Co}(\text{NH}_3)_5]^{4+}$. El sistema puente *syn-syn* se encuentra en los complejos amino de $\text{Co}(\text{III})$ ⁽²³⁾. Los complejos $\text{Sc}(\text{OH})(\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y $[\{(\text{NH}_3)_3\text{Co}\}_2(\text{NH}_3)_5\text{Co}(\text{OH})(\text{C}_2\text{O}_4)]^{5+}$ son ejemplos de los puentes tridentados tipos: (D)⁽²⁵⁾ y (E)⁽²⁶⁾.

Los puentes tetradentados de los grupos dicarboxilato son con mucho los más comunes de los tipos de puente situados en el plano, el doble sistema de quelatación (F) es el que prevalece. Dos puentes *syn-syn* (G), se encuentran frecuentemente en dímeros del tipo "rueda de paletas"⁽²⁷⁾, como sucede en los complejos de $\text{Cu}(\text{II})$ con glutarato y succinato. El ligante tetradentado forma dos tipos de anillos: uno de seis y dos de cuatro miembros (H), estos se han caracterizado estructuralmente en los complejos de malonato de metales; Europio, $\text{Eu}_2(\text{mal})_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ y cadmio, $\text{Cd}(\text{mal}) \cdot \text{H}_2\text{O}$. Los puentes de oxígeno no están compartidos de manera equivalente entre los átomos del metal, siendo el enlace $\text{C}-\text{O}$ más corto (124 pm) en el anillo lateral, de seis miembros⁽²⁸⁾. Las diferencias en la geometría del ligante también se reflejan en la "mordedura" de los dos anillos, siendo ésta de $\sim 217\text{pm}$ para el anillo carboxilato de cuatro miembros, y de 300 pm para el anillo de seis miembros. Finalmente se cree que los complejos de oxalato⁽²⁹⁾ $[(\text{NH}_3)_3\text{Co}]_4(\mu\text{-OH})_4(\mu\text{-C}_2\text{O}_4)]^{4+}$ y los complejos de malonato⁽³⁰⁾ $\text{Nd}(\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ están unidos como se muestra en (I) y (J).

Debido a la extensa deslocalización de los sistemas puente, estos sistemas muestran una enorme riqueza para la obtención de compuestos con propiedades

magnéticas interesantes^(31, 32). Así, por ejemplo, los complejos de oxalatos de Cu(II): $\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4) \cdot 1/3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_2 \cdot 2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ y $[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{2-}$, muestran en algunos casos interacciones antiferromagnéticas y en otros ferromagnéticas.

Tabla 5 . Complejos de Ácidos dicarboxílicos —Tipos de Puente



Comportamiento estructural de las aminas⁽³³⁾.

Los ligantes que contienen un átomo de nitrógeno donador trascienden los límites convencionales entre la química orgánica y la química inorgánica, y su clasificación causa dificultades. En disolución acuosa muchas aminas son básicas y puede haber una competencia entre los pares solitarios del oxígeno (OH^- o H_2O) y el par solitario del nitrógeno por el metal central. Una forma de evitar esta situación es utilizar disolventes no acuosos o la amina libre como disolvente.

Sistemas Dien.

El ligante dietilentriamina (dien) libre o protonado como: dien-H_n^{n+} ($n = 0-3$) posee el potencial para adoptar las conformaciones *cis,cis(a)*, *cis,trans(b)* y *trans,trans(c)* figura 2. Las estructuras cristalinas del dien-H_n^{n+} ($n = 0-3$) muestran que tanto el ion como el grado de protonación determinan cual es la forma adoptada.

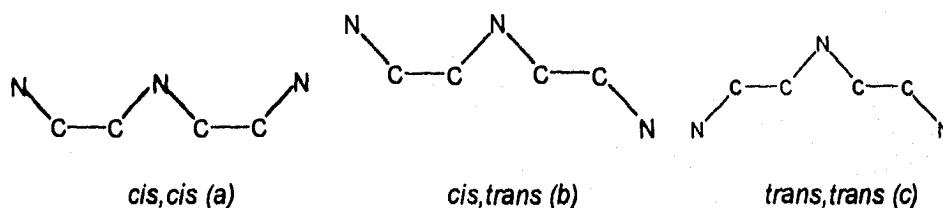


Figura 2. Conformaciones de la dietilentriamina (dien).

Los compuestos de coordinación que utilizan dien (a) como ligante se han estudiado tanto para complejos octaédricos como cuadrados planos y hay numerosas referencias⁽³³⁾ de varios aspectos químicos de complejos de Co^{III} , Cr^{III} , Cu^{II} y Ni^{II} .

Para los complejos octaédricos bis(dien) existen tres isómeros potenciales (i)-(iii). Los tres se han aislado para el $\text{Co}(\text{dien})_2^{3+}$. La forma *mer* es ópticamente activa en

virtud de un arreglo disimétrico de los protones *sec*-NH "planos". El equilibrio de los cocientes isométricos *sim-fac:asim-fac:mer* encontrado es : 7:28:65 respectivamente, habiendose determinado la estructuras cristalina de los tres isómeros. De igual manera los tres isómeros de $\text{Co}(\text{dien})(4\text{-Me-dien})^{3+}$ se han aislado, en este caso los cocientes isométricos de equilibrio son 81:10:9 respectivamente. Para el complejo $\text{Co}(4\text{-Me-dien})_2^{3+}$ sólo el isómero *sim* se ha determinado. La configuración de $\text{Cr}(\text{dien})_2^{3+}$ es desconocida. Las investigaciones estructurales de los complejos análogos de $\text{Ni}^{\text{II}(37)}$, $\text{Cu}^{\text{II}(38)}$ y $\text{Zn}^{\text{II}(39)}$ bis(dien) muestran que tiene configuración *mer*.

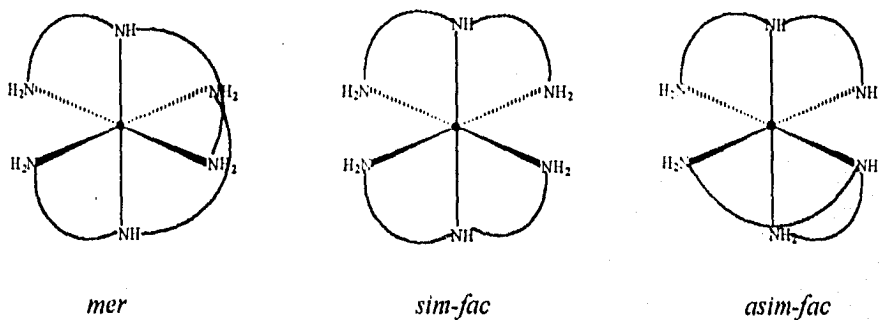


Figura 3 . Isómeros de los complejos octaédricos

Ambos complejos *mer-* y *fac*- $\text{M}(\text{dien})(\text{XYZ})^{n+}$ del metal central octaédrico se pueden formar. Los factores que definen la estabilidad relativa de los isómeros aún no se comprenden.

III Parte Experimental

Reactivos:

Se utilizaron directamente del frasco los siguientes compuestos, de grado reactivo: perclorato de cobre hexahidratado, dietilentriamina, hexafluorofosfato de potasio, piperidina, sulfato de cobre (II) pentahidratado, solución valorada de hidróxido de sodio 0.1969 N, todos ellos de Aldrich Chemical Co. Inc. y ácido ftálico (H_2 Phth) de Merck.

Disolventes:

Los siguientes disolventes ya destilados se utilizaron del almacén: dimetilformamida (DMF), agua destilada, agua desionizada, metanol absoluto.

Ftalato de piperidina: Se sintetizó de acuerdo a la técnica reportada en la literatura:⁽⁴⁰⁾ se disuelve 1g (6.01mmol) de ácido ftálico en 8ml de dimetilformamida y se adicionaron 1.1ml (11.73mmol) de piperidina. Se obtienen rápidamente cristales blancos que se filtran al vacío, se lavan con dimetilformamida y secan al vacío.

Instrumentos:

Rayos X de polvos: Se utilizó un difractómetro Siemens de rayos-X D - 5000.

Rayos X en cristal único: La estructura cristalina del $[Cu_2(dien)_2(Phth)(HPhth)]PF_6 \cdot 2H_2O$, complejo (a), se determinó en un difractómetro Siemens P4 de cuatro círculos, utilizando un sistemas de programas SHELXTL (91) y la del $[(dien)(ClO_4)Cu(1)(\mu-Phth)Cu(2)(dien)](ClO_4)$, complejo (b), en un difractómetro Nicolet R3 de cuatro círculos, utilizando un sistemas de programas SHELXTL (86).

Espectroscopía de IR. Se utilizó un FT-IR Nicolet Magna 750.

Ensayos preliminares.

Para la obtención de ambos sistemas: $[\text{Cu}_2(\text{dien})_2(\text{Phth})(\text{HPhth})]^+$ y $[(\text{dien})(\text{ClO}_4)\text{Cu}(1)(\mu\text{-Phth})\text{Cu}(2)(\text{dien})]^+$ utilizando: ClO_4^- y PF_6^- como contra-iones para cada uno, en cada caso se propuso la siguiente estrategia:

- (1) Para $[\text{Cu}_2(\text{dien})_2(\text{Phth})(\text{HPhth})]\text{ClO}_4$. A 100 ml de una disolución acuosa de $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, se le agrega una cantidad equimolecular del ligante tridentado dien, y se adiciona el ácido ftálico en exceso, se agita con calentamiento hasta la disolución total del ácido ftálico, y se deja en reposo en un cristizador hasta la obtención de cristales.
- (2) Para $[(\text{dien})(\text{ClO}_4)\text{Cu}(1)(\mu\text{-Phth})\text{Cu}(2)(\text{dien})]\text{ClO}_4$. Se repite el procedimiento de(1) pero variando el pH.
- (3) Para $[\text{Cu}_2(\text{dien})_2(\text{Phth})(\text{HPhth})]\text{PF}_6$. A 100 ml de una disolución acuosa de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, se adiciona en cantidad equimolecular el ligante tridentado dien, se agrega el ácido ftálico en exceso, y se adiciona KPF_6 , se agita la disolución y se deja en reposo en un cristizador hasta la obtención de cristales.
- (4) Para $[(\text{dien})(\text{ClO}_4)\text{Cu}(1)(\mu\text{-Phth})\text{Cu}(2)(\text{dien})]\text{PF}_6$. A 100 ml de una disolución acuosa de $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, se le agrega una cantidad equimolecular del ligante tridentado dien, se adiciona el ácido ftálico en exceso, y se agrega el KPF_6 , se agita con calentamiento hasta la disolución total del ácido ftálico. Se varia el pH y se deja en reposo en un cristizador hasta la obtención de cristales.

Sin embargo, sólo se obtuvieron cristales mediante los procedimientos (2) y (3) cuyas síntesis se plantean a continuación.

Síntesis del complejo:

Hexafluorofosfato de (ftálato)(biftalato) bis(N-(2-aminoetil)-1,2-
etanodiamino)cobre(II) dihidratado: $[\text{Cu}_2(\text{dien})_2(\text{Phth})(\text{HPhth})]\text{PF}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Complejo (a)

En un matraz de 250 ml con agitador magnético, se disuelven 1.12 g (20 mmol) de KOH en 40 ml de H₂O destilada, y se adicionan 1.66 g (10 mmol) de ácido ftálico(H₂Phth). En otro matraz con agitador magnético, se disuelven 2.5 g (10 mmol) de CuSO₄·5H₂O en 40 ml de H₂O destilada y se adicionan 1.1 ml (10 mmol) de dien. Se mezclan ambas soluciones obteniéndose una solución de color azul rey que se mantiene en agitación a una T = 50°–60°C durante 24 hrs. La solución obtenida se lleva a pH = 5–7 se filtra, y se deja en reposo en un cristizador durante aproximadamente una semana. Los cristales azul rey en forma de agujas obtenidos, se filtran al vacío, y se secan al aire.

