



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO

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

**“Diseño y crecimiento de cristales mixtos y compuestos de un sistema
 $M(\text{terpy})_2$ ”.**

TESIS
PARA OPTAR POR EL GRADO DE
MAESTRO EN CIENCIAS
PRESENTA
Q. Gabriela Soriano Giles



TUTOR: Dr. Jesús Valdés Martínez
Marzo 2008



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.

AGRADECIMIENTOS

Al Dr. Jesús Valdés Martínez por aceptarme en su equipo de trabajo y el apoyo otorgado.

A la Dr. Margarita Rivera Hernández por el apoyo brindado para la realización de la parte experimental de este trabajo.

A la Dr. Liliana Marín García y al Dr. Abel Moreno Cárcamo por el apoyo para la realización de los experimentos de microscopia de fuerza atómica y microscopia de fuerza magnética.

A Fís. Roberto Hernández Reyes por su ayuda para la obtención de las imágenes del microscopio electrónico de barrido, los análisis de espectrometría de dispersión de energía de rayos X y mapeos.

A M. en C. Simón Hernández Ortega por la obtención de las celdas unitarias por medio del difractómetro de rayos X.

Al Instituto de Química por permitirme formar parte de su grupo de trabajo y brindarme todas las herramientas para la realización del trabajo,

Al instituto de Física por permitirme hacer uso de su laboratorio de microscopia.

A CONACyT por el apoyo económico otorgado.

	Índice	
Resumen		1
Introducción		2
I. Antecedentes		5
1.1. Definición de cristal		5
1.2. Ingeniería de cristales.		6
1.3. Química supramolecular		7
1.3.1. Analogía entre la química molecular y química supramolecular		7
1.4. Reconocimiento molecular		8
1.5. Interacciones Intermoleculares.		9
1.5.1. Enlace covalente		11
1.5.2 Enlace iónico		12
1.5.3. Fuerzas ion-dipolo		12
1.5.4. Enlace de Coordinación		13
1.5.5. Interacciones dipolo-dipolo		14
1.5.6. Enlace de hidrógeno		15
1.5.7. Interacciones dipolo inducido		16
1.5.8. Fuerzas de van der Waals		16
1.5.9. Interacciones π - π .		17
1.6. Autoensamble Molecular		21

1.7. Cristales mixtos y compuestos	21
1.8. Descripción del motivo supramolecular “abrazo de terpiridina”	34
1.8.1. [Cu(terpy) ₂](ClO ₄) ₂ y [Co(terpy) ₂](ClO ₄) ₂	36
1.8.2. Aplicaciones de los complejos [M(terpy) ₂] ²⁺	37
1.9. Técnicas de caracterización.	39
1.9.1. Microscopia electrónica de barrido.	39
1.9.2. Espectrometría de dispersión de energía de rayos X.	41
1.9.3. Microscopia de fuerza atómica.	42
1.9.4. Microscopia de fuerza magnética.	45
Hipótesis	46
Objetivos	46
Experimental	47
Materiales	47
Síntesis de Cristales	47
Cristales Compuestos	48
• Obtención de los cristales de los compuestos de coordinación [Cu(terpy) ₂](ClO ₄) ₂ (1) y [Cu(terpy) ₂](ClO ₄) ₂ (2).	48
• Obtención de los cristales compuestos	49
• [Cu(terpy) ₂](ClO ₄) ₂ en [Co(terpy) ₂](ClO ₄) ₂ .	49
• [Co(terpy) ₂](ClO ₄) ₂ en [Cu(terpy) ₂](ClO ₄) ₂	49
Cristales mixtos	50
Técnicas de caracterización	51

• Difracción de Rayos X	50
• Microscopio de Fuerza Atómica y Fuerza Magnética.	50
• Microscopia Electrónica de Barrido	52
II. Cristales compuestos.	52
2.1. Resultados	52
• Microscopia óptica.	52
• Difracción de rayos X.	52
• Microscopia electrónica de barrido y espectrometría por dispersión de energía de rayos X.	53
• Microscopia de fuerza atómica.	55
• Microscopia de fuerza magnética.	56
2.2. Discusión de resultados.	57
• Difracción de rayos X.	57
• Microscopia electrónica de barrido y espectrometría por dispersión de energía de rayos X.	57
• Microscopia de fuerza atómica.	59
• Microscopia de fuerza magnética.	60
III. Cristales mixtos	62
3.1. Resultados	62
• Microscopia óptica.	62
• Difracción de rayos X.	63
• Microscopia electrónica de barrido y espectrometría por	64

dispersión de energía de rayos X.	
• Microscopia de fuerza atómica y microscopia de fuerza magnética.	68
3.2. Discusión de resultados	69
• Difracción de rayos X.	70
• Microscopia electrónica de barrido y espectrometría por dispersión de energía de rayos X.	71
• Microscopia de fuerza atómica y microscopia de fuerza magnética.	72
Conclusiones	74
Perspectivas	75
Bibliografía	
ANEXO A1	
Constantes de Celda de los Cristales Puros	
ANEXO A2	
Constantes de Celda de los Cristales Compuestos	
ANEXO A3	
Constantes de Celda de los Cristales Mixtos	
ANEXO B1	
Espectros de dispersión de energía de rayos X de los cristales compuestos.	
ANEXO C1	
Espectros de dispersión de energía de rayos X de los cristales mixtos.	

Resumen

La química supramolecular y la estructura cristalina de los compuestos de coordinación $[\text{Co}(\text{terpy})_2](\text{ClO}_4)_2$ y $[\text{Cu}(\text{terpy})_2](\text{ClO}_4)_2$ están reportados. [1-2] Estos compuestos sirven como bloques constructores, que se autoensamblan cuando cristalizan y generan una estructura simple y bien definida en el estado sólido. Estos compuestos forman una red bidimensional por medio del motivo de reconocimiento conocido como abrazo de terpiridina, formado por medio de interacciones π - π . [3]

Los compuestos de coordinación $[\text{Co}(\text{terpy})_2](\text{ClO}_4)_2$ y $[\text{Cu}(\text{terpy})_2](\text{ClO}_4)_2$ tienen la misma celda unitaria, por lo que se planteo la posibilidad de obtener *cristales compuestos* y *mixtos* de los mismos. Los *cristales compuestos*, son aquellos que contienen dos o más compuestos de coordinación en diferentes regiones del cristal. Los *cristales mixtos*, son aquellos que se obtienen a partir de una mezcla de disoluciones, la cual contiene dos o más compuestos de coordinación. [4]

Se obtuvieron *cristales compuestos* y *mixtos* de $[\text{Co}(\text{terpy})_2](\text{ClO}_4)_2$ y $[\text{Cu}(\text{terpy})_2](\text{ClO}_4)_2$ y posteriormente se caracterizaron por medio de microscopia electrónica de barrido, espectrometría por dispersión de energía de rayos X, microscopia de fuerza atómica y microscopia de fuerza magnética.

Introducción

Los grupos de investigación dedicados a la ingeniería de cristales, tenemos como objetivo principal generar y/o encontrar motivos supramoleculares de estructura predecible y que se pueda controlar de forma sistemática por medio del diseño de sus componentes. Y posteriormente, poder utilizar estos motivos para formar materiales cristalinos con propiedades físicas específicas. [5]

La estrategia que más ha prevalecido para la formación de nuevos materiales cristalinos, es usar interacciones intermoleculares fuertes y direccionales. Existen en la literatura muchos ejemplos de cristales compuestos por moléculas orgánicas unidos mediante enlaces de hidrógeno de estructuras controlables en una, dos y tres dimensiones. [4] Los materiales cristalinos de este tipo son interesantes por ser análogos de las zeolitas y pueden tener aplicación en áreas de separación selectiva y catálisis heterogénea. [6]. Otra posibilidad es formar co-cristales entre un activo farmacéutico y un sólido cristalino benéfico, que desarrolla fases cristalinas más eficaces que le confieren a la formulación mayor estabilidad y solubilidad. [7]. La ventaja de los cristales formados por moléculas orgánicas es que sus propiedades pueden ser modificadas exitosamente mediante la síntesis. Sin embargo, la baja estabilidad térmica y mecánica limita de manera considerable sus aplicaciones. Además del polimorfismo que presentan debido a que contienen diversos grupos funcionales, que pueden formar distintas interacciones, variando las condiciones de cristalización. [8]

Se han reportado también cristales formados por medio del enlace de coordinación, entre ligantes orgánicos y metales de transición para generar polímeros de coordinación, los cuales aventajan a los cristales de moléculas orgánicas en la variedad de geometrías que presenta el metal y a las propiedades que este le confiere. [5] Debido a las características del enlace de coordinación (fuerza y rigidez) la mayoría de veces se forma un polvo microcristalino, que es prácticamente insoluble en la mayoría de los disolventes, lo que no permite su uso como un material funcional.

Los trabajos que se están reportando con mayor frecuencia actualmente son lo que utilizan compuestos de coordinación como motivos, unidos por medio de interacciones intermoleculares (enlaces de hidrógeno, interacciones π - π , etc.) para la formación de cristales. La ventaja de esta estrategia es el conjunto de propiedades que aporta cada uno de los componentes: las diversas geometrías de los metales, las propiedades de los ligantes orgánicos y la reversibilidad de las interacciones intermoleculares. Algunas de las propiedades de estos materiales cristalinos como: magnetismo, [9] óptica no lineal, [10] conductividad, [11] materiales nanopososos, [12] transferencia de carga [13], etc.

Desde el año 2000, se han reportado en la literatura, una nueva clase de materiales cristalinos nombrados por John MacDonald cristales compuestos y mixtos, los cuales se han preparado utilizando metales de la primera serie de transición, ligantes orgánicos y enlaces de hidrógeno fuertes como interacción intermolecular. [4] Los cristales compuestos y mixtos son una nueva clase de materiales, que presentan propiedades

ópticas, eléctricas y refractivas. Propiedades que pueden utilizarse para crear materiales con aplicaciones muy específicas. [14-17]

Las técnicas por medio de las cuales se ha caracterizado de este tipo de cristales son: difracción de rayos X, microscopia electrónica de barrido, análisis elemental, susceptibilidad magnética, absorción atómica y difracción de neutrones. [4, 14-17]

I. . Antecedentes

1.1. Definición de cristal.

Un *cristal* es un material sólido compuesto de átomos que forman parte de un patrón definido. El cristal consiste de miles y hasta millones de unidades estructurales de átomos denominados celdas unitarias, que se repiten en todas direcciones para formar un patrón geométrico, este se manifiesta por el número y orientación de las caras del cristal. [18]

El cristal está formado por iones o moléculas que actúan como *bloques constructores o tectones* con sitio de reconocimiento, que se mantienen unidos en un arreglo periódico infinito (*motivo*), por medio de interacciones intermoleculares. [19] Como se muestra en el esquema 1. La ingeniería de cristales intenta predecir la estructura cristalina de los bloques constructores, los que han sido diseñados previamente, a partir de su composición química, con el objetivo de tener el control de las propiedades físicas y químicas de los materiales.