Síntesis del complejo:

Perclorato de perclorato N-(2-aminoetil)-1,2-etanodiamino Cu(II)-μ-ftalato(N-(2-
aminoetil)-1,2-etanodiamino)Cu(II) : $[(\text{dien})(\text{ClO}_4)\text{Cu}(1)(\mu\text{-Phth})\text{Cu}(2)(\text{dien})](\text{ClO}_4)$.

Complejo (b).

Este compuesto se sintetizó con nuestra técnica y no con el método reportado por Tsipis ⁽¹¹⁾. En un matraz de 250 ml con agitador magnético se disuelven 0.659g (1.78mmol) de Cu(ClO₄)₂·6H₂O en 100ml de H₂O destilada, y se adicionan 0.19ml (1.78mmol) de dien, seguida de 0.222g (0.89mmol) de ftalato de piperidina. Se obtiene una solución de color azul rey que se mantiene en agitación durante 10 minutos. La solución se lleva a pH = 7.9, y se deja en reposo en un cristizador durante aproximadamente una semana. Los cristales azul rey en forma de agujas obtenidos, se filtran al vacío, y se secan al aire.

IV RESULTADOS Y DISCUSIÓN .

Los compuestos cristalinos $[\text{Cu}_2(\text{dien})_2(\text{Phth})(\text{HPhth})]\text{PF}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ Complejo (a) y $[(\text{dien})(\text{ClO}_4)\text{Cu}(1)(\mu\text{-Phth})\text{Cu}(2)(\text{dien})](\text{ClO}_4)$ Complejo (b), se obtienen por evaporación lenta de las disoluciones acuosas, se caracterizaron por espectroscopia IR y métodos de difracción. Dada la complejidad de las estructuras, fué a través de la difracción de rayos-X en cristal único, como se pudo determinar sin ambigüedad⁽¹⁴⁾ la estructura de los mismos. Por otro lado, es importante hacer notar que para poder establecer la relación entre las propiedades físicas de un material molecular, como los compuestos aquí obtenidos, y su estructura, es imprescindible conocer en detalle la estructura del material.

Ambos complejos presentan un intervalo de descomposición: $T = 243.0\text{-}253.1^\circ\text{C}$. y son solubles en agua y DMSO e insolubles en disolventes orgánicos comunes.

En la región de IR, los dos complejos exhiben bandas anchas en los $1700\text{-}1300\text{ cm}^{-1}$ para $\nu_{\text{sim}}(\text{CO}_2)$ (1578 cm^{-1}) y $\nu_{\text{asim}}(\text{CO}_2)$ (1375 cm^{-1}) atribuidas a la vibración de elongación de los grupos carboxilato coordinados. Las bandas entre los $3433\text{ - }3172\text{ cm}^{-1}$ para el complejo (a) y los $3359\text{ - }3165\text{ cm}^{-1}$ para el complejo (b) son características de la vibración de elongación $\nu(\text{NH}_2)$, del ligante dien⁽¹¹⁾.

La señal en 626 cm^{-1} determina la presencia⁽⁴⁷⁾ del ClO_4^- y la delgada banda en 1112 cm^{-1} sugiere⁽⁴⁶⁾ una débil coordinación unidentada.

Las bandas en los 532 cm^{-1} y los 559 cm^{-1} corresponden a la ν_4 , y la banda ligeramente ancha en los 846.0 cm^{-1} pertenece a la ν_3 ($865, 835\text{ cm}^{-1}$) para el PF_6^- ⁽⁴⁷⁾, ver apéndice.

Descripción de las estructuras

Dado que en las primeras síntesis del complejo (b) se obtuvieron mezclas de cristales morfológicamente diferentes (agujas y "erizos"). Sin embargo, la técnica de difracción de rayos-X de polvos, mostró que se trata de la misma fase a pesar de ser distintos en su forma, ver apéndice. Con base en los resultados anteriores se procedió a realizar el análisis de la estructura cristalina en el difractómetro de cristal único.

La estructura cristalina del $[\text{Cu}_2(\text{dien})_2(\text{Phth})(\text{HPhth})]\text{PF}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, complejo (a), se determinó en un difractómetro Siemens P4/PC de cuatro círculos, a una temperatura de 298 K, utilizando un sistemas de programas SHELXTL (91), usando radiación Mo-K_α ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) con monocromador de grafito; las estructuras fueron resueltas por el método de refinamiento de mínimos cuadrados de matriz completa, empleando el paquete de programas Siemens SHELXTL PLUS (versión para PC). La estructura del $[(\text{dien})(\text{ClO}_4)\text{Cu}(1)(\mu\text{-Phth})\text{Cu}(2)(\text{dien})](\text{ClO}_4)$, complejo (b), se resolvió en un difractómetro Nicolet R3 de cuatro círculos, utilizando un sistemas de programas SHELXTL (86).

Compuesto $[\text{Cu}_2(\text{dien})_2(\text{Phth})(\text{HPhth})]\text{PF}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Los datos del cristal del complejo (a), así como la colección de los datos y la solución y refinamiento se presentan en la tabla 1. En la tabla 2 se presentad las coordenadas atómicas y en las tablas 3 y 4 se muestran las longitudes y ángulos de enlace. En la tabla 5 se encuentran los coeficientes anisotrópicos y en la tabla 6 las coordenadas de los átomos de hidrógeno.

Tabla 1. Datos del cristal, colección, solución y refinamiento para el compuesto $[\text{Cu}_2(\text{dien})_2(\text{Phth})(\text{HPhth})]\text{PF}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Datos del cristal:

Estructura del complejo:	$[\text{Cu}_2(\text{dien})_2(\text{Phth})(\text{HPhth})]\text{PF}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Formula Empírica	$\text{C}_{12}\text{H}_{19.5}\text{Cu}_2\text{F}_3\text{N}_3\text{O}_5\text{P}_{0.5}$
Color	Azul
Tamaño del cristal (mm):	0.44 x 0.26 x 0.22
Sistema cristalino	monoclinico
Grupo Espacial	$P2_1/c$
a	13.320(4) Å
b	7.681(2) Å
c	17.579(4) Å
	$\beta = 104.990(0)^\circ$
Volumen	1737.2(8) Å ³
Z	4
Peso fórmula	421.8
Densidad (calc.)	1.613 g/cm ³
Coefficiente de absorción	13.61 cm ⁻¹
F(000)	864

Colección de datos:

Difractómetro usado:	Siemens P4
Radiación:	$\text{MoK}\alpha$ ($\lambda = 0.71073$ Å)
Temperatura	(K) 298
Monocromador:	crystal de grafito altamente orientado
Rango 2θ :	3.0 to 50.0°
Tipo de Scan	ω
Reflecciones colectadas:	4040
Reflecciones independientes:	3054 ($R_{\text{int}} = 4.19\%$)
Reflecciones observadas:	2292 ($F > 3.0\sigma(F)$)
Adsorciones corregidas:	N. A.

Solución y Refinamiento:

Sistema usado:	Siemens SHELXTL PLUS (PC Versión 4.1 1990)
Solución:	Métodos directos
Método de refinamiento:	cuadrados mínimos de matriz completa
Cantidad minimizada	$\Sigma w(F_o - F_c)^2$
Extinction Correction	$c = 0.0016(2)$ donde: $F^* = F [1 + 0.002\chi F^2/\sin(\theta)]^{-1/4}$
Átomos de hidrógeno:	Factor de temperatura isotrópico fijo U
Esquema de pesado	$w^{-1} = s^2(F) + 0.0010F^2$
Numero de parámetros refinados:	245
Índices de R final (datos obs.)	R = 4.23 % wR = 4.95 %
Índices (todos los datos):	R = 6.58 % wR = 5.52 %
Bondad-de ajuste:	1.03
Densidad electrónica más alta en el último ciclo de refinamiento:	0.41 eÅ ⁻³
Densidad electrónica más baja en el último ciclo de refinamiento:	-0.33 eÅ ⁻³

Tabla 2. Coordenada atómicas ($\times 10^4$) y coeficientes equivalentes isotrópicos de desplazamiento ($\text{Å}^2 \times 10^3$), para el compuesto [Cu₂(dien)₂(Phth)(HPhth)]PF₆·2H₂O.

	x	y	z	U(eq)
Cu	5638(1)	6373(1)	2574(1)	31(1)
P	0	5000	0	67(1)
F(1)	707(3)	4651(6)	-578(2)	103(2)
F(2)	728(3)	3810(5)	649(2)	101(2)
F(3)	708(3)	6627(5)	350(2)	94(2)
O(1)	3544(3)	6752(4)	5058(2)	56(1)
O(2)	4305(2)	5052(4)	4370(2)	46(1)
O(3)	3907(3)	4236(4)	2480(2)	45(1)
O(4)	4320(2)	6950(4)	2834(2)	37(1)
O(5)	2966(3)	10079(6)	5483(3)	73(2)
N(1)	6472(3)	6260(6)	3707(2)	45(1)
N(2)	6915(3)	5367(5)	2350(2)	37(1)
N(3)	5099(3)	6394(5)	1406(2)	43(1)
C(1)	2643(3)	6160(5)	3742(2)	35(1)
C(2)	2710(3)	5914(5)	2960(2)	30(1)
C(3)	1819(3)	6010(6)	2348(3)	48(2)
C(4)	874(4)	6384(8)	2484(3)	71(2)
C(5)	798(4)	6660(9)	3238(3)	73(2)
C(6)	1675(3)	6544(7)	3866(3)	54(2)
C(7)	3549(3)	6003(5)	4438(2)	34(1)
C(8)	3720(3)	5638(5)	2753(2)	28(1)
C(9)	7482(4)	5434(7)	3753(3)	57(2)
C(10)	7806(4)	5813(7)	3007(3)	54(2)
C(11)	6930(4)	5935(6)	1555(3)	46(2)
C(12)	5861(4)	5620(6)	1027(3)	48(2)

* Equivalente isotrópico U definido como un tercio de la traza del tensor U_{ij} ortogonalizado.

Tabla 3. Longitudes de enlace (Å).

Cu-O(4)	1.975 (3)	O(4)-C(8)	1.271 (5)
Cu-N(1)	2.016 (3)	N(1)-C(9)	1.469 (7)
Cu-N(2)	1.999 (4)	N(2)-C(10)	1.467 (5)
Cu-N(3)	1.993 (4)	N(2)-C(11)	1.469 (6)
Cu-O(3A)	2.290 (3)	N(3)-C(12)	1.474 (7)
P-F(1)	1.577 (4)	C(1)-C(2)	1.412 (6)
P-F(2)	1.583 (3)	C(1)-C(6)	1.394 (7)
P-F(3)	1.590 (4)	C(1)-C(7)	1.485 (5)
P-F(1A)	1.577 (4)	C(2)-C(3)	1.384 (5)
P-F(2A)	1.583 (3)	C(2)-C(8)	1.496 (6)
P-F(3A)	1.590 (4)	C(3)-C(4)	1.373 (7)
O(1)-C(7)	1.235 (5)	C(4)-C(5)	1.371 (9)
O(2)-C(7)	1.274 (5)	C(5)-C(6)	1.386 (6)
O(3)-C(8)	1.231 (5)	C(9)-C(10)	1.512 (8)
O(3)-CuA	2.290 (3)	C(11)-C(12)	1.505 (6)

Tabla 4. Angulos de enlace (°).