Esquema 1. Pasos de la formación de un cristal a partir de tectones.

1.2. Ingeniería de cristales

El término *ingeniería de cristales* fue introducido por primera vez por 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. [20]

Los recientes trabajos de ingeniería de cristales tienen dos grandes ventajas, la comprensión de las interacciones intermoleculares y las nuevas técnicas cristalográficas. Desiraju define a la *ingeniería de cristales* como:

La comprensión de las interacciones intermoleculares, en el contexto del empaquetamiento cristalino y la utilización de este entendimiento en el diseño de nuevos sólidos, con propiedades físicas y químicas deseadas. [21]

Desafortunadamente, hasta ahora, no es posible predecir una estructura de un material sólido a partir de su composición química, John Madox se refiere a este problema de la siguiente forma.

Uno de los escándalos que persisten en la ciencia es que en general todavía es imposible predecir la estructura cristalina, incluso para las moléculas más simples a partir de su composición química. [22]

Sin embargo, actualmente diversos grupos de investigación han podido predecir la estructura de algunos compuestos y continúan trabajando para alcanzar el objetivo de la ingeniería de cristales.

1.3. Química Supramolecular

La ingeniería de cristales se ha visto influenciada fuertemente por los conceptos de la química supramolecular, debido a que los cristales son considerados como la suma de una serie de eventos de reconocimiento molecular y autoensamble, más que el resultado de evitar el vacío. [20] La razón principal la destacó Dunitz al afirmar que:

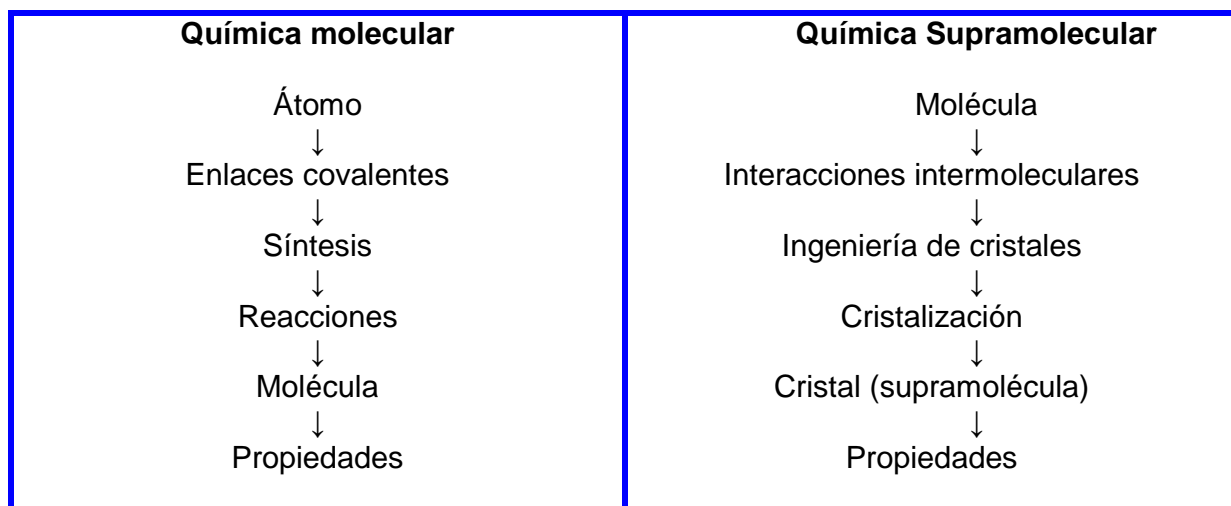
El cristal, es en esencia, la supermolécula por excelencia. [23]

La *química supramolecular* se ha definido como la “*química más allá de la molécula*”. Este concepto fue introducido por Jean Marie Lehn en 1978 junto con la analogía “*las supermoléculas son a las moléculas y a las interacciones intermoleculares, como las moléculas son a los átomos y a los enlaces covalentes.*” [24] Otra definición empleada por Atwood es “*la química supramolecular es la química de los ensambles moleculares y de las interacciones intermoleculares*”. [25]

1.3.1. Analogía entre la química molecular y química supramolecular.

En la química molecular un *bloque constructor* o *tectón* es un átomo. El átomo interactúa con otro formando enlaces covalentes para obtener moléculas.

En el campo de la química supramolecular, en particular de la ingeniería de cristales, los bloques constructores o tectones son moléculas e interactúan con otras por medio de interacciones no covalentes para dar un cristal. [25] Proceso representado en el esquema 2.



Esquema 2. Analogía entre la química molecular y química supramolecular.

1.4. Reconocimiento molecular

Los componentes de una supermolécula han sido llamados receptores y sustratos. Los receptores moleculares son moléculas orgánicas, formadas por enlaces covalentes, capaces de interactuar con iones o moléculas. Un sustrato (catiónico, aniónico o molecular) se unirá al receptor utilizando interacciones no covalentes, conduciendo a la formación de una supramolécula. [26]

El arreglo selectivo de un sustrato específico con su receptor produce una supermolécula, este es un proceso de *reconocimiento molecular*, y está regido por la

energía y la información química entre el sustrato y el receptor, además de cualquier función específica que pudiera estar presente. [27]

La construcción de una supermolécula a partir de sus componentes requiere de una correspondencia precisa entre propiedades geométricas (forma, tamaño) y químicas de las interacciones intermoleculares, para que el reconocimiento entre los componentes se lleve a cabo de forma deseada. A esta correspondencia se le denomina *complementariedad*.

Los cristales se forman mediante un proceso denominado *cristalización*, que es una exhibición de un autoensamble que requiere de un *reconocimiento molecular* de tectones complementarios. Este sistema compuesto de tectones complementarios encuentra por si mismo su estado mas estable bajo condiciones dadas (temperatura, presión, concentración, disolvente, etc.). El reconocimiento se establece por medio de interacciones intermoleculares atractivas, reversibles no covalentes. [19]

1.5. Interacciones Intermoleculares.

Como ya se ha mencionado los compuestos supramoleculares están contruidos mediante la unión de moléculas por medio de interacciones intermoleculares. En un ensamble supramolecular se pueden encontrar una gran variedad de interacciones intermoleculares, la mayoría de estas interacciones son de naturaleza electrostática y pueden ser clasificadas de acuerdo a su fuerza para los propósitos de la ingeniería de cristales. En la siguiente tabla se muestran la fuerza y la energía de las diferentes

interacciones, las de los enlaces covalente y iónico, y así poder hacer una comparación entre la fuerza de cada una de las fuerzas de enlace.

Tabla 1. Resumen de las interacciones y fuerzas químicas.

Tipo de interacción	Intensidad	Ejemplo	Energía de interacción entre las moléculas o unidades.
<i>Enlace covalente</i>	Muy fuerte	H ₂ Cl ₂ Li ₂	432.08 KJ/mol 239.32 KJ/mol 100.9 KJ/mol
<i>Enlace iónico</i>	Muy fuerte		NaCl, CaO 400-500 KJ/mol
<i>Ion – dipolo</i>	Fuerte.	K(OH ₂) ₆ ⁺ iones en sol. acuosa.	67 KJ/mol para moléculas neutras.
<i>Dipolo – dipolo</i>	Moderadamente fuerte.	NF ₃ – NF ₃ BrF – BrF	5 -20 KJ/mol
<i>Ion – dipolo inducido</i>	Débil	Iones en una matriz molecular.	
<i>Dipolo – dipolo inducido</i>	Muy débil	Xe(H ₂ O) _x solvatación de gases nobles o hidrocarburos.	
<i>Van der Waals o dispersión de London (dipolo instantáneo – dipolo inducido)</i>	Muy débil		~ 0.1 – 1.5 KJ/mol ~ 10 J/mol

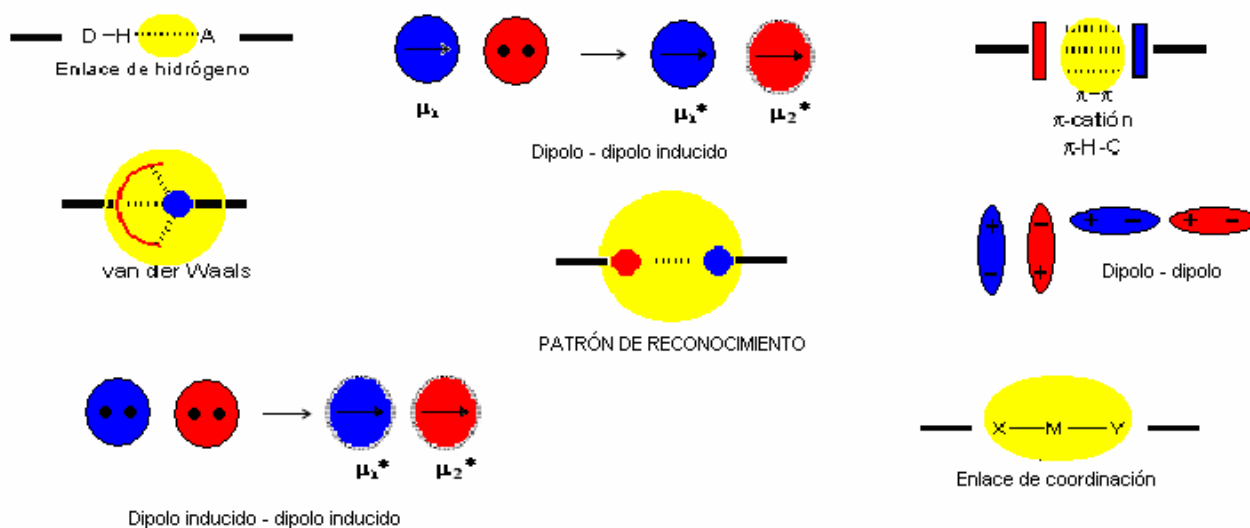


Fig. 1. Diagrama de las interacciones intermoleculares. [15]

1.5.1. Enlace covalente

El enlace covalente es altamente direccional, como consecuencia del criterio de traslape en lo que respecta a la máxima fuerza de enlace. Los átomos pequeños pueden traslaparse con mayor eficacia y, por lo tanto, forman enlaces más fuertes. La polaridad del enlace puede aumentar la fuerza del mismo; de este modo observamos enlaces mucho más fuertes como el Si – F de 565 kJ/mol (que probablemente posee cierto enlace de tipo π). En virtud de las repulsiones, los enlaces homopolares entre átomos pequeños que poseen pares libres, tienden a ser más débiles que el promedio. Por ejemplo N – N 167 KJ/mol. No obstante una buena norma empírica es considerar que un enlace covalente típico tendrá una fuerza de enlace casi de 250 – 400 KJ/mol. [27]

1.5.2 Enlace iónico

El enlace iónico carece de carácter direccional en la medida en que es puramente electrostático. La atracción que ejerce un ion por otro, es totalmente independiente de la dirección, pero el tamaño y número de iones son los factores que rigen la formación de las estructuras cristalinas.

La fuerza de enlace se puede calcular con bastante exactitud por medio de la ecuación de Born-Landé, sin tomar en cuenta las fuerzas de repulsión, las de van der Waals u otras contribuciones pequeñas. Un par de iones pequeños como Li y F, se puede estimar una energía de enlace de aproximadamente 665 KJ/mol. [27]

1.5.3. Fuerzas ion-dipolo

Cuando un dipolo se sitúa en un campo eléctrico, suele orientarse y alinearse con el gradiente de cambio. Si el campo lo produce un ion, el dipolo se orientará de tal forma que la parte terminal que ejerce la atracción se dirigirá hacia el ion, en tanto que la porción de repulsión se orientará en dirección contraria. Tienen un intervalo de energía de 50 a 200 KJ/mol. Se considera direccional a la interacción ion-dipolo pues contiene orientaciones preferentes de las moléculas, a pesar de que las fuerzas electrostáticas no sean direccionales. [27]

La interacción de un ion como Na^+ , con una molécula polar como el agua es un claro ejemplo de una interacción ion-dipolo. Este tipo de interacción se observa tanto en el estado sólido como en solución. Un ejemplo de este tipo de interacción son los

complejos formados por los cationes metálicos alcalinos y los éteres corona (figura 2), donde los átomos de oxígeno del éter actúan como la molécula polar. Los pares libres de cada oxígeno son atraídos por la carga positiva del catión. [25]

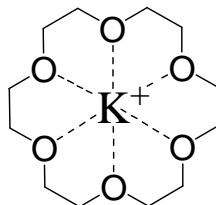


Fig. 2. Complejo del éter 18-coro-6 con potasio

1.5.4. 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, los enlaces de coordinación que tienen un importante carácter covalente, como en el caso de $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ (Figura 3a), también son frecuentemente usados en ensamblajes supramoleculares. [25] La Figura 3b muestra un arreglo supramolecular unidimensional de Ag formado por enlaces de coordinación.

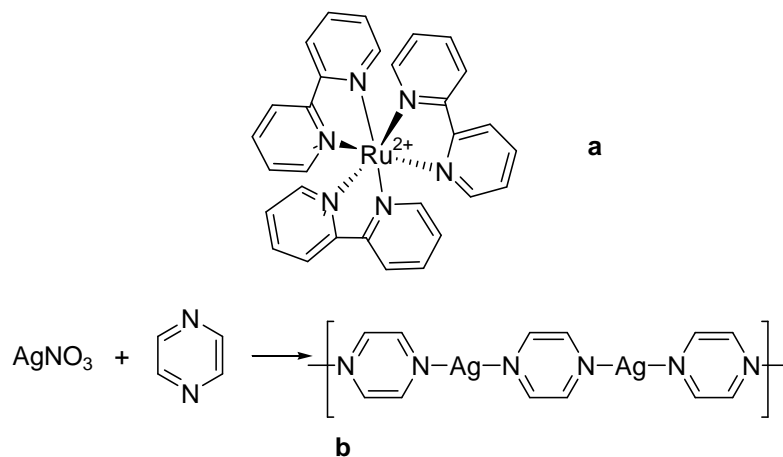


Fig. 3. a. Compuesto de coordinación $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ **b.** Polímero de coordinación unidimensional de Ag.

1.5.5. Interacciones dipolo-dipolo

Al interactuar un dipolo con otro, existe atracción entre ellos, este tipo de interacción puede ser cabeza-cola (figura 3-I) o antiparalelo (figura 3-II). El segundo caso es más estable si las moléculas no son demasiado voluminosas. Las interacciones dipolo-dipolo tienden a ser más débiles que las ion-dipolo y disminuyen rápidamente con la distancia. Y al igual que las interacciones ion-dipolo son direccionales en cuanto a que siguen ciertas orientaciones preferenciales. La energía de esta interacción tiene un intervalo de 5 a 50 KJ/mol. [27]

Los carbonilos orgánicos presentan la interacción antiparalela en el estado sólido con una energía aproximada de 20 KJ/mol. (Figura 4) Sin embargo, la acetona en estado líquido tiene un punto de ebullición bajo (56° C), lo que indica que las interacciones dipolo-dipolo de los carbonilos en solución son débiles. [25]

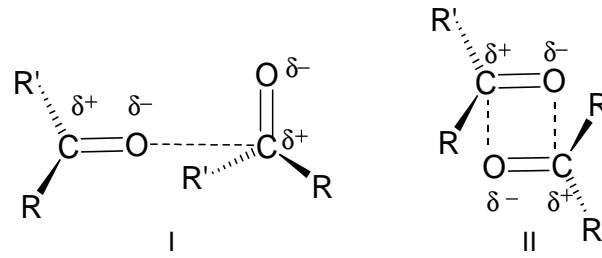
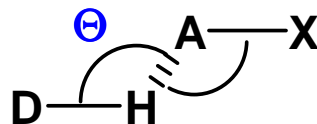


Fig. 4. Orientaciones comunes de los carbonilos de la interacción dipolo-dipolo: cola-cara I y antiparalelos II.

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

1.5.6. Enlace de hidrógeno

Algunos químicos afirman que tal vez el enlace de hidrógeno simplemente es una manifestación extrema de las interacciones dipolo – dipolo. Sin embargo, dicho enlace es lo bastante diferente como para justificar su estudio por separado. Está definido como un enlace principalmente electrostático de tipo $D - H \cdots A$, donde el átomo de hidrógeno tiene una carga parcial positiva δ^+ , mientras que la carga parcial de los átomos D y A es negativa δ^- . Al átomo unido al hidrógeno por un enlace covalente (D) se le conoce como donador. Mientras que, al que forma el enlace de hidrógeno, (A) se le llama aceptor. Se le considera como la herramienta principal para el diseño de estructuras cristalinas en ingeniería de cristales debido a su direccionalidad y fuerza.



Existen dos criterios principales para la formación de un enlace de hidrógeno: a) la geometría del enlace, es decir, tanto la distancia como la dirección b) la energía asociada al enlace. [25] En la siguiente tabla se muestran las características principales de los diferentes enlaces de hidrógeno.

Tabla 2. Resumen de las características de los enlaces de hidrógeno.

	Fuerte	Moderado	Débil
D – H ... A	Casi covalente	Casi electrostático	Electrostático
Energía de enlace (KJ/mol)	60 – 120	16 – 60	< 12
Distancias de enlace			
H ... A	1.2 – 1.5	1.5 – 2.2	2.2 – 3.2
D ... A	2.2 – 2.5	2.5 – 3.2	3.2 – 4.0
Ángulo Θ	175 – 180	130 – 175	90 - 150

1.5.7. Interacciones dipolo inducido

Si una partícula cargada (ión), se introduce en las proximidades de una molécula no polar, sin carga (por ejemplo, un átomo de gas noble como xenón) deformará la nube electrónica. La polarización de la especie neutra dependerá de su capacidad de polarización inherente (“blandura”) y del campo polarizante producido. Los gases nobles forma hidratos que pueden ser producto de este tipo de interaccion.

1.5.8. Fuerzas de van der Waals

Son fuerzas atractivas entre moléculas neutras, donde estas producen dipolos instantáneos como resultado de un desequilibrio momentáneo en la distribución electrónica. Estos dipolos de vida corta polarizan a los átomos adyacentes,

causando dipolos inducidos e incrementando la fuerza de atracción. Las fuerzas de London o de van der Waals aumentan rápidamente con el peso molecular y con el número de electrones polarizables.

1.5.9. Interacciones π - π .

Las interacciones π - π son electrostáticas débiles (0-50 KJ/mol), que ocurren entre anillos aromáticos y se encuentran presentes en moléculas pequeñas y en grandes sistemas biológicos. Hay dos tipos generales de interacciones π - π : cara-cara desplazada (por sus siglas en inglés **off**; *offset face to face*) y borde-cara (por sus siglas en inglés **ef**; *edge to face*). En la figura 5. [12]

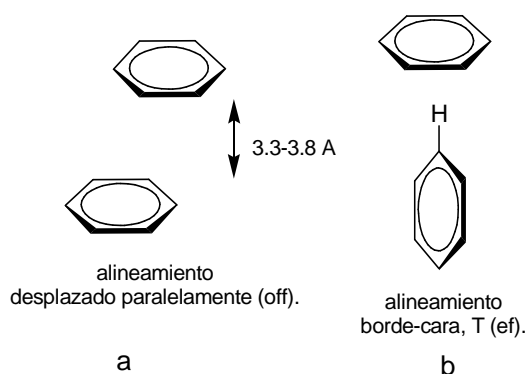


Fig. 5. Tipos de interacciones π - π . a) cara-cara alineado perfecto, b) cara-cara desplazado lateralmente, c) alineamiento borde-cara.

Las interacciones “cara-cara desplazada” son las responsables de la estructura deslizada del grafito y de sus útiles propiedades como lubricante. También de las interacciones entre los pares de arilos de las bases nitrogenadas de los nucleótido que ayudan a establecer la doble hélice del ADN. Las interacciones borde-cara son las responsables del empaquetamiento del benceno, por ejemplo.