O(4)-Cu-N(1)	94.5(2)	Cu-O(4)-C(8)	111.5(3)
O(4)-Cu-N(2)	170.2(1)	Cu-N(1)-C(9)	109.7(3)
N(1)-Cu-N(2)	84.1(2)	Cu-N(2)-C(11)	107.1(3)
O(4)-Cu-N(3)	97.6(2)	C(10)-N(2)-C(11)	118.2(4)
N(1)-Cu-N(3)	167.9(2)	Cu-N(3)-C(12)	110.8(3)
N(2)-Cu-N(3)	84.1(2)	C(2)-C(1)-C(6)	118.3(3)
O(4)-Cu-O(3A)	93.1(1)	C(2)-C(1)-C(7)	123.3(4)
N(1)-Cu-O(3A)	89.9(1)	C(6)-C(1)-C(7)	118.4(4)
N(2)-Cu-O(3A)	96.6(1)	Cu-N(2)-C(10)	108.1(3)
N(3)-Cu-O(3A)	88.7(1)	C(1)-C(2)-C(3)	119.6(4)
F(1)-P-F(2)	90.5(2)	C(1)-C(2)-C(8)	122.8(3)
F(1)-P-F(3)	89.4(2)	C(3)-C(2)-C(8)	117.5(4)
F(2)-P-F(3)	89.0(2)	C(2)-C(3)-C(4)	120.9(5)
F(1)-P-F(1A)	180.0(1)	C(3)-C(4)-C(5)	120.2(4)
F(2)-P-F(1A)	89.5(2)	C(4)-C(5)-C(6)	120.1(5)
F(3)-P-F(1A)	90.6(2)	C(1)-C(6)-C(5)	120.8(5)
F(1)-P-F(2A)	89.5(2)	O(1)-C(7)-O(2)	122.4(3)
F(2)-P-F(2A)	180.0(1)	O(1)-C(7)-C(1)	120.1(4)
F(3)-P-F(2A)	91.0(2)	O(2)-C(7)-C(1)	117.5(3)
F(1A)-P-F(2A)	90.5(2)	O(3)-C(8)-O(4)	123.5(4)
F(1)-P-F(3A)	90.6(2)	O(3)-C(8)-C(2)	120.3(4)
F(2)-P-F(3A)	91.0(2)	O(4)-C(8)-C(2)	116.1(3)
F(3)-P-F(3A)	180.0(1)	N(1)-C(9)-C(10)	109.3(4)
F(1A)-P-F(3A)	89.4(2)	N(2)-C(10)-C(9)	106.5(4)
F(2A)-P-F(3A)	89.0(2)	N(2)-C(11)-C(12)	107.2(4)
C(8)-O(3)-CuA	159.9(3)	N(3)-C(12)-C(11)	108.0(4)

Tabla 5. Coeficientes anisotropicos de desplazamiento ($\text{Å}^2 \times 10^3$).

	U11	U22	U33	U12	U13	U23
Cu	33(1)	31(1)	31(1)	1(1)	12(1)	1(1)
P	48(1)	104(2)	46(1)	-15(1)	4(1)	14(1)
F(1)	84(2)	157(4)	78(2)	-19(3)	38(2)	-11(2)
F(2)	85(2)	126(3)	77(2)	-3(2)	-9(2)	33(2)
F(3)	87(2)	105(3)	83(2)	-31(2)	9(2)	-1(2)
O(1)	65(2)	69(2)	36(2)	5(2)	15(2)	-21(2)
O(2)	55(2)	52(2)	28(1)	15(2)	4(1)	-5(1)
O(3)	68(2)	26(2)	50(2)	5(2)	31(2)	-4(1)
O(4)	38(2)	30(2)	48(2)	2(1)	20(1)	-5(1)
O(5)	49(2)	89(3)	79(3)	4(2)	11(2)	-24(2)
N(1)	53(2)	49(2)	33(2)	-3(2)	11(2)	7(2)
N(2)	40(2)	25(2)	50(2)	1(2)	18(2)	-1(2)
N(3)	50(2)	44(2)	36(2)	-4(2)	11(2)	0(2)
C(1)	42(2)	30(2)	36(2)	-5(2)	16(2)	-5(2)
C(2)	36(2)	25(2)	31(2)	1(2)	13(2)	-2(2)
C(3)	47(3)	52(3)	42(2)	9(2)	5(2)	-5(2)
C(4)	37(3)	101(5)	67(3)	4(3)	-4(2)	-15(3)
C(5)	34(3)	107(5)	83(4)	-1(3)	21(3)	-26(4)
C(6)	43(3)	70(3)	54(3)	-10(3)	25(2)	-18(3)
C(7)	46(2)	32(2)	26(2)	-4(2)	13(2)	1(2)
C(8)	40(2)	25(2)	20(2)	6(2)	11(2)	5(2)

C(9)	53(3)	58(3)	51(3)	2(3)	-4(2)	11(3)
C(10)	42(3)	53(3)	65(3)	3(2)	9(2)	3(2)
C(11)	56(3)	38(3)	55(3)	1(2)	35(2)	-1(2)
C(12)	70(3)	40(3)	40(2)	1(2)	23(2)	-5(2)

El exponente de desplazamiento anisotrópico toma la forma $-2\pi (h a^* U_{11} + \dots + 2hka^*b^*U_{12})$.

Tabla 6. Coordenadas de los átomos de hidrógeno ($\times 10^4$) y coeficientes de desplazamiento isotrópico ($\text{Å}^2 \times 10^3$).

	x	y	z	U
H(2)	5000	5000	5000	60
H(5A)	3117(36)	9177(65)	5257(27)	50
H(5B)	2367(38)	10302(65)	5366(27)	50
H(1A)	6126(38)	5803(63)	3997(29)	60
H(1B)	6476(37)	7428(66)	3833(28)	60
H(2A)	6791(38)	4358(65)	2313(29)	60
H(3B)	4499(39)	5882(82)	1235(29)	60
H(3A)	5062(41)	7341(65)	1291(30)	60
H(3)	1863	5812	1816	60
H(4)	264	6453	2052	60
H(5)	137	6934	3332	60
H(6)	1615	6730	4392	60
H(9A)	7993	5891	4198	60
H(9B)	7423	4199	3813	60
H(10A)	8397	5116	2988	80
H(10B)	7977	7023	2985	60
H(11A)	7098	7151	1559	60
H(11B)	7435	5276	1373	60
H(12A)	5738	4391	958	60
H(12B)	5800	6155	524	60

Introducción.

La estructura del complejo (a) se describirá de manera progresiva a través de una serie de figuras parciales: En primer lugar se presentará la unidad asimétrica, a partir de ella se construirá la esfera de coordinación completa del Cu(II), y a continuación se mostrará la formación de cadenas unidimensionales que se producen por la repetición de las unidades moleculares. Posteriormente se verá como la presencia de un puente de hidrógeno centrosimétrico en posición especial, que comparten dos átomos de oxígeno de diferentes moléculas de Phth, sirve para unir dos cadenas unidimensionales, produciendo cadenas bidimensionales. Finalmente se discutirá la formación de puentes de hidrógeno en los que intervienen las moléculas de H₂O y del anión [PF₆]⁻, las cuales participan en la construcción de una estructura macromolecular tridimensional. La descripción estructural concluirá con la comparación entre las estructuras del complejo (a) y el (b) donde se discuten sus similitudes y diferencias estructurales.

Descripción Estructural del complejo (a):

En la figura 1 se presenta la unidad asimétrica y la numeración de los átomos.

Nuestra atención se centra en el balance de cargas del complejo: el ion Cu(II) presenta carga (+2), unido a un átomo de oxígeno del ácido dicarboxílico con carga (-1), media carga negativa esta dada por el átomo de hidrógeno (H2), que se encuentra en posición especial ocupando un centro de inversión (*i*). El hidrógeno (H2) es compartido por dos átomos de oxígeno que pertenecen a dos moléculas de ácido ftálico, la mitad de la carga faltante proviene de medio [PF₆]⁻, el átomo de fósforo

también se encuentra en posición especial. Por lo tanto la carga del metal central queda balanceada.

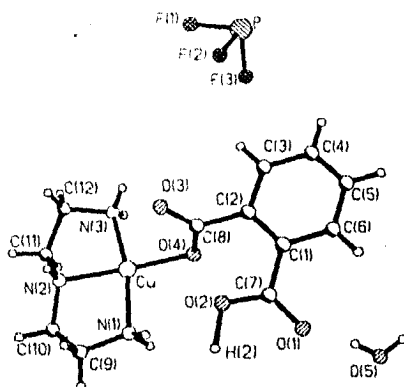


Figura 1 . Unidad asimétrica del compuesto: $[\text{Cu}_2(\text{dien})_2(\text{Phth})(\text{HPhth})]\text{PF}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

La esfera de coordinación del Cu(II) se muestra en la figura 2 y en la tabla 7 se presentan algunas distancias y ángulos seleccionados ⁽⁴¹⁾. El ligante tridentado dien se coordina en el plano ecuatorial con el Cu(II), la cuarta posición de coordinación en el plano la establece el O4 del ácido ftálico. La quinta coordinación del Cu(II) es con el O(3) de otra molécula del ácido ftálico que pertenece a otra unidad molecular (figura 2), formando el vértice de una **pirámide de base cuadrada**. La sexta coordinación del Cu(II), esta impedida por el O3. La distancia de enlace entre: Cu(1).....O(3) es de 2.799 Å, su ángulo de enlace entre O(4) —Cu(1) O(3) es de 51.5° muy agudo en comparación con los 90° que se esperan en una geometría octaédrica, por lo que cuando mucho podría considerarse como una semicoordinación, por otro lado esta interacción débil, impide la coordinación de otra especie en esta posición, tal como se observa en la figura 5. Es importante aclarar que el dien controla la geometría del Cu(II) y lo sitúa en el plano basal según los estudios encontrados en la literatura ^(9,10,12).

Tabla 7. Distancias de enlace (Å) y ángulos de enlace (°) seleccionados.

Cu(1) — N(1)	2.016(3)	N(1) — Cu(1) — N(2)	84.1(2)
Cu(1) — N(2)	2.000(4)	N(2) — Cu(1) — N(3)	84.2(2)
Cu(1) — N(3)	1.994(3)	N(2) — Cu(1) — O(4)	170.1(1)
Cu(1) — O(4)	1.974(3)	N(2) — Cu(1) — O(3a)	96.6(1)
Cu(1) — O(3a)	2.290(3)	O(4) — Cu(1) — O(3a)	93.1(1)

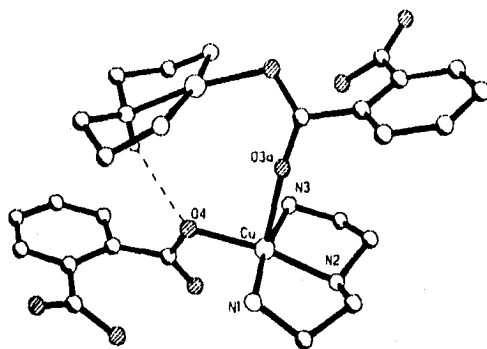


Figura 2 . Geometría del complejo (a).