Jeremy Sanders y Chris Hunter propusieron un modelo simple basado en la competencia de la influencia de las fuerzas electrostáticas o de las fuerzas de van der Waals, con el objetivo de explicar la variedad de geometrías que se observan en las interacciones π - π y predecir cuantitativamente las energías de la interacción. Su modelo está basado en el conjunto de interacciones de van der Waals atractivas, las cuales son proporcionales a la superficie de contacto entre los dos sistemas π . y dominan la energía total de las interacciones π - π y pueden ser consideradas como una atracción entre la carga negativa de la nube electrónica del sistema π con la carga positiva de los fragmentos σ (átomos de hidrógeno) de la molécula adyacente. En la figura 6 se muestran tres diferentes alineaciones de dos moléculas aromáticas y cuales son las más favorables. [30]

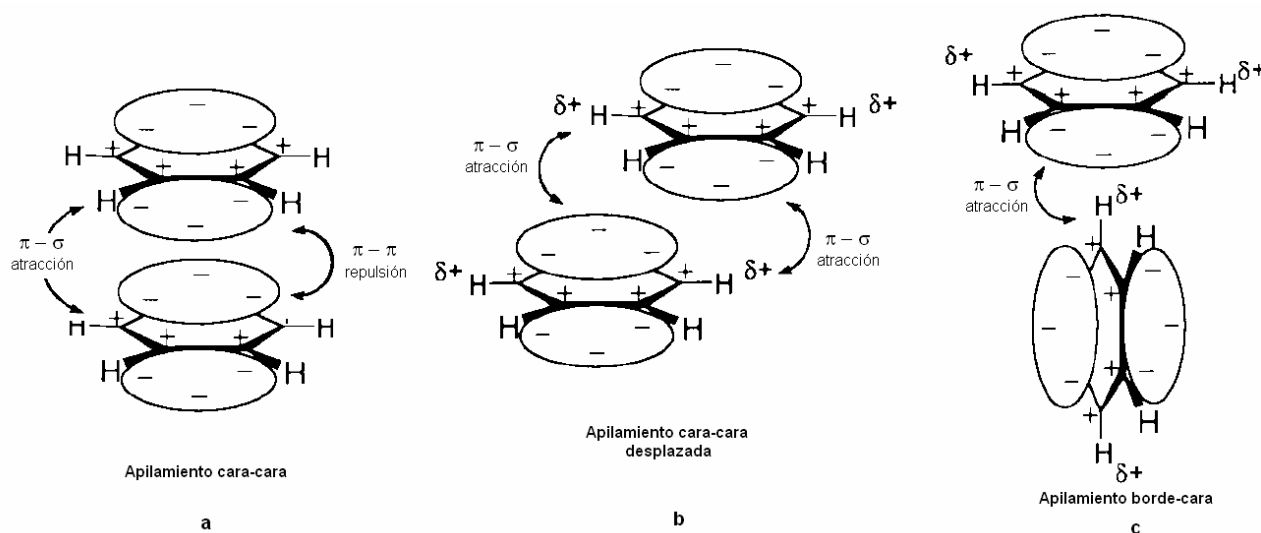


Fig. 6. Interacciones electrostáticas entre dos moléculas aromáticas. **a.** Geometría cara-cara, las nubes electrónicas π están muy cerca y la repulsión domina esta posición. **b.** Posición cara-cara desplazada, al desplazar un poco las moléculas la densidad electrónica π está más cerca de la densidad positiva de los hidrógenos, por lo que la atracción supera a la repulsión. **c.** En la alineación borde-cara la atracción π - σ está muy cerca y domina.

Cuando dos nubes de densidad electrónica π están orientadas cara-cara con un ángulo de 0° y un desplazamiento entre ellas de cero, estas se repelen; sin embargo, cuando una de las nubes se rota 90° con respecto a la otra, existe atracción entre la estructura σ y la densidad electrónica π . La atracción π - σ domina también en una geometría de apilamiento desplazado, como se muestra en la figura 7. Estos resultados para sistemas no polarizados se pueden resumir en tres reglas:

1. En una geometría cara-cara alineada domina la repulsión π - π .
2. En la geometría borde-cara (T) domina la atracción σ - π .
3. En la geometría cara-cara deslizada domina la atracción σ - π .

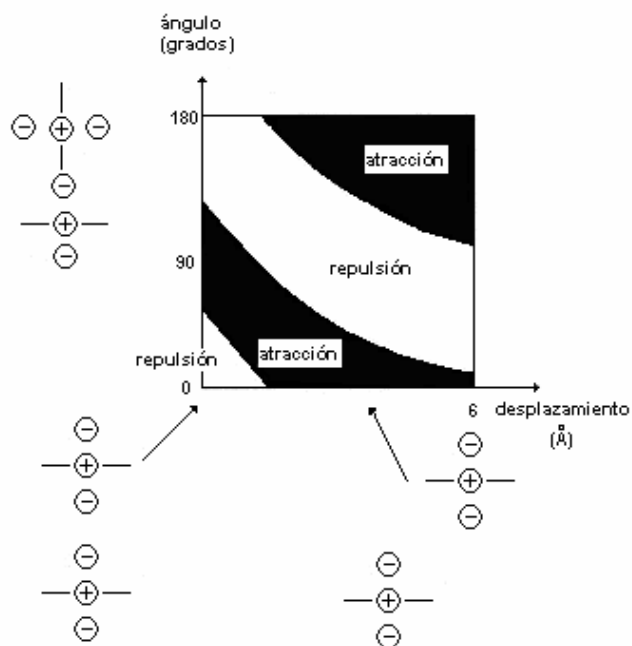


Fig. 7. Estudio de la interacción entre dos densidades electrónicas π en función de su orientación. (Ángulo vs. desplazamiento). De este estudio se obtuvieron los requisitos geométricos de la interacción. [29]

En presencia de grupos que polarizan (por ejemplo grupos donadores o aceptores de densidad electrónica) las interacciones pueden adoptar seis posibles orientaciones, como se muestra en la figura 8.

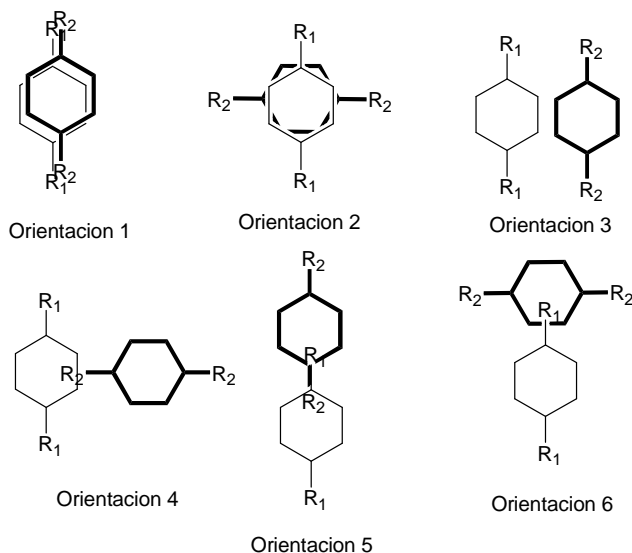


Fig. 8. Posibles orientaciones de las interacciones π - π entre sistemas polarizados, donde R_1 y R_2 son los grupos polarizadores. [31]

Basados en las tres reglas anteriores, las orientaciones con desplazamiento vertical son atractivas (orientaciones 3-6), mientras que las geometrías cara-cara son repulsivas (orientaciones 1 y 2). Sin embargo, se puede formular una cuarta regla para los grupos polarizados: el traslape π se favorece cuando los átomos que se encuentran en el sitio de contacto tienen deficiencia de densidad electrónica π . Y por otro lado, se desfavorece si son ricos en densidad electrónica π , es decir, en la interacción π entre anillos con átomos cargados, domina la interacción cara-cara. La tetrametil-p-benzoquinona es un ejemplo de este modelo. (Figura 9).

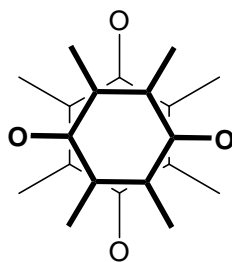


Fig. 9. Interacciones cara-cara en la estructura cristalina de la tetrametil-p-benzoquinona. [29]

1.6. Autoensamble Molecular

El auto ensamble es un proceso en el cual las moléculas o partes de las moléculas forman agregados de manera espontánea, las interacciones presentes son usualmente no covalentes. [32]

La cristalización es un proceso de autoensamble, en el que los componentes moleculares (bloques constructores o tectones) se reconocen unas con otras en disolución y encuentran la orientación más favorable en un tiempo definido. El agregado resultante se un arreglo periódico de los componentes iniciales. [25]

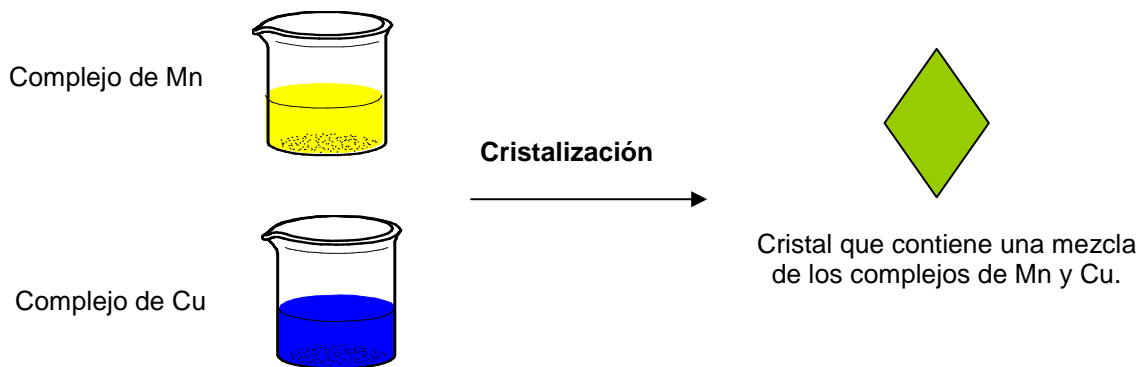
1.7. Cristales mixtos y compuestos.

La necesidad de obtener materiales con propiedades específicas en estado sólido, ha promovido el trabajo de muchos investigadores en la síntesis y estudio de diferentes tipos de materiales; sólidos amorfos, cristales, microcristales, películas, etc., con propiedades físicas diversas.

El diseño de materiales cristalinos es un área que se encuentra en constante crecimiento y debido al trabajo realizado, se han logrado producir una variedad de compuestos con propiedades físicas apropiadas para aplicaciones tecnológicas. La principal estrategia consiste en utilizar las interacciones intermoleculares direccionales entre las moléculas, para el control del ensamble molecular durante la cristalización. Por medio de ésta se han sintetizado una gran variedad de estructuras cristalinas basándose en el reconocimiento molecular y el autoensamble de tectones complementarios. [19]

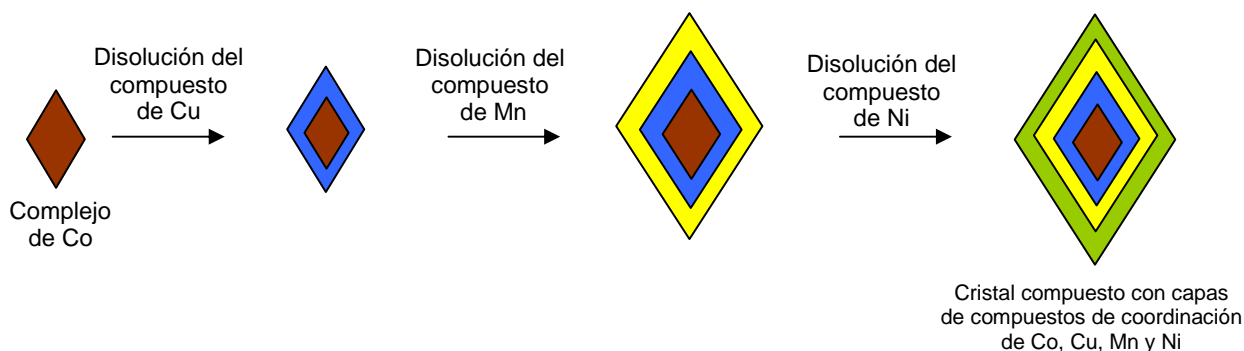
Los siguientes trabajos son un ejemplo de la utilización de tectones e interacciones intermoleculares, particularmente el enlace de hidrógeno, para crear estructuras cristalinas que están formadas por tectones compuestos de ligantes orgánicos y metales. Los ligantes sirven como componente estructural que define el empaquetamiento cristalino y el metal actúa como un componente intercambiable el cual puede hacer variar las propiedades físicas del material.

En el 2000, MacDonald y colaboradores, publicaron dos nuevas clases de materiales basados en estructuras empaquetadas en capas. La primera clase son los **cristales mixtos** o también llamadas soluciones sólidas cristalinas, los cuales contienen dos o más complejos metálicos co-cristalizados y distribuidos uniformemente dentro del mismo cristal. En el esquema 3 se representa la forma de obtención de los cristales mixtos. [4]



Esquema 3. Representación de la síntesis de cristales mixtos o soluciones sólidas cristalinas reportados por MacDonald. [4]

La segunda clase corresponde a los **cristales compuestos**, los cuales contienen dos diferentes complejos metálicos en dos regiones separadas del cristal. Se obtienen utilizando un cristal previamente obtenido, como semilla, colocándolo dentro de la disolución del otro complejo metálico, de forma que el segundo complejo cristaliza alrededor del primero.

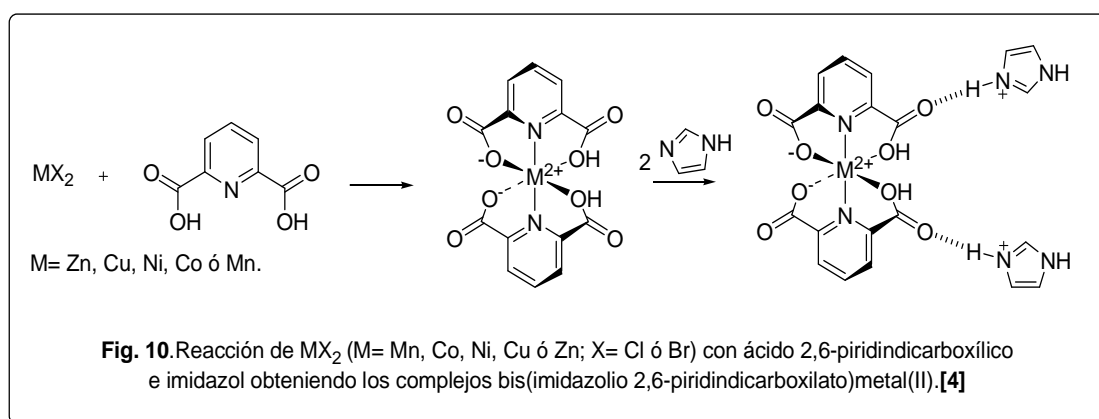


Esquema 4. Ilustración hipotética de la obtención de cristales compuestos por el método implementado por MacDonald. [4]

MacDonald y colaboradores reportaron la obtención de cristales mixtos y compuestos con los complejos bis(imidazolio 2,6-piridindicarboxilato) $M(II)$ ($M= Co^{2+}$, Cu^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} y Zn^{2+}), el ácido 2,6-piridindicarboxílico e imidazol. El empaquetamiento de estos cristales está controlado por medio de puentes de

hidrógeno fuertes entre el ácido 2,6-piridindicarboxílico y el imidazol, combinados con el enlace metal-ligante del complejo bis(imidazolio 2,6-piridindicarboxilato)metal(II); con esta estrategia se obtuvieron materiales cristalinos de un gran potencial para su aplicación en materiales con ópticos y en materiales porosos.

Los compuestos de coordinación bis(imidazolio 2,6-piridindicarboxilato)M(II) trihidratados al cristalizar, actúan como bloques constructores o tectones que se autoensamblan con el imidazol, generando una estructura predecible y bien definida en el estado sólido (figura 10)



La similitud entre el empaquetamiento cristalino de los compuestos de ácido 2,6-piridindicarboxílico, imidazol y metales de transición (M= Co^{2+} , Cu^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} y Zn^{2+}), sugiere que la red formada por los ligantes orgánicos serviría como una red huésped, en la cual un metal podría remplazarse por otro, sin que la red sufra alguna distorsión importante. En la figura 11 se observan los cristales mixtos y en la figura 12 los cristales compuestos reportados por MacDonald y colaboradores.

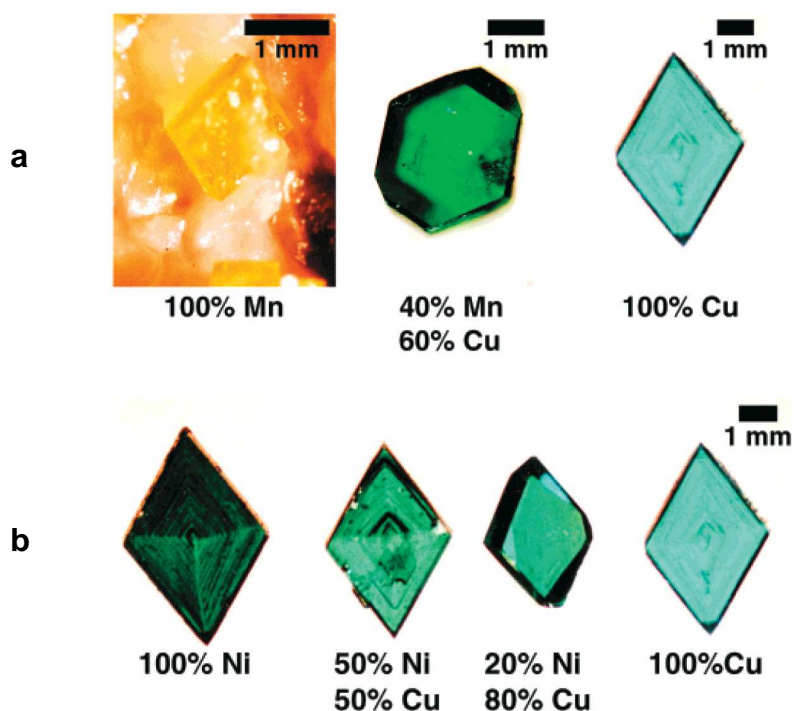


Fig. 11. (a). Los cristales amarillos son de Mn, los azules de Cu y los cristales verdes tienen una proporción 40% de Mn y 60% de Cu. (b). Los cristales verdes contienen Ni, los azules Cu y los cristales que se encuentran en el centro (azul-verde) tienen las proporciones 50:50 Ni:Cu y 20:80 Ni:Cu. [4]



Fig. 12. Cristales compuestos utilizando como semilla el complejo de Co en soluciones de Ni y Cu. [4]

En el 2002, Peter Stang y colaboradores reportaron la síntesis de cristales compuestos a partir de $(M,M')(N-(4\text{-piridil})\text{benzamida})_2(\text{NO}_3)_2(\text{MeOH})_2$ ($M,M' = \text{Co}^{2+}$, Ni^{2+} o Zn^{2+}) cuya estructura se muestra en la figura 13. [14]

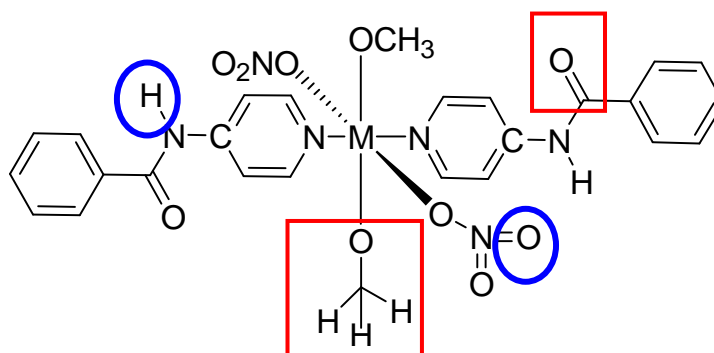


Fig. 13. Estructura de $M(\text{NPBA})_2(\text{NO}_3)_2(\text{MeOH})_2$, $M = \text{Co}^{2+}$, Ni^{2+} y Zn^{2+} . Los círculos y los rectángulos indican los dos enlaces de hidrógeno que forma la molécula al empaquetarse en la estructura cristalina [14]

La N-(4-piridil)benzamida (NPBA) representada en la figura 14 puede formar tres tipos de interacciones intermoleculares: un enlace de coordinación metal-ligante a través del grupo piridil; enlaces de hidrógeno, mediante el grupo carboxamida (a través del átomo de hidrógeno unido al nitrógeno o del átomo de oxígeno del carbonilo); y apilamiento π - π por el grupo fenilo.