Analizando los demás datos presentados en la tabla 1 se observa que los ángulos formados por los átomos: N(1)—Cu—N(3) o N(2)—Cu—O(4) del cuadrado no son, de 90° como corresponderían a una figura regular. Este comportamiento del Cu(II) está de acuerdo a su naturaleza, ya que este ión presenta predominantemente geometrías distorsionadas, por otro lado, se ha observado que el ligante dien puede producir distorsiones en la longitud de enlace de 0.1 Å y distorsiones en el ángulo de enlace de *ca.* 5°⁽¹²⁾. Las estructuras estudiadas de los compuestos de Cu(II) con N.C. 5 con la fórmula general [Cu(unidentado)₂(tridentado)]^{n+/+} presentan distorsiones, con respecto a las geometrías regulares: bipirámide trigonal (T₀) y pirámide de base

cuadrada (*Spr*). La *To* tiene una simetría C_{2v} , en ella los ligantes unidentados están unidos simétricamente forman el plano que contiene al ion metálico y el ligante tridentado. El *Spr* es el caso de una simetría C_s en ella un ligante unidentado y los tres átomos donadores del ligante tridentado forman la base del plano, y el otro ligante unidentado está unido perpendicularmente a este plano. El metal generalmente se encuentra por encima del plano basal. Muchas de las estructuras observadas hasta ahora se han descrito como pirámide de "base cuadrada distorsionada" o "pirámide trigonal distorsionada" Kepert^(42,43) propuso un modelo para estudiar iones Cu(II) pentacoordinados con la fórmula general $[\text{Cu}(\text{unidentado})_2(\text{tridentado})]^{n+/}$, este modelo se basa en una aproximación sobre la repulsión interligante. La "mordedura normalizada *b*", esta definida de acuerdo a la ecuación:

$$b = [N1N2/(\text{Cu}N1+\text{Cu}N2)] + [N2N3/(\text{Cu}N2+\text{Cu}N3)]$$

Los parámetros correspondientes para los compuestos aquí estudiados se encuentran tabulados en la tabla 3 y la variación de f_x vs. f_x (para el significado de las variables ver final de la tabla 8) se muestra en la figura 4

De acuerdo a este modelo, una pirámide de base cuadrada ocurre cuando $f_A \equiv 90.0^\circ$ y b ca. 1.38 ($b = 1.37, 1.38, 1.40$ para $n = 1,6,12$ respectivamente) los valores obtenidos en nuestros compuestos (21, 22 y 23 de la tabla) son: 1.34, 1.35 y 1.34 respectivamente, cercanos a los esperados para una pirámide de base cuadrada, sin embargo, al no ser iguales al valor esperado podemos proponer que la geometría de los complejos (a) y (b) corresponde a una **pirámide de base cuadrada distorsionada**. La distancia esperada del Cu(II) sobre el plano⁽¹²⁾ que forman los cuatro ligantes, ver figura 3, es del orden de $\rho = 0.1-0.5 \text{ \AA}$, sin embargo en los complejos (a) y (b), esta distancia es *menor* por ejemplo: para el (a), el Cu, está situado $0.0949(5) \text{ \AA}$ sobre el

plano y para el (b) el Cu1, tiene una distancia de 0.1164(4) Å y en el Cu2, es 0.046(2) Å. (en el apendice se incluyen los datos sobre los cálculos). Por tanto en los complejos (a) y (b), el átomo de Cu(II) tiende a estar más en el plano de la pirámide que en los compuestos del Cu(II).

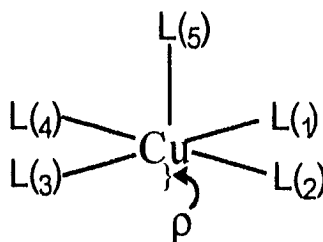


Figura 3

Tabla 8 . Valores de la "mordedura normalizada" (b) y las coordenadas angulares de varios compuestos pentacoordinados⁽⁹⁾
 $[\text{Cu}(\text{unidentado})_2(\text{tridentado})]^{n+/-}$

	Compuesto	b ^(b)	f _x ^(g) (°)	XCuX' ^(h) (°)	f _x
1	[Cu(paphy)Cl ₂] ^(a)	1.27	110.9	103.0	7.9
2	[Cu(paphy)Br ₂]	1.27	112.0	103.2	8.8
3	[Cu(paphy)Cl](PF ₆)	1.29	110.5	103.2	7.3
4	[Cu(terpy)(N ₃) ₂] ^(b)	1.28	113.1	99.1	14.0
5	[Cu(terpy)Cl](PF ₆)	1.30	102.1	90.1	12.0
6	[Cu(terpy)(NCO) ₂].H ₂ O	1.28	112.2	103.0	9.2
7	[Cu(terpy)Br](PF ₆)	1.29	106.3	91.4	14.9
8	[Cu(terpy)Cl ₂].H ₂ O	1.28	107.6	100.9	6.7
9	[Cu(terpy)Cl ₂]	1.27	115.2	104.5	10.7
10	[Cu(terpy)(NCSe) ₂]	1.28	137.9	95.9	42.0
11	[Cu(terpy)(NCS) ₂]	1.28	139.1	98.1	41.0
12	[Cu(terpy)Br ₂]	1.28	144.5	109.0	35.5
13	[Cu(pymep)(N ₃) ₂].H ₂ O ^(c)	1.35	166.7	129.5	37.2
14	[Cu(pymep)(NCS) ₂]	1.36	164.8	117.9	46.8
15	[[Cu(dien)(mNH ₂) ₂](1)] ^(d)	1.33	92.8	91.8	1.2
16	[[Cu(dien)(mNH ₂) ₂](2)]	1.34	89.2	91.6	2.6
17	[Cu ₂ (dien) ₂ (PTCA)(H ₂ O) ₂](1) ^(d)	1.34	92.5	97.0	10.1
18	[Cu ₂ (dien) ₂ (PTCA)(H ₂ O) ₂](2)]	1.34	92.7	88.5	3.7
19	[Cu ₂ (dien) ₂ (PTCA)] _n	1.35	89.4	88.7	0.7
20	[Cu(dien)(H ₂ O)] ⁺	1.35	93.8	94.5	1.5
21	[Cu ₂ (dien) ₂ (Phth)(HPhth)]PF ₆ · 2H ₂ O	1.34	101.2	93.1	8.1
22	[(dien)(ClO ₄)Cu(1)(μ-Phth)Cu(2)(dien)(ClO ₄)](1)	1.35	85.5	89.1	3.9
23	[(dien)(ClO ₄)Cu(1)(μ-Phth)Cu(2)(dien)(ClO ₄)](2)	1.34	104.2	93.6	10.5

(a) paphy = piridina-2-carbaldehído-2'-piridilhidrazona; (b) terpy = 2,2':6',2''-terpiridina; (c) pymep = N-(2'-(6-metilpiridil),etileno-2-(2'-piridil)etilamina; (d) dien = dietilentriamina, mNH₂ = m-ácido aminobenzóico (e) PTCA = ácido tetraanion 3,4,8,9 perilentetracarboxílico, (f) "mordedura normalizada" b = [N1N2/(CuN1+CuN2)] + [N2N3/(CuN2+CuN3)], N1, N2 y N3 son los nitrógenos del ligante tridentado (g) la coordenada angular, definido como el ángulo entre el enlace del Cu—X (ligante unidentado) y el eje perpendicular al plano del ligante tridentado (h) ángulo entre el enlace del X—Cu—X'(ligantes unidentados)

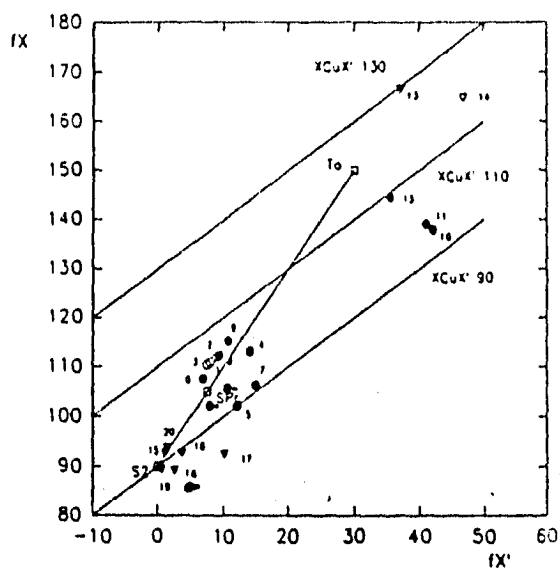


Figura 4. Coordenadas angulares caracterización de la geometría de los compuestos pentacoordinados $[\text{Cu}(\text{unidentado})_2(\text{tridentado})]^{n+/}$ y poliedros idealizados.

La repetición de las unidades moleculares enlazadas por las moléculas del Phth da origen a cadenas unidimensionales. En la figura 5 se muestra una de estas cadenas, la cual es paralela al eje Y. La cadena gira de una unidad molecular a otra formando una espiral. Se sabe⁽¹²⁾ que el ácido dicarboxílico puede permitir el intercambio magnético entre dos iones Cu(II)⁽²⁻⁵⁾, por lo que es posible que los espines de los iones Cu(II) en las cadenas presentes en el complejo (a), se acoplen formando una cadena magnética. La descripción geométrica de la cadena se muestra en la figura 6.

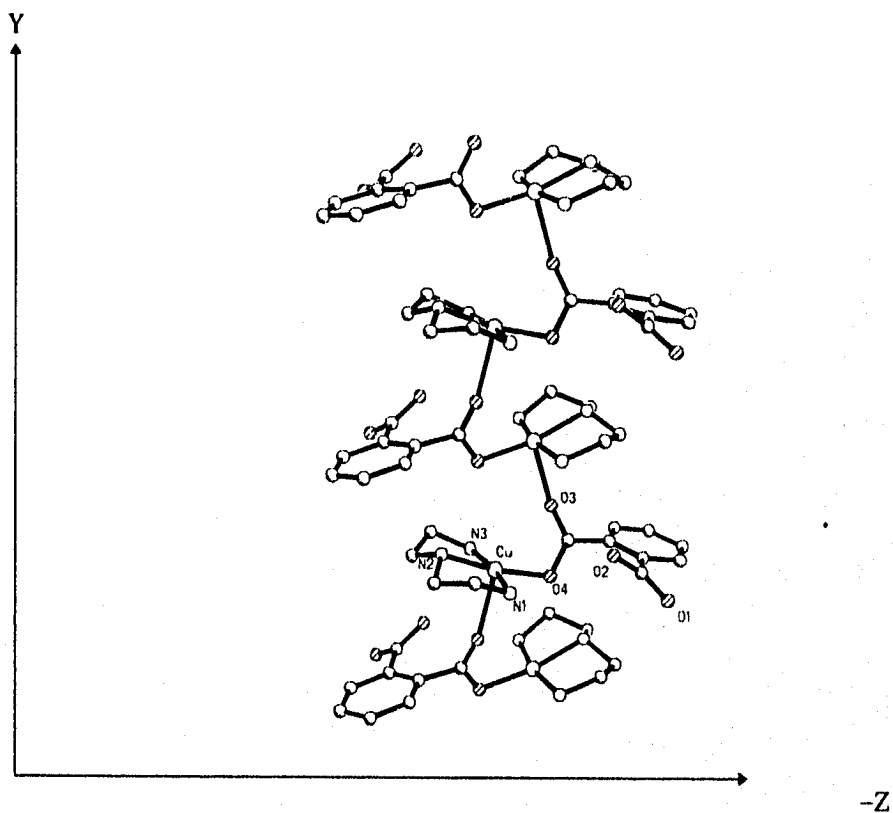


Figura 5. Cadena unidimensional.

Las distancias entre los iones Cu(II) es de 4.18 Å generando una cadena *unidimensional* de tipo *zig-zag*.

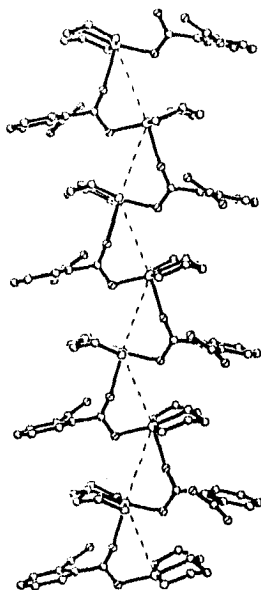


Figura 6 . Cadena unidimensional de los iones Cobre (II) tipo *zig-zag*.