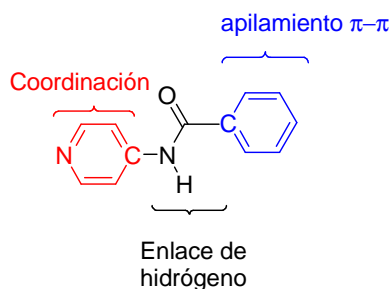


Fig. 14. N-(4-Piridil)benzamida. La parte roja de la molécula es la que forma un enlace de coordinación. La parte negra que es la amida forma enlaces de hidrógeno. Y la parte azul forma apilamiento π - π .

Al hacer reaccionar la NPBA con los nitratos de $\text{Co}(\text{II})$, $\text{Ni}(\text{II})$ y $\text{Zn}(\text{II})$, se forma una red bidimensional estabilizada por enlaces de hidrógeno, que se extiende perpendicularmente a un arreglo de apilamiento π - π de dos dimensiones. Los

enlaces de hidrógeno se forman entre el átomo de oxígeno del disolvente (metanol) coordinado y el grupo carbonilo, así como entre el hidrógeno unido al átomo de nitrógeno del ligante y un átomo de oxígeno no coordinado perteneciente a un ion nitrato, ambas interacciones ocurren a lo largo del eje *b* y se extiende en dos dimensiones a través del plano *bc*, como se muestra en la figura 15.

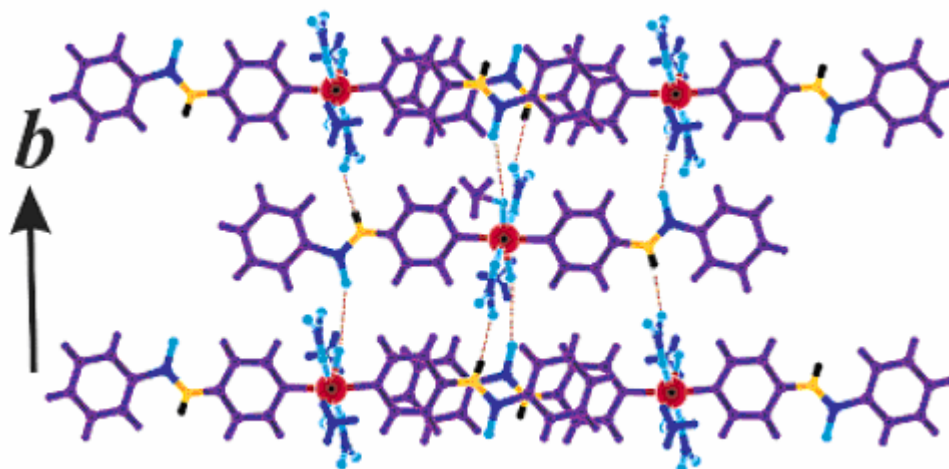


Fig. 15. $M(NPBA)_2(NO_3)_2(MeOH)_2$ $M = Co^{2+}, Ni^{2+}$ y Zn^{2+} . red formada por puentes de hidrógeno a lo largo de la dirección *b*. [14]

Los complejos de Co(II), Ni(II) y Zn(II) son isoestructural por lo cual Stang y colaboradores decidieron estudiar su capacidad para crecer un cristal sobre otro. Cuando estos materiales cristalinos se utilizan como semillas en disoluciones de tolueno-metanol de diferentes miembros isoestructurales de la primera serie de transición ($Mn^{2+}, Co^{2+}, Cu^{2+}$), el material nuevo crece en la superficie del cristal semilla en la dirección *b*, como se muestra en la figura 16. Es particularmente interesante notar que el crecimiento que predomina es en la dirección *b* la cual coincide con el arreglo creado por los dos tipos de enlaces de hidrógeno.

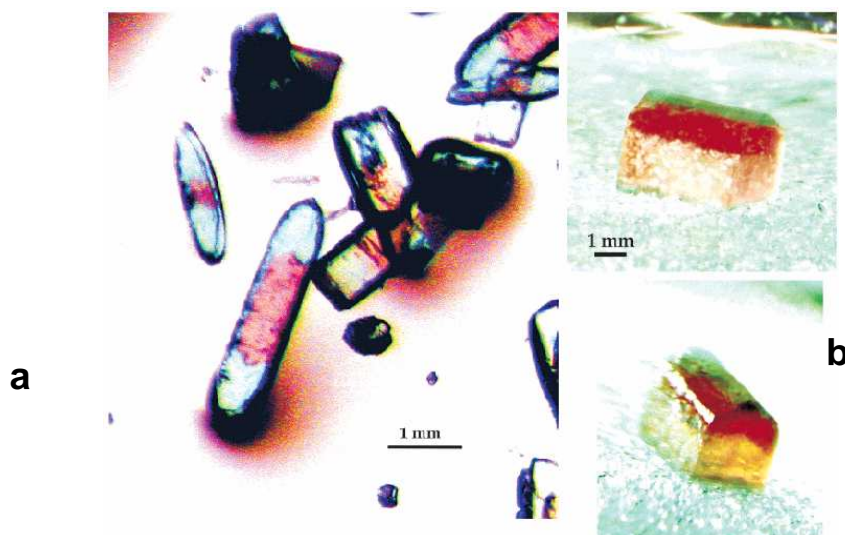


Fig. 16. Imágenes obtenidas por microscopio óptico **a.** Cristal compuesto de dos componentes (rojo, complejo de Co; azul, complejo de Ni). **b.** Cristal compuesto de tres componentes (amarillo, complejo de Zn; rojo, complejo de Co; verde, complejo de Ni). [14]

Dos ejemplos más de este tipo de cristales fueron desarrollados por Hosseini y colaboradores, uno de ellos reportado en el 2004, donde describen la formación de cristales compuestos basados en el crecimiento epitaxial de capas cristalinas sobre cristales previamente formados. [15] Para ello, emplearon un tectón dicatiónico $1-2H^+$ (bis-amidinio) y el complejo $M(CN)_6^{3-}$ ($M = Co$ y Fe), el cristal que se forma está unido mediante enlaces de hidrógeno y moléculas de agua que forman polímeros dentro de la estructura, como se muestra en la figura 17.

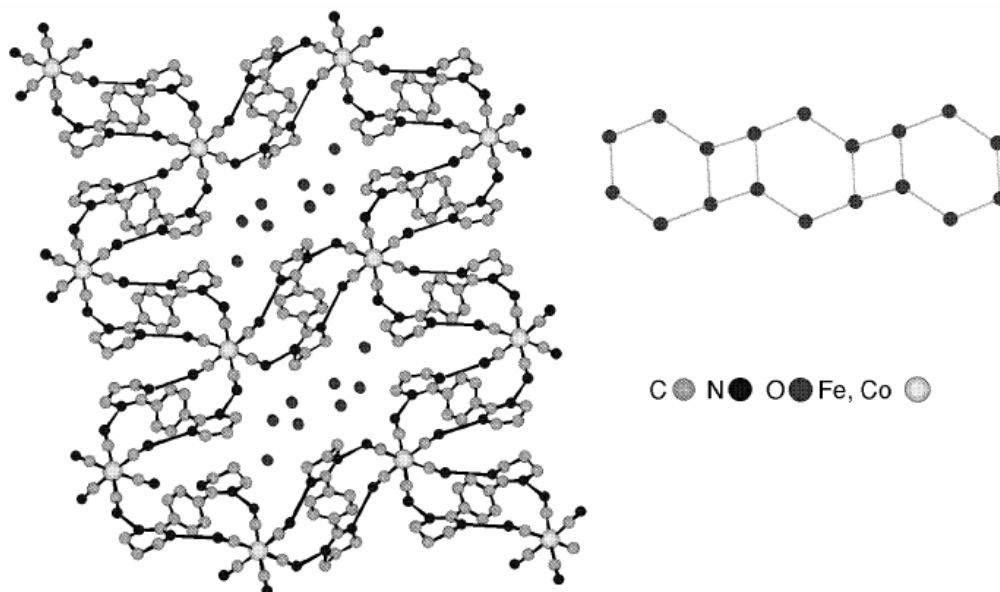


Fig. 17. Una porción de la estructura de rayos X de la red bidimensional creada por los aniones $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ y $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$, se muestran las moléculas de inclusión de agua, las que forman un polímero por medio de enlaces de hidrógeno. [34]

La reacción del tectón dicatiónico con el complejo $[\text{M}(\text{CN})_6]^{3-}$ ($\text{M} = \text{Co}$ y Fe) en agua forma monocristales con fórmula molecular $[(1-2\text{H}^{2+})_3(\text{M}(\text{CN})_6^{3-})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}]$ ($\text{M} = \text{Co}$, Fe). El cristal de hierro es amarillo pálido y el de cobalto es incoloro. Las fuerzas de interacción entre estos cristales son los enlaces de hidrógeno formados entre los hidrógenos unidos a los nitrógenos del tectón y los grupos ciano del complejo metálico. Ambos cristales además de ser isoestructurales presentan datos cristalográficos similares, característica importante para el crecimiento epitaxial de un complejo sobre otro (figura 18).

Los autores reportaron un sistema de nomenclatura donde al cristal que actúa como semilla inicial se le nombra generación cero y los cristales que crecen en la superficie son generación primera, segunda, y así sucesivamente. La descripción de su estrategia fue utilizar el cristal del complejo $[(1-2\text{H}^{2+})_3(\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}]$ como semilla, sumergiéndolo en una disolución de $[(1-2\text{H}^{2+})_3(\text{Co}(\text{CN})_6^{3-})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}]$ y también

usaron al complejo $[(1-2H^{2+})_3(Co(CN)_6^{3-})_2 \cdot 8H_2O]$ como semilla colocándolo en una disolución de $[(1-2H^{2+})_3(Fe(CN)_6^{3-})_2 \cdot 8H_2O]$, los autores reportaron la formación de cristales compuestos de primera generación.