Una vez que se ha descrito geoméricamente la formación de una cadena molecular unidimensional se continua el estudio del complejo (a) en dos dimensiones. En la figura 7 se observa la formación de un puente de hidrógeno (H2) centro simétrico que genera una cadena molecular bidimensional sobre el plano *XZ*, además, se observa que el hidrógeno se encuentra en posición especial, en un centro de inversión (*i*) como se muestra en la misma figura.

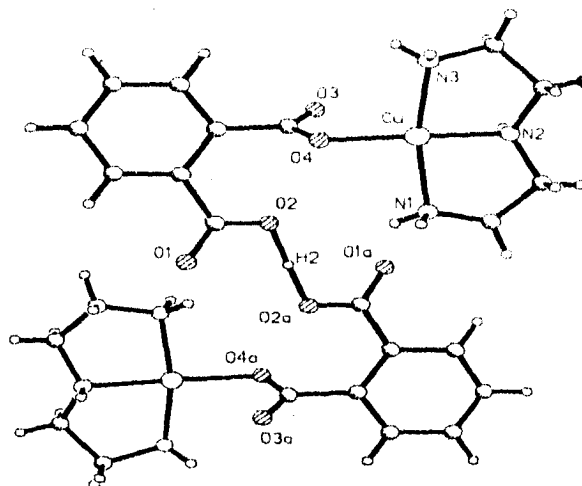


Figura 7 . Enlace de Hidrógeno.

La figura 8 se presenta otra vista de la celda unitaria, en la que se comprueba de nuevo que las cadenas unidimensionales paralelas interactúan a través del puente de hidrógeno centro-simétrico en posición especial, originando cadenas moleculares bidimensionales.

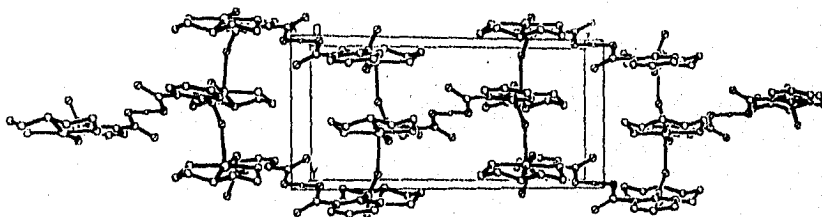


Figura 8 . Celda unitaria.

La figura 9 presenta una vista de las cadenas bidimensionales sobre el plano XZ, en ella se observan que las cadenas bidimensionales son paralelas entre sí.

Z

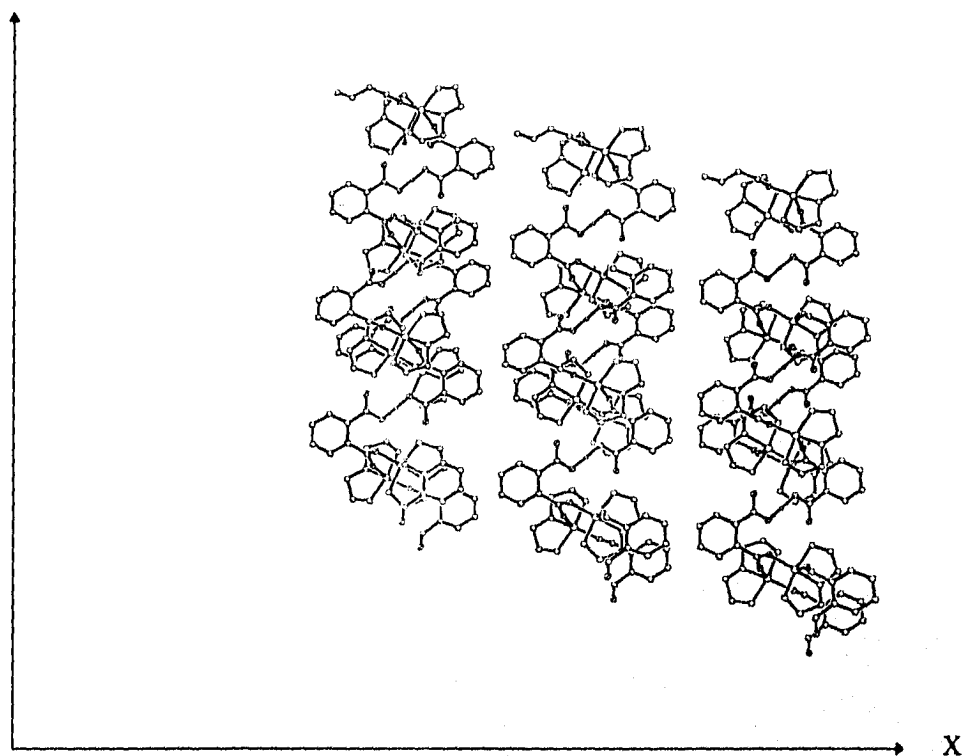


Figura 9 . Cadena bidimensional.

Estas cadenas bidimensionales interactúan a través de *puentes de hidrógeno* en donde intervienen las siguientes especies: el ion $[\text{PF}_6]^{-1}$, el H_2O , el ligante *dien* y el Phth. La figura 10 los muestra y en la tabla 9 se dan las distancias y ángulos de enlace, así como la posición de los átomos que forman los puentes de hidrógeno. Los puentes se establecen entre el hidrógeno **H(5b)** del agua y los 3 átomos de flúor: **F(1)**, **F(2)** y **F(3)** del PF_6^- que se encuentran en la posición $x, 1.5-y, 0.5+z$, entre el hidrógeno **H(1b)** y el

oxígeno O(5) en la posición $1-x, 2-y, 1-z$, entre H(3b) y el oxígeno O(5) en la posición $x, 1.5-y, 0.5+z$, también entre el hidrógeno H(5a) y el oxígeno O(1) en la posición x, y, z , y finalmente el puente de hidrógeno centro simétrico discutido anteriormente, formado por O(2)-H(2)···O(2a) en la posición $1-x, 1-y, 1-z$. La consecuencia más importante, es el ensamblado de las estructuras bidimensionales mostradas en la figura 9, a través de los puentes de hidrógeno, y por lo tanto la formación de *una macroestructura tridimensional*. Las distancias de 2.6 Å a 3.1 Å y los ángulos de enlace de hidrógeno de 130° y $180^\circ < X-H \cdots Y$ y $X \cdots Y$ coinciden con el criterio generalmente aceptado.

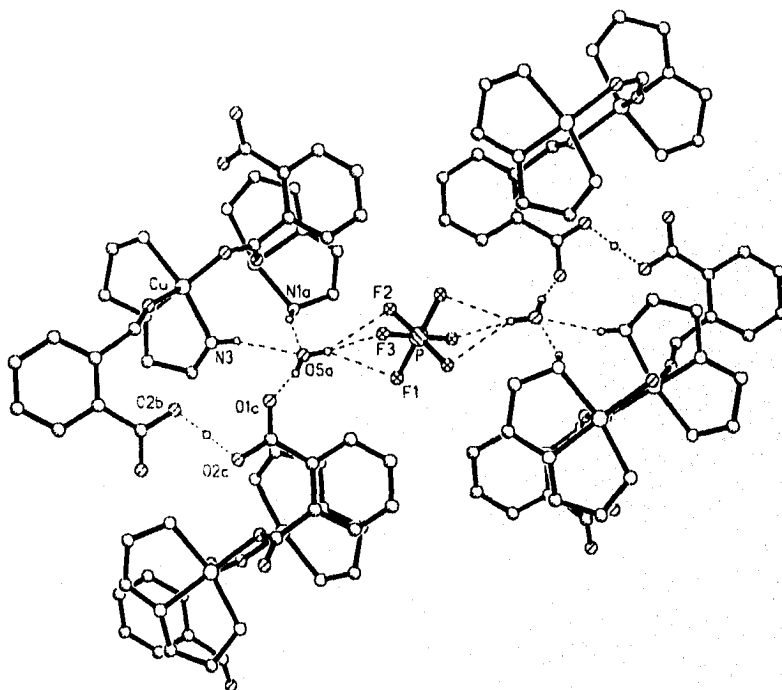


Figura 10 . Presencia de los puentes de Hidrógeno.

Tabla 9. Distancias de enlace (Å), ángulos de enlace (°) y posición de los átomos que forman los puentes de hidrógeno.

D—H...A	D—H	H...A	D...A	< D—H...A	Posición
O(5)-H(5b) ...F(1)	0.85(5)	2.40(4)	3.110	151(4)	$x, 1.5-y, 0.5+z$
O(5)-H(5b) ...F(2)	0.85(5)	2.46(5)	3.186	154(5)	$x, 1.5-y, 0.5+z$
O(5)-H(5b) ...F(3)	0.85(5)	2.65(5)	3.234	132(3)	$x, 1.5-y, 0.5+z$
O(5)-H(5a) ...O(1)	0.85(5)	2.00(5)	2.824	162(4)	x, y, z
O(2)-H(2) ...O(2a)	1.247	1.297	2.294	180	$1-x, 1-y, 1-z$
N(1)-H(1b) ...O(5)	0.92(5)	2.28(5)	3.154	157(3)	$1-x, 2-y, 1-z$
N(3)-H(3b) ...O(5)	0.87()	2.25(5)	3.098	164(4)	$+x, 1.5-y, 0.5+z$
N(2)-H(2a) ...O(4)	0.79(5)	2.34(5)	3.070	154(4)	$1-x, -0.5+y, 0.5-z$

En esta figura 11 de la celda cristalina vista sobre el plano XZ observamos como entre las *cadena bidimensionales* se forma un espacio que esta ocupado por las moléculas del ion $[\text{PF}_6]^{-1}$ y del agua . El hidrógeno centro-simétrico ocupa la posición central en la celda.

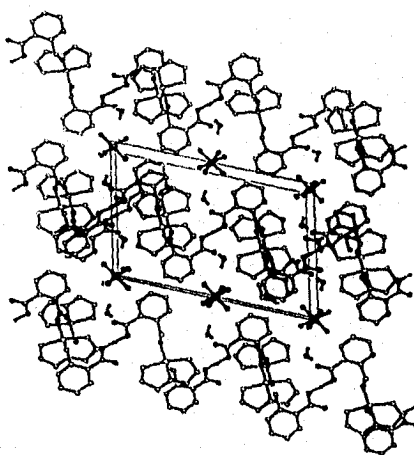


Figura 11. Celda unitaria.

Con esta otra vista parcial a lo largo del eje -X (figura 12) se puede apreciar mejor la ocupación de los iones hexafluorofosfato y las moléculas de agua entre las cadenas bidimensionales.

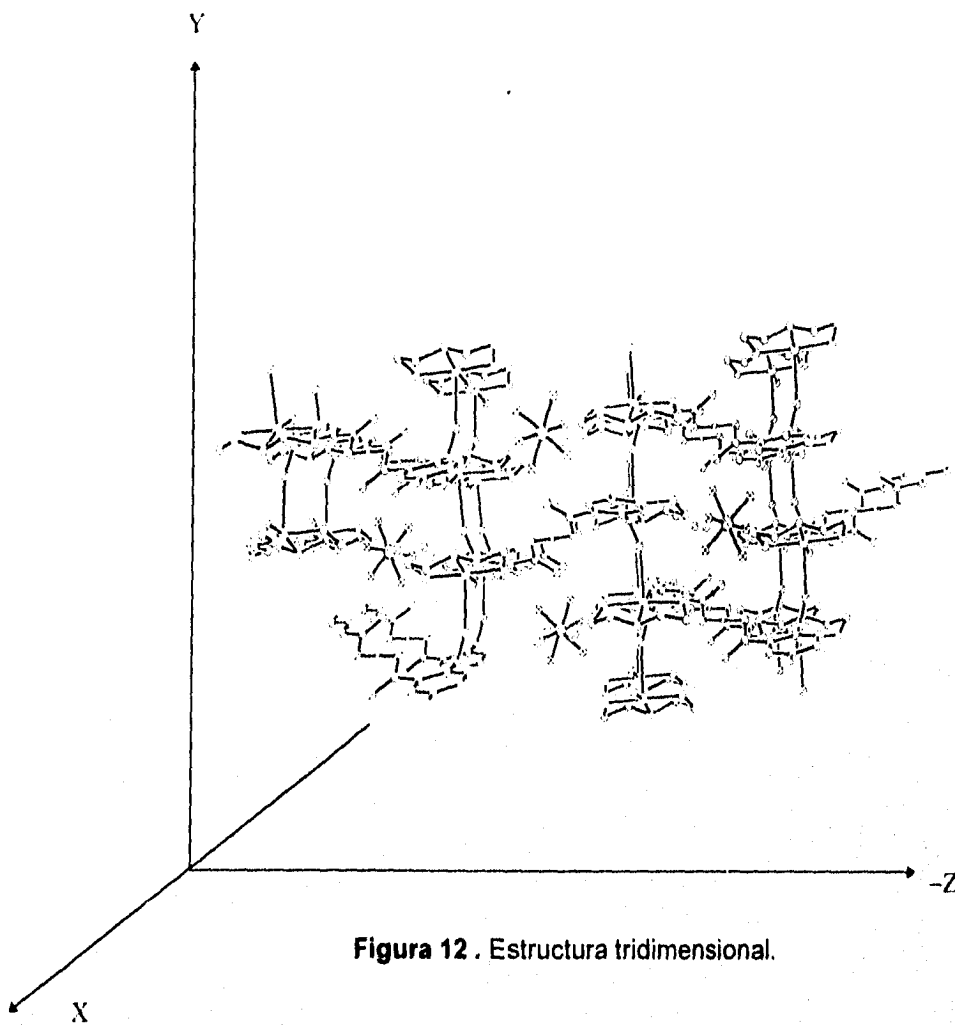


Figura 12 . Estructura tridimensional.

Compuesto [(dien)(ClO₄)Cu(1)(μ-Phth)Cu(2)(dien)](ClO₄),

La descripción estructural del compuesto: [(dien)(ClO₄)Cu(1)(μ-Phth)Cu(2)(dien)](ClO₄), complejo (b), se realizará comparándola con el complejo (a).

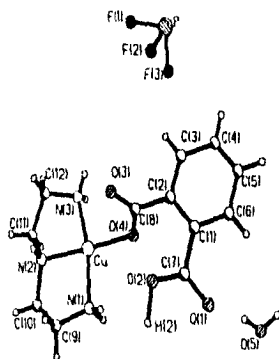
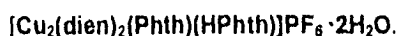
El complejo (b) fue sintetizado por Tsipis⁽¹¹⁾ y colaboradores, buscando un nuevo sistema magnético Cu(II) acoplado ferromagnéticamente, donde los centros magnéticos se encuentren muy separados. Utilizaron el dianión ftalato debido a su versátil capacidad de crear puentes con los iones Cu(II)⁽⁴⁴⁾ y la peculiar estructura de los grupos carboxilato de no ser coplanares entre ellos mismos y con el anillo de benceno, además de ser buenos candidatos para sostener interacciones de intercambio ferromagnético a grandes distancias. Bajo estos criterios obtuvieron el complejo (b) que presenta propiedades magnéticas.

El grupo espacial del complejo (a) es P2(1)/C y el complejo (b) es P2(1).

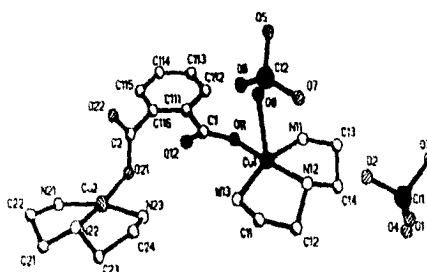
Las unidades asimétricas de cada complejo se presentan en las figuras 13 y 14.

La unidad del complejo (a) ya se ha discutido; en la unidad del complejo (b) el Phth se encuentra como dianión se une bidentado a los átomos de cobre: Cu1 y Cu2 formando un puente entre ellos. Los iones carboxilatos se encuentran en forma *perpendicular* uno con respecto al otro. El ligante tridentado dien se coordina con los átomos de cobre, de la misma forma como lo hace en el complejo (a): situado en el plano ecuatorial. El Cu1 tiene unido a uno de los átomos del ion perclorato en el vértice de la pirámide cuadrada. Un carboxilato del Phth puentea a dos átomos de Cu2 de dos diferentes unidades moleculares creando una cadena infinita. El balance de cargas está determinado por los dos átomos de Cu(II) con carga total: + 4, dos cargas negativas de 2 átomos de oxígeno del Phth, otra más por el [ClO₄] unido a Cu1 y la cuarta carga negativa esta se debe al anión [ClO₄] que no está coordinado.

Complejo (a)



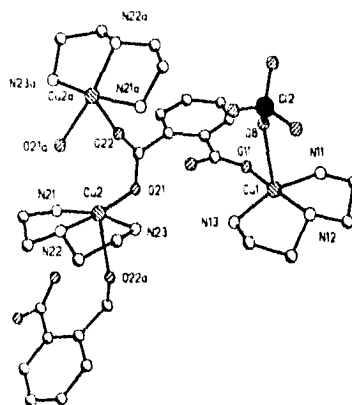
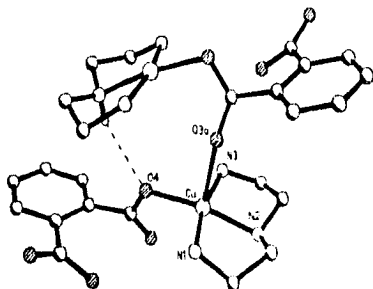
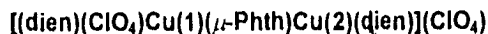
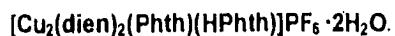
Complejo (b)



Figuras 13 y 14 . Unidades asimétricas.

La esfera de coordinación de ambos iones Cu(II) en el complejo (b) se forma de manera similar al complejo (a), presentando también una **geometría de pirámide de base cuadrada distorsionada**, como se puede apreciar en las figuras 15 y 16. La tabla 10 y 11 muestran que no existen diferencias significativas en las distancias de enlace, ni en los ángulos de enlace seleccionados de las esferas de coordinación para ambos complejos. Además concuerdan con los intervalos reportados en la literatura⁽¹²⁾ para el Cu(II) en ambientes pentacoordinados aproximadamente 2.0 Å para ligantes N y O en el plano de la pirámide cuadrada y de 0.2 - 0.5 Å en el vértice.

Sistemas:



Figuras 15 y 16. Geometría de los complejos: (a) y (b).

Tabla 10. Distancias de enlace (Å) seleccionados.

Complejo (a)		Complejo (b)			
Cu(1)—N(1)	2.016(3)	Cu(1)—N(11)	2.022(9)	Cu(2)—N(21)	2.019(6)
Cu(1)—N(2)	2.000(4)	Cu(1)—N(12)	2.010(6)	Cu(2)—N(22)	1.969(7)
Cu(1)—N(3)	1.994(3)	Cu(1)—N(13)	2.006(6)	Cu(2)—N(23)	2.023(6)
Cu(1)—O(4)	1.974(3)	Cu(1)—O(11)	1.928(5)	Cu(2)—O(21)	2.014(5)
Cu(1)—O(3a)	2.290(3)	Cu(1)—O(8)	2.40(2)	Cu(2)—O(22A)	2.351(8)
Cu(1) O(3)	2.799			Cu(2)—O(22)	2.799(8)

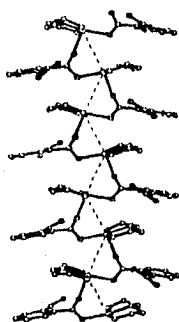
Tabla 11. Ángulos de enlace (°) seleccionados.

Complejo (a)		Complejo (b)			
N1—Cu1—N2	84.1(2)	N12—Cu1—N13	85.7(7)	N22—Cu2—N23	84.3(5)
N2—Cu1—N3	84.2(2)	N11—Cu1—N12	84.6(7)	N21—Cu2—N22	84.8(5)
N2—Cu1—O4	170.1(1)	N12—Cu1—O11	173.9(6)	N22—Cu2—O21	169.4(5)
N2—Cu1—O3a	96.6(1)	N12—Cu1—O8	94.(1)	N21—Cu2—O22A	88.0(0.3)
O4—Cu1—O3a	93.1(1)	O8—Cu1—O11	89.(1)	O21—Cu2—O22A	93.6(0.3)
O4—Cu1...O3	51.5			O22—Cu2—O21	51.8

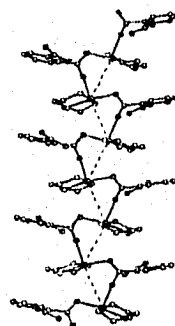
Los datos sombreados de las tablas 9 y 10 muestran la misma interacción débil entre el Cu2...O22 del complejo (b) que se presenta en el complejo (a), el efecto es equivalente en ambos complejos; la sexta coordinación del Cu(II) queda impedida por la semicoordinación del oxígeno.

La repetición de unidades moleculares unidas por el enlace tipo puente del Phth genera cadenas unidimensionales que van girando en forma de espiral a lo largo del eje Y, de manera similar a lo que sucede en el complejo (a), como se puede observar en las figuras 17 y 18. Sin embargo, el valor de las distancias entre los iones Cu(II)...Cu(II), para el complejo (a) de 4.18 (1) Å es ligeramente mayor que 4.161(3) Å para el complejo (b). Estas interacciones se se indican con líneas punteadas en ambas figuras

Complejo (a)



Complejo (b)



Figuras 17 y 18. Cadena unidimensional tipo zig-zag del Cobre(II).

Una diferencia estructural importante entre (a) y (b) es que mientras que en complejo (a) la presencia de un puente de hidrógeno centrosimétrico en posición especial, permite la formación de cadenas moleculares bidimensionales, en el complejo (b) el átomo de oxígeno equivalente está coordinado a un átomo de cobre.