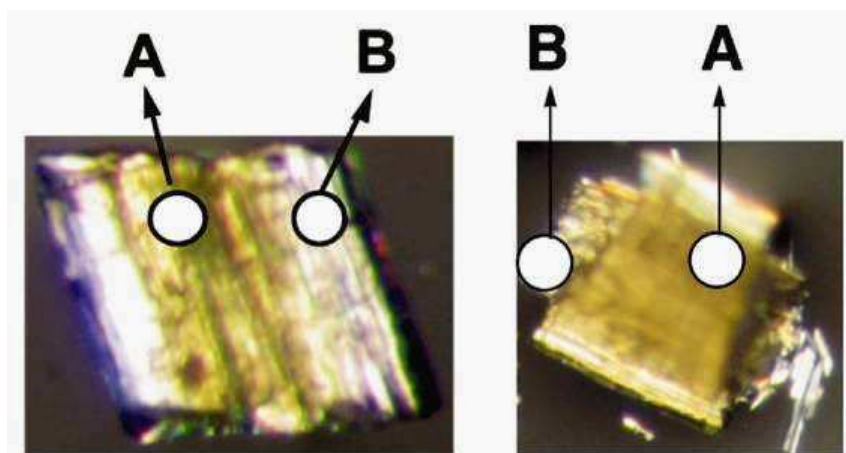


Fig. 18. Representación de los cristales compuestos. A la derecha se muestra el cristal compuesto de **B** $[(1-2H^{2+})_3(Co(CN)_6^{3-})_2 \cdot 8H_2O]$ sobre **A** $[(1-2H^{2+})_3(Fe(CN)_6^{3-})_2 \cdot 8H_2O]$ y a la izquierda el cristal compuesto de **A** $[(1-2H^{2+})_3(Fe(CN)_6^{3-})_2 \cdot 8H_2O]$ sobre **B** $[(1-2H^{2+})_3(Co(CN)_6^{3-})_2 \cdot 8H_2O]$. [15]

El otro trabajo realizado por Hosseini emplea complejos aniónicos $[M(CN)_6]^{4-}$ ($M = Fe$ y Ru) para formar redes bidimensionales por medio de enlaces de hidrógeno entre las unidades los complejos aniónicos y los tectones dicatiónicos $1-2H^+$ (bis-amidinio) como se muestran en la figura 19. [4]

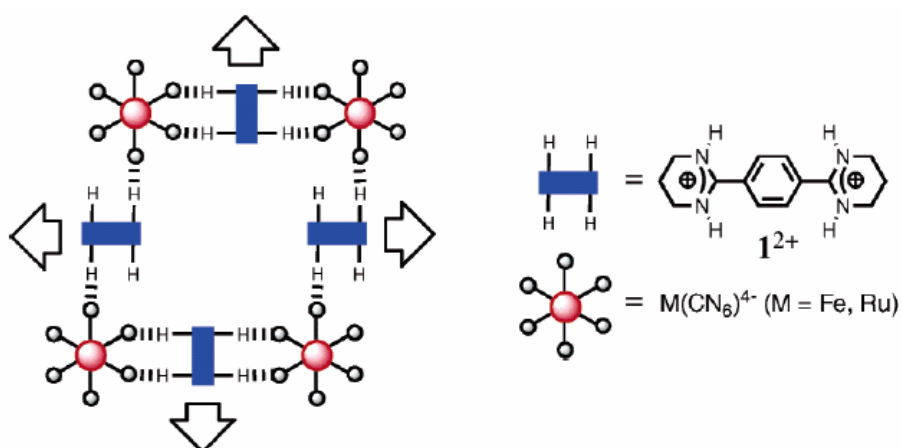


Fig 19. Representación esquemática de la red bidimensional formada por los complejos aniónicos $[M(CN)_6]^{4-}$ ($M = Fe$ y Ru) y los tectones dicatiónicos $1-2H^+$ (bis-amidinio). Las flechas indican la traslación en las dos direcciones del espacio. [4]

Hosseini y colaboradores reportaron la formación de cristales compuestos de primera, segunda y tercera generación (figura 20), de acuerdo su nomenclatura. Utilizaron al cristal del complejo $[1H^{2+}-(Fe(CN)_6^{4-})_2]$ como semilla, el cual se introdujo en una disolución de $[1H^{2+}-(Ru(CN)_6^{4-})_2]$, este creció de manera epitaxial formándose un cristal de primera generación, después lo colocó en una disolución de $[1H^{2+}-(Fe(CN)_6^{4-})_2]$ y se obtuvo un cristal de segunda generación y finalmente se introdujo de nuevo en una disolución de $[1H^{2+}-(Ru(CN)_6^{4-})_2]$ para obtener el cristal de tercera generación. Un proceso similar se utilizó con el cristal del complejo de Ru(II) como semilla, como se muestra en la figura 21. [16]

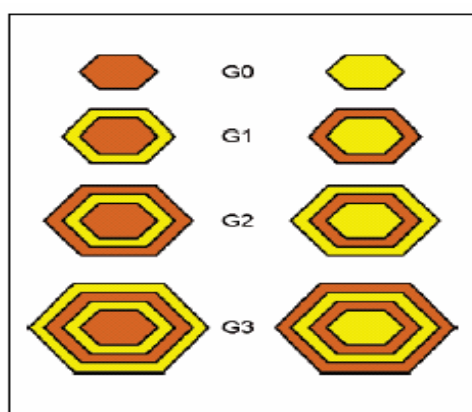


Fig. 20. Representación esquemática de las capas de los cristales compuestos G0 es el cristal puro de $[1H^{2+}-(Fe(CN)_6^{4-})_2]$ o $[1H^{2+}-(Ru(CN)_6^{4-})_2]$ y las generaciones posteriores se obtienen colocando los cristales de la generación G_{n-1} dentro de una solución que contenga el tectón y el otro complejo metálico. [16]

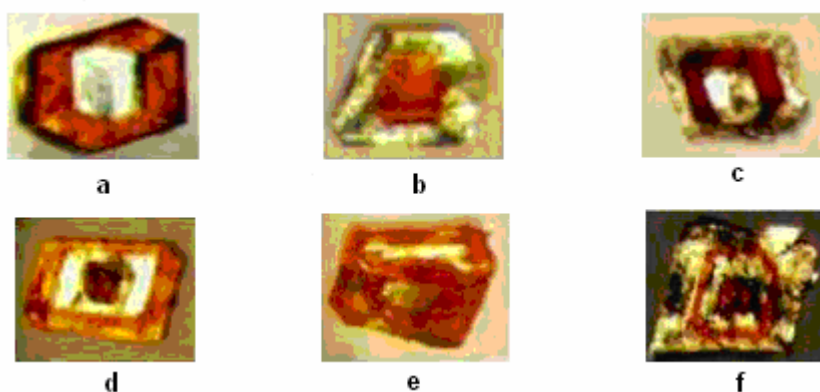


Fig. 21. Cristales de primera generación (a,b), segunda generación (c,d) y tercera generación (e,f). Las zonas incoloras pertenecen al complejo $[1H^{2+}-(Ru(CN)_6^{4-})_2]$ y las zonas de color naranja al $[1H^{2+}-(Fe(CN)_6^{4-})_2]$. [16]

Posteriormente, Wais Hosseini estudió la interfase de los cristales compuestos por microscopia electrónica de transmisión (TEM, por sus siglas en inglés Transmission Electron Microscopy). Debido a la fragilidad de los cristales no fue posible utilizar un microtomo o las técnicas usuales de microscopia de transmisión para adelgazar la muestra, por lo que se usó un microscopio de emisión de campo (FIB por sus siglas en inglés *Field Ion Beam*) y por medio de la radiación se afiló la muestra. [17] En este trabajo se estudió la interfase entre los complejos $[1-2\text{H}^+(\text{Ru}(\text{CN})_6^{4-})_2]$ y $[1-2\text{H}^+(\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-})_2]$, que fue de 0.7 mm de longitud. Los autores encontraron que a lo largo de ella están presentes ambos complejos metálicos, resultante de la difusión de las dos fases isoestructurales. Y suponen que las fases se mantienen unidas por enlaces de hidrógeno y otras fuerzas electrostáticas.

Se realizó un estudio lineal por espectrometría de dispersión de energía de rayos X (EDS) adaptada al TEM, desde la zona del cristal semilla, pasando por la interfase hasta la zona del cristal externo, como se muestra en la figura **22b**. Se observó que aparece la señal correspondiente al Fe^{2+} y la del Ru^{2+} a lo largo de toda la línea estudiada, lo que implica que las dos especies $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ y $[\text{Ru}(\text{CN})_6]^{4-}$ están presentes pero en direcciones opuestas a su zona, es decir que existe la presencia de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ en la zona del cristal de $[\text{Ru}(\text{CN})_6]^{4-}$ y viceversa, la cual se va atenuando hasta desaparecer a una distancia de 0.7 μm . Esto quiere decir que, mientras que una aumenta en presencia la otra disminuye como se muestra en la figura **22c** (número de cuentas & posición).