En lugar de cadenas bidimensionales en este compuesto se tiene una cadena con brazos laterales que van girando en forma de espiral, como se aprecia en la figura 19

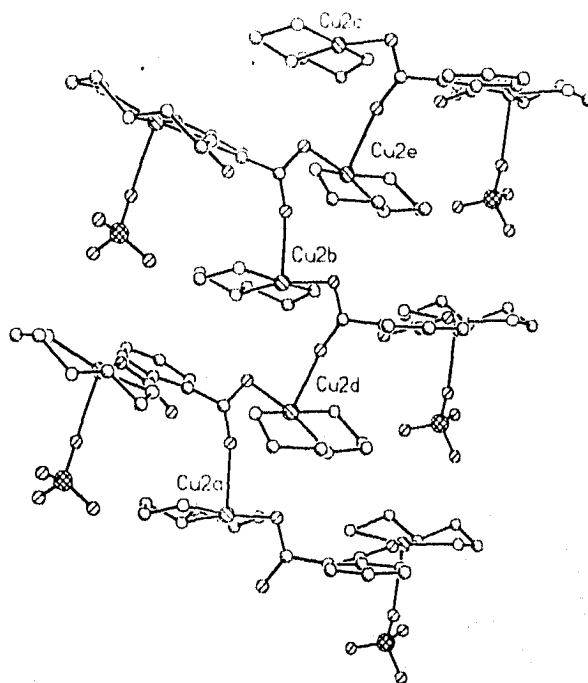
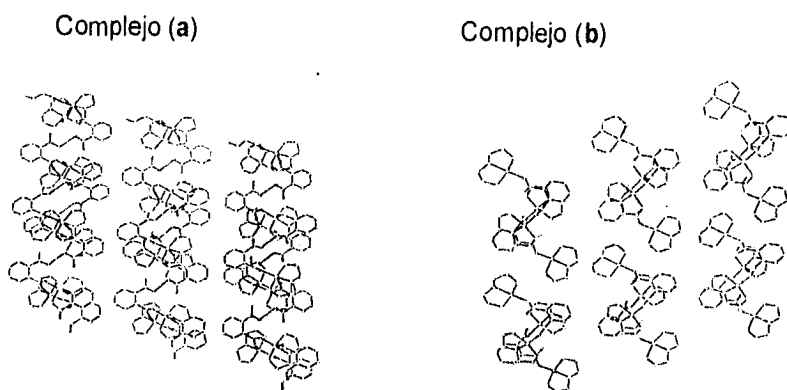


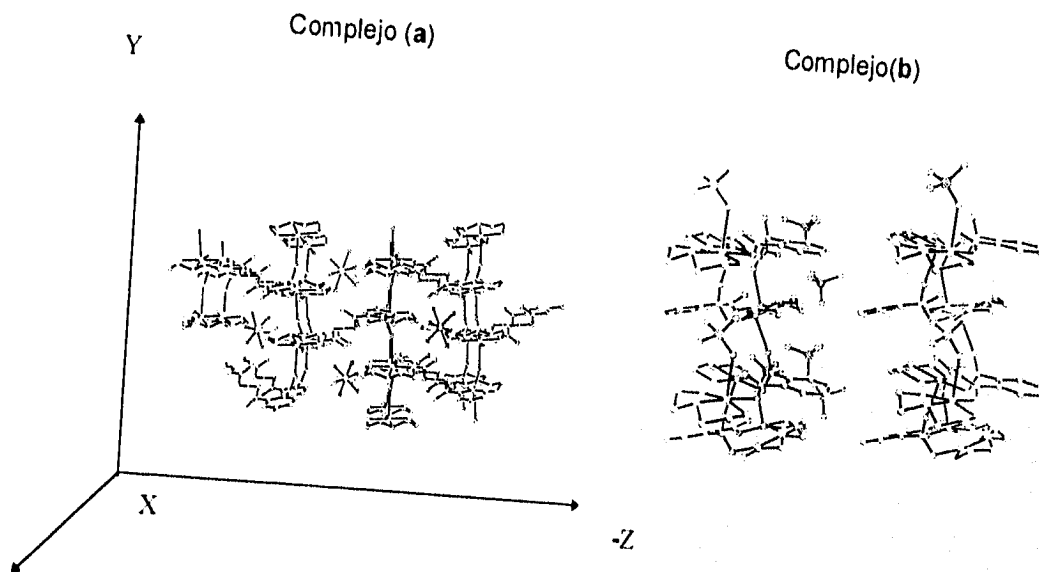
Figura 19. Estructura molecular "brazos moleculares".

En las siguientes figuras parciales 20 y 21, vistas a lo largo del eje Y, en el complejo (b) se muestra el empaquetamiento de las cadenas entre una y otra columna molecular.



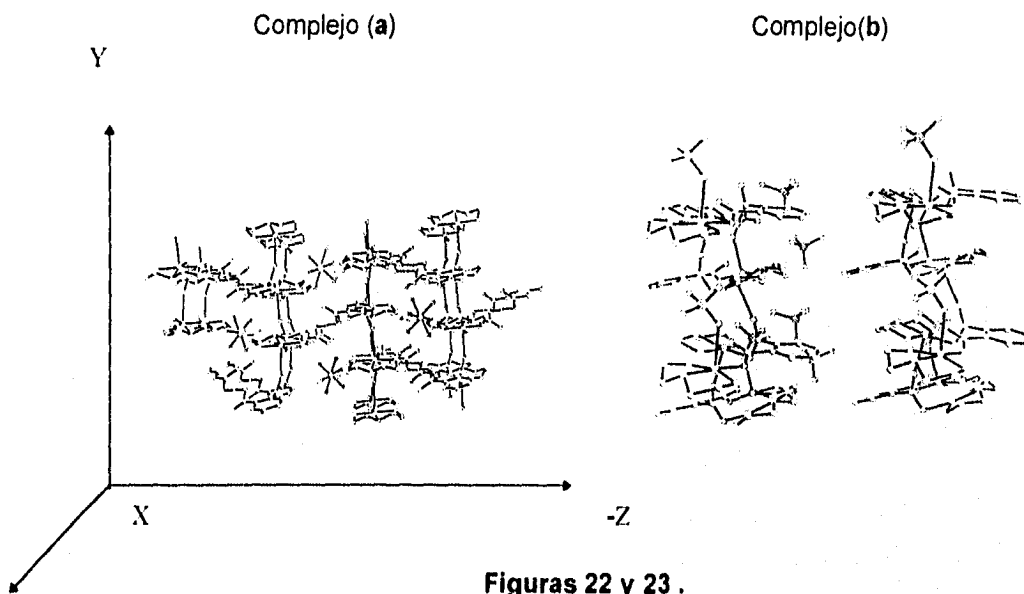
Figuras 20 y 21. Cadena bidimensional en (a) y unidimensional en (b).

En la próxima figura 23, se observa que los espacios entre cada columna molecular del complejo (b) están ocupados por el anión ClO_4^- , de manera similar en el complejo (a) por el anión PF_6^- . Finalmente empleando una vista a profundidad sobre el eje X en las figuras 22 y 23 de ambos complejos se observa que los espacios ocupados por los aniones de cada complejo, generan interacciones de hidrógeno y establecen conexiones entre las cadenas moleculares.



Figuras 22 y 23 .

En la próxima figura 23, se observa que los espacios entre cada columna molecular del complejo (b) están ocupados por el anión ClO_4^- , de manera similar en el complejo (a) por el anión PF_6^- . Finalmente empleando una vista a profundidad sobre el eje X en las figuras 22 y 23 de ambos complejos se observa que los espacios ocupados por los aniones de cada complejo, generan interacciones de hidrógeno y establecen conexiones entre las cadenas moleculares.



ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA

V Conclusiones:

- Se probó una vez más la validez de la estrategia de síntesis propuesta para obtener nuevos materiales moleculares.
- Aunque aún no se han determinado las propiedades magnéticas del nuevo material obtenido: $[\text{Cu}_2(\text{dien})_2(\text{Phth})(\text{HPhth})]\text{PF}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, este presenta características que hacen esperar un intercambio magnético entre los iones cobre(II) que forman las cadenas unidimensionales.
- El uso de la dietilentriamina como herramienta para controlar la geometría alrededor del ión metálico, resultó adecuado. Los complejos presentan, como se había observado en estudios anteriores, una estructura de pirámide cuadrada con el ión metálico muy cerca del plano basal, a diferencia de lo que se observa con otros ligantes.
- El poder aislar dos diferentes materiales moleculares a partir del sistema ternario Cu(II)/dien/H₂Phth, muestra la versatilidad de estos sistemas para obtener nuevos materiales moleculares con posibles propiedades magnéticas, por lo que se piensa continuar con el estudio de tipo de sistemas ternarios.
- El hecho de que a pesar de que se modificó el pH de las soluciones para tratar de obtener ambos sistemas, $[\text{Cu}_2(\text{dien})_2(\text{Phth})(\text{HPhth})]^+$ y $[(\text{dien})(\text{ClO}_4)\text{Cu}(1)(\mu\text{-Phth})\text{Cu}(2)(\text{dien})]^+$, tanto con ClO_4^- como con PF_6^- como contra-ión, solamente se pudo aislar uno de ellos para cada anión, sugiere que el anión juega un papel muy importante en la estabilización de la red cristalina y es un punto que requiere de más estudios.

- La obtención de un compuesto con un hidrógeno centrosimétrico, complejo (a), sugiere la posibilidad de aprovechar los hidrógenos presentes en los ácidos policarboxílicos como herramienta en el ensamblado de moléculas dentro de una red cristalina.

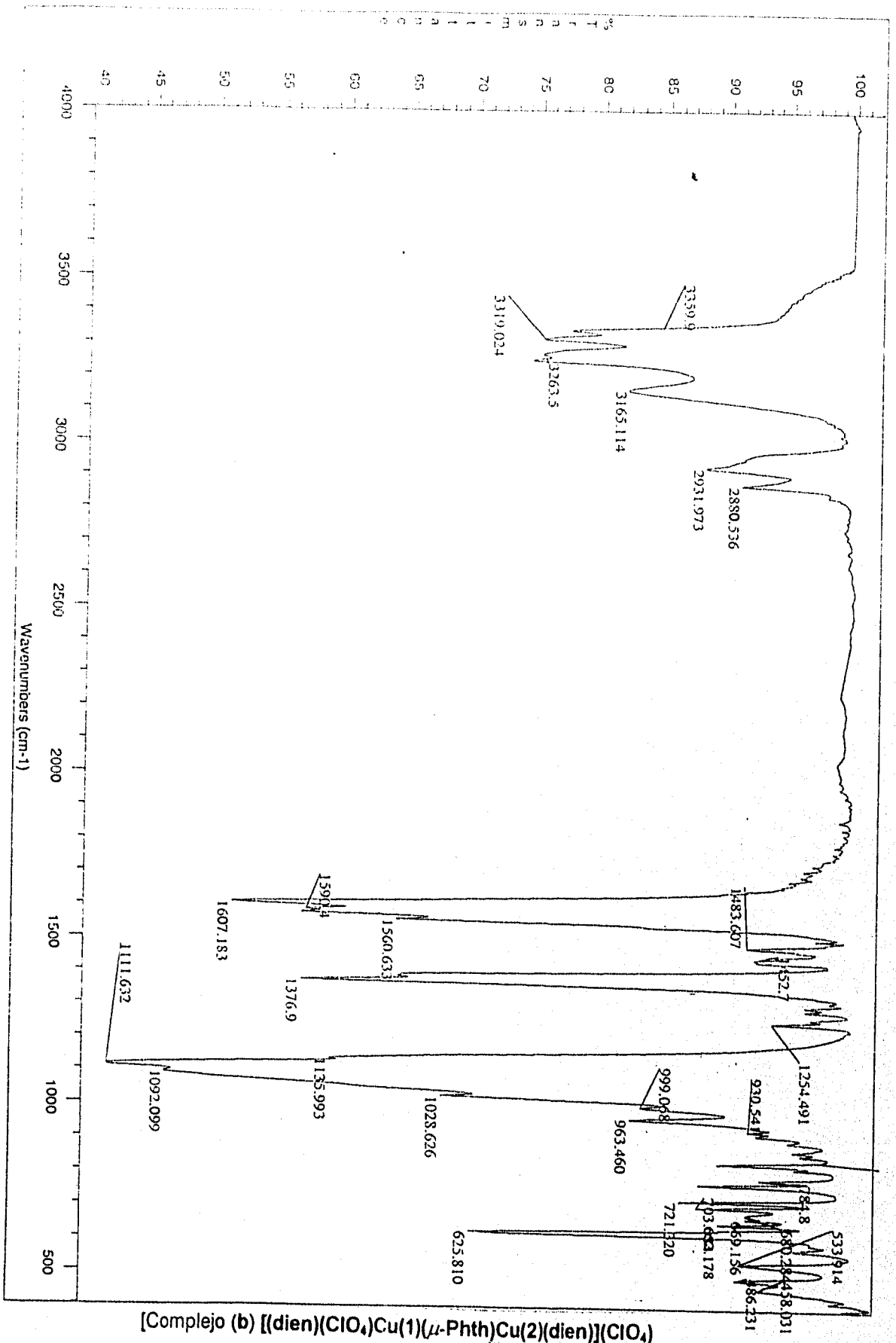
VI Bibliografía.

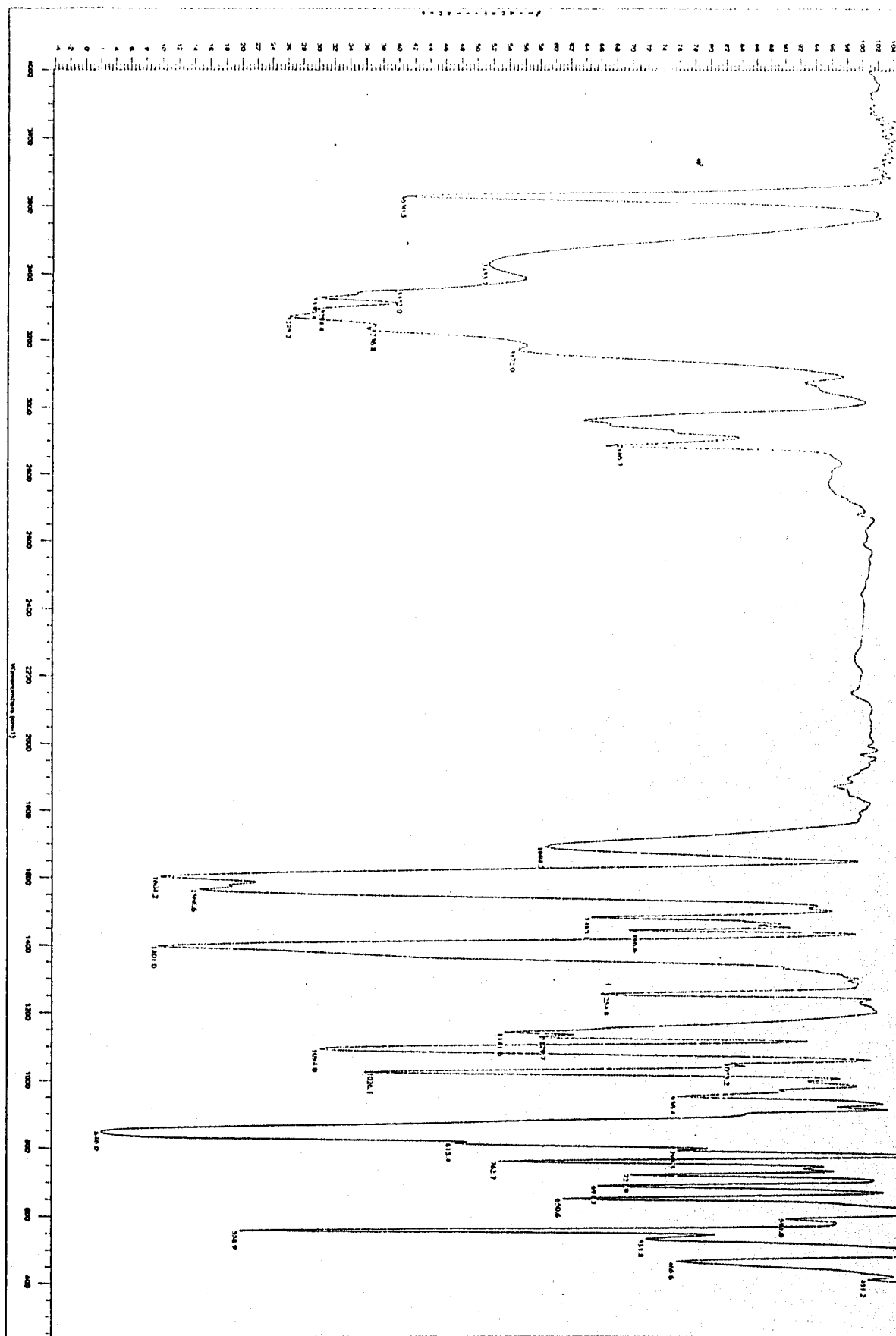
- (1) Simon, J. J. André and A. Skoulios, *New J. Chem.*, **10**, 296 (1986).
- (2) J. B. Goodenough, "Magnetism and the Chemical Bond", R. E. Krieger, Huntingdown, NY 1963.
- (3) M. Gerloch, "Magnetism and Ligand-Field Analysis", Cambridge University Press, Cambridge, 1983; M. Gerloch, *Prog. Inorg. Chem.*, 1979, **26**,1; R. L. Carlin, "Magnetochemistry", Springer-Verlag, Berlin, 1986.
- (4) E. Sinn, *Coord. Chem. Rev.* 1970, **5**, 313.
- (5) A. P. Ginsberg, *Inorg. Chem. Acta Rev.*, 1971, 45.
- (6) Huheey J. E., Keiter E. A. and Keiter R. L., "Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity", Harper Collins, New York fourth edition, 1993.
- (7) A. F. Wells, "Structural Inorganic Chemistry", 5th edn., Clarendon, Oxford, 1984; 1st edn., 1945; 2nd edn., 1950; 3rd edn., 1962; 4th edn., 1975.
- (8) Koji Nakanishi, "Infrared Spectroscopy" Holden-Day, Inc., San Francisco, August 1969, Fifth Printing.
- (9) J. Valdés-Martínez, Leonard W. ter Haar, *Influence of intermolecular interactions and hydrogen bonding on pentacoordinated Cu (II). New design tools for magnetic for magnetic materials ?*, IV Congreso Iberoamericano de Química Inorgánica y XI Congreso Mexicano de Química Inorgánica. Mayo de 1993.
- (10) Leonard W. ter Haar, J. Valdés-Martínez, *New molecular-based magnetic materials from the ternary system: Transition-metal / perylentetracarboxylate / diethylenetriamine*, IV Congreso Iberoamericano de Química Inorgánica y XI Congreso Mexicano de Química Inorgánica. Mayo de 1993.
- (11) Saleh K. Shakhathreh, Evengelos G. Bakalbassis, Irene Brüdgam, Hans Hartl, Jerzy Mrozinski and Constantinos A. Tsipis, *Inorg. Chem.*, **1991**, **30**, 2801.
- (12) Hathaway B. J., in "Comprehensive Coordination Chemistry", ed. Wilkinson Geoffrey, Gillard Robert D., McCleverty John A., Pergamon, Oxford, 1987, Vol. 5, p. 53
- (13) Shriver D. F., Atkins, P. W., Langford, C. H., "Inorganic Chemistry", W. H. Freeman and Company, NY 1990.

- (14) Oldham Colin, in " Comprehensive Coordination Chemistry ", ed. Wilkinson Geoffrey, Gillard Robert D., McCleverty John A., Pergamon, Oxford, 1987, Vol. 2, p. 15.6
- (15) E. Zinato, C. Furlani, G. Lanna and P. Ricciari *Inorg. Chem.*, 1972, **11**, 1746.
- (16) F. A. Cotton, D. J. Darensbourg and B. W. Kolthammer, *J. Am. Chem. Soc.*, 1981, **103**, 398.
- (17) K. Nakamoto, "Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds" #rd edn., Wiley, New York, 1978.
- (18) G. B. Deacon and R. J. Phillips, *Coord. Chem. Rev.*, 1980, **33**, 227.
- (19) F. A. Cotton, *et. al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, 1981, *Op. Cite*.
- (20) N. W. Alcock, V. M. Tracy and T. C. Waddington, *J. Chem. Soc. Dalton, Trans.*, 1976, 2243.
- (21) R. D. Mounts, T. Ogura and Q. Fernando, *Inorg. Chem.*, 1974, **13**, 802.
- (22) M. W. Dougill and G. A. Jeffrey, *Acta Crystallogr.*, 1953, **6**, 831.
- (23) K. L. Scott, M. Green and A. G. Sykes, *J. Chem. Soc. (A)*, 1971, 3651.
- (24) K. L. Scott, K. Wiegardt and A. G. Sykes, *Inorg. Chem.*, 1973, **12**, 655.
- (25) E. Hansson, *Acta Chem. Scand.*, 1973, **27**, 2841.
- (26) K. Wiegardt, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 1972, **391**, 142.
- (27) B. H. O'Connor and E. N. Maslen, *Acta Crystallogr.*, 1966, **20**, 824.
- (28) E. Hansson, *Acta Chem. Scand.*, 1973, **27**, 2827; M. L. Post and J. Trotter, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1974, 1922.
- (29) H. Siebert and G. Tremmel, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 1972, **390**, 292.
- (30) E. Hansson, *Acta Chem. Scand.*, 1973, **27**, 2441.
- (31) J. J. Girerd. O. Khan and M. Verdaguer, *Inorg. Chem.*, 1980, **19**, 274; A. Michalowicz, J. J. Girerd and J. Goulon., *Inorg. Chem.*, 1979, **18**, 3004.
- (32) M. Julve, M. Verdaguer, O. Khan, A. Gleizes and M. Philoche-Levisalles, *Inorg. Chem.*, 1983, **22**, 368; M. Julve, M. Verdaguer, A. Gleizes, M. P. Levisalles and O. Khan, *Inorg. Chem.*, 1984, **23**, 3808.
- (33) House D. A., in " Comprehensive Coordination Chemistry ", ed. Wilkinson Geoffrey, Gillard Robert D., McCleverty John A., Pergamon, Oxford, 1987, Vol. 2, p. 13.1
- (34) B. Bosnich and F. P. Dwyer, *Aust. J. Chem.*, 1966, **19**, 2045, 2051.

- (35) G. Schwarzenbach, J. Boesch and H. Egli, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1971, **33**, 2141.
- (36) M. Umehara, M. Ishii, T. Nomura, I. Muramatsu and Nakahara, *Nippon Kagaku Kaishi*, 1980, 657 (*Chem. Abstr.*, 1980, **93**, 60131).
- (37) Y. Sasaki, J. Fujita and K. Saito, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1971, **44**, 3373.
- (38) C. G. Barraclough, G. A. Lawrence and P. A. Lay, *Inorg. Chem.*, 1978, **17**, 3317.
- (39) G. A. Lawrence and P. A. Lay, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1979, **41**, 301.
- (40) M. Verdaguer, J. Gouteron, S. Jeannin, Y. Jeannin and O. Khan. *Inorg. Chem.*, 1984, **23**, 4291.
- (41) J. Valdés-Martínez, R. A. Toscano and J. Ramírez-Ortiz, *Polyhedron*, **14**, 579, (1995).
- (42) D. L. Kepert, *J.C.S. Dalton* 612-616 (1974).
- (43) D. L. Kepert, E. S. Kucharski and A. H. White, *J.C.S. Dalton* 1932-1938 (1980)
- (44) Biagini M. C., Manotti Lanfredi, A. M., Tiripicchio A., Tiripicchio C. M. *Acta Crystallogr.*, **1981**, B37, 2159.
- (45) J. L. Mesa, M. I. Arriortua, L. Lezame, J. L. Pizarro, T. Rojo and D. Beltran, *Polyhedron* **15**, 1383-1388 (1988).
- (46) Wickenden, A. E.; Krause, R. A. *Inorg. Chem.* **1965**, **4**, 404.
- (47) K. Nakamoto, "Infrared Spectra of Inorganic And Coordination Compounds", John Wiley & Sons, Inc., 4 th, N. Y.

VII Apéndice.





[Complejo (a) $\text{Cu}_2(\text{dien})_2(\text{Phth})(\text{HPhth})\text{PF}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$