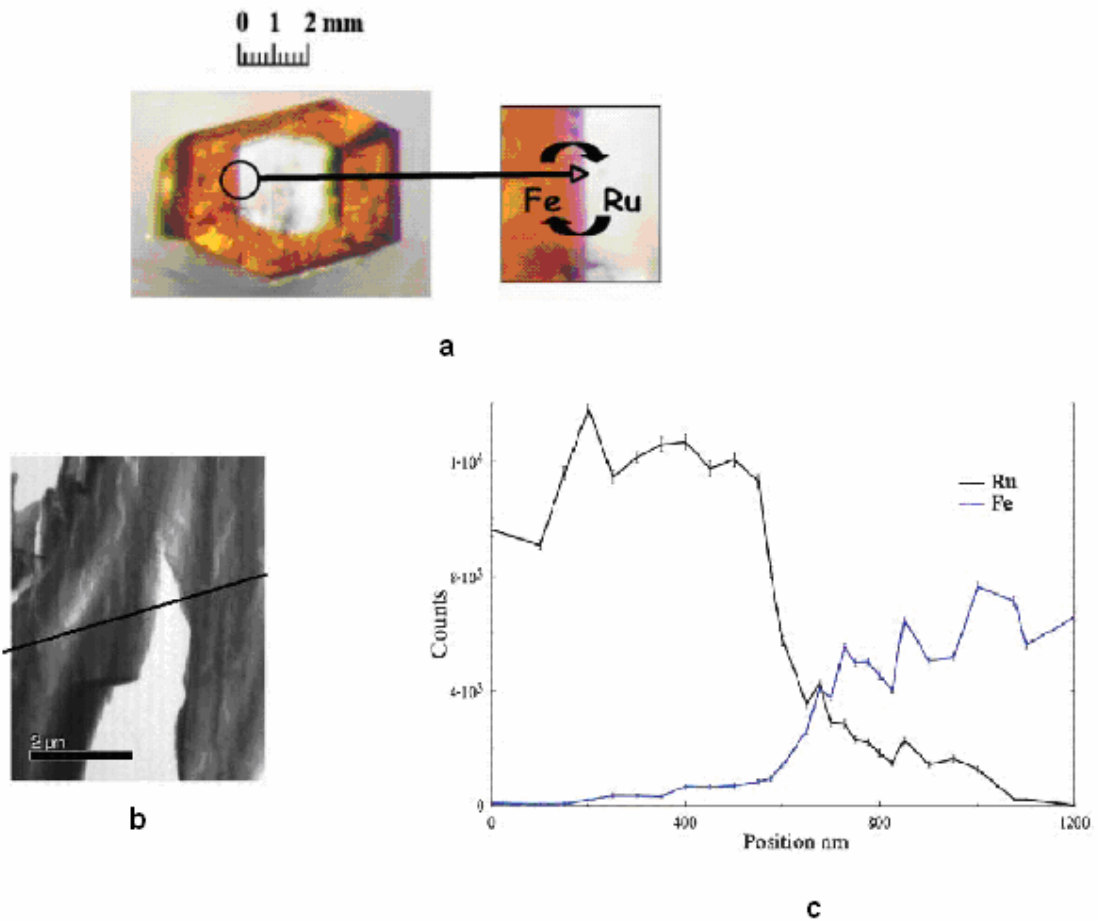


Fig. 22. a. Fotografía óptica de la interfase entre los dos complejos metálicos. b. Imagen de la interfase tomada con el Microscopio Electrónico de Transmisión, que muestra la zona del análisis lineal hecho por medio de EDS c. Estudio de EDS lineal donde podemos observar las tendencias de las razones de cuentas de las señales para Fe-K y Ru-L. [17]

Los autores proponen tres posibles mecanismos para explicar la distribución de las especies moleculares dentro de la interfase. En el primero, un proceso de disolución y posterior recristalización del cristal semilla genera una interfase mezclada. El segundo comprende la coalescencia de agregados o nanocristales con el cristal semilla. Y finalmente, el tercer involucra la difusión de unidades moleculares dentro de la fase cristalina.

1.8. Descripción del motivo supramolecular “abrazo de terpiridina”

Las interacciones π - π son importantes para estabilizar los complejos sustrato-huésped en sustratos aromáticos en disolución, mientras que en ingeniería de cristales, los apilamientos π - π son relativamente débiles y también poco direccionales, y actúan a distancias muy cortas; por lo tanto son difíciles de predecir y controlar, sobre todo si existen otras interacciones mas fuertes. Recientemente se han incrementado las referencias que describen interacciones π - π , un ejemplo de estas es la descripción del motivo “abrazo de terpiridina” descrito por Ian Dance. [34-35]

La 2,2':6',2''-terpiridina comúnmente actúa como un ligante tridentado (N_3 donador) y forma complejos del tipo $[M(\text{terpy})_2]^{2+}$ (M= metal de transición), que presentan una geometría octaédrica distorsionada (simetría D_{2d}), donde cada ligante se encuentra en un plano prácticamente ortogonal respecto al otro, como se muestra en la figura **23 a y b**.

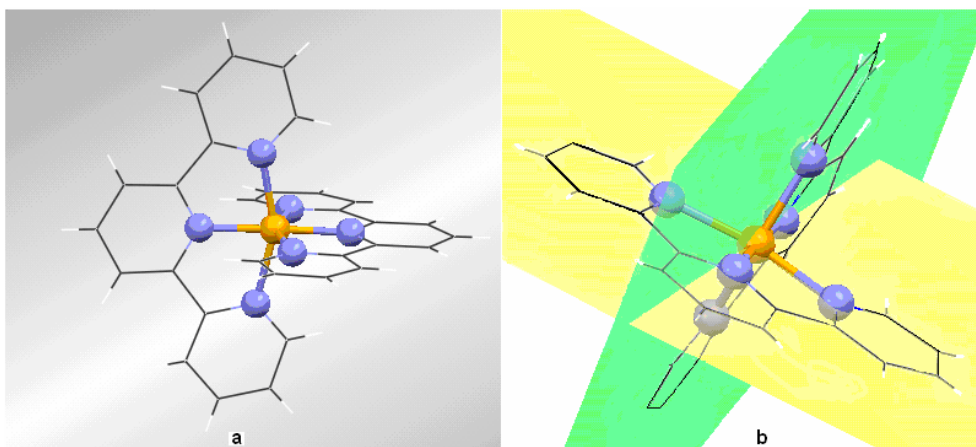


Fig. 23. a). Complejo octaédrico distorsionado $[M(\text{terpy})_2]^{2+}$ contiene una simetría D_{2d} . **b).** Representación de los planos ortogonales que contiene a cada uno de los ligantes.

Cuando dos moléculas del complejo $[M(\text{terpy})_2]^{2+}$ se asocian, los anillos heterocíclicos adyacentes forman parte de una interacción cara-cara desplazada (**off**, por sus nombre en inglés “offset-face-to-face”) y dos interacciones borde-cara (**ef** por sus nombre en inglés “edge-to-face”). A este grupo de interacciones o motivo se le llama “abrazo de terpiridina”, mostrado en la figura 24.

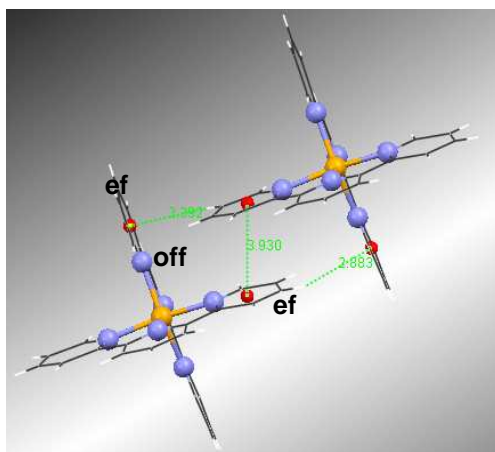


Fig. 24. Interacciones entre dos moléculas de complejo $[M(\text{terpy})_2]^{2+}$.

Este motivo se extiende en dos direcciones y forma una red bidimensional, donde cada ligante terpiridina forma parte de 12 interacciones: cuatro cara-cara desplazadas (**off**) y ocho borde-cara (**ef**), figura 25.

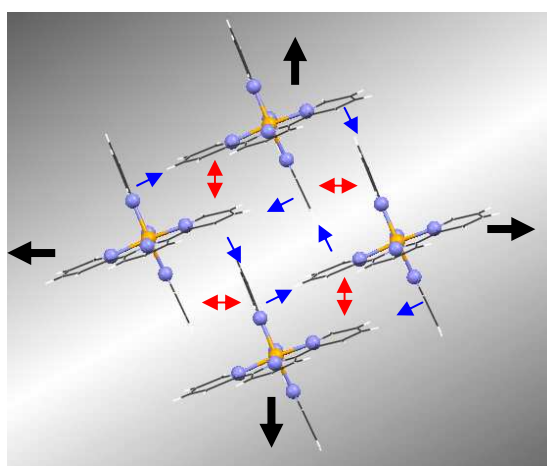


Fig. 25. Red bidimensional formada por los complejos $[M(\text{terpy})_2]^{2+}$ dos interacciones borde-cara (flecha roja) y una interacción cara-cara desplazada (flecha azul).

1.8.1. [Cu(terpy)₂](ClO₄)₂ y [Co(terpy)₂](ClO₄)₂

Estos compuestos de coordinación cristalizan un sistema cristalino tetragonal centrada en el cuerpo, con el grupo espacial I 4₁/a. Grupo que contiene los siguientes elementos de simetría: dos ejes de rotación de orden cuatro (C₄), un eje de rotación de orden dos (C₂), inversión (i), dos ejes de rotación impropia de orden cuatro (S₄) y un plano de espejo (σ_h). Los parámetros de celda de los complejos [Cu(terpy)₂](ClO₄)₂ [2] y [Co(terpy)₂](ClO₄)₂ [1] tienen dimensiones similares, por lo que se espera que estos dos complejos puedan co-cristalizar conjuntamente para dar cristales mixtos. De igual forma existe la posibilidad de formar cristales compuestos, donde un complejo es cristalizado alrededor de un cristal semilla del otro complejo.

Tabla 3. Parámetros de celda de los complejos [Cu(terpy)₂](ClO₄)₂ y [Co(terpy)₂](ClO₄)₂.

Parámetro	[Cu(terpy) ₂](ClO ₄) ₂	[Co(terpy) ₂](ClO ₄) ₂
Sistema cristalino	Tetragonal	Tetragonal
Grupo espacial	I 4 ₁ /a (C _{4h} ⁶ , No.88)	I 4 ₁ /a (C _{4h} ⁶ , No.88)
a(Å)	12.551(2)	12.53(2)
c (Å)	40.418(5)	40.39(5)
U (Å ³)	6367(16)	6340(28)
Z	8	8

El sintón supramolecular capaz de dirigir y fomentar la cristalización de estos complejos, ya sea por separado o en mezclas de ellos, es el “abrazo de terpiridina”.

1.8.2. Aplicaciones de los complejos $[M(\text{terpy})_2]^{2+}$

Este tipo de compuestos de coordinación posee diversas propiedades físicas, proporcionadas tanto por la terpiridina como por el centro metálico. La terpiridina es una molécula con densidad electrónica π , lo que le da la capacidad de transferir electrones. El centro metálico del complejo le confiere propiedades químicas, eléctricas, ópticas, magnéticas, etc.

Un ejemplo de la aplicación de las propiedades de estos compuestos, fue reportado por Bolink y colaboradores, en el cual se observó que el complejo bis-terpiridina de rutenio (II) presenta electroluminiscencia a temperatura ambiente, emite luz de un color rojo intenso. Y está siendo utilizado para preparar celdas electroquímicas de emisión de luz. [37]

También se están aplicando en el diseño de complejos que absorban luz para su incorporación en celdas fotovoltaicas interfaciales nanoestructuradas (por ejemplo las celdas de Graetzel). Uno de los materiales de este tipo más exitosos, es el que está formado por nanopartículas de TiO_2 funcionalizadas con $[\text{Ru}(\text{NCS})_3]^{2+}$ (ver figura 26), la celda contiene I_2/I^- par redox que hace que el Ru (III) regrese a su estado de oxidación inicial. La función de los carboxilatos es unirse a la superficie de las nanopartículas. El complejo es verde oscuro y absorbe en la región visible del espectro electromagnético. [38]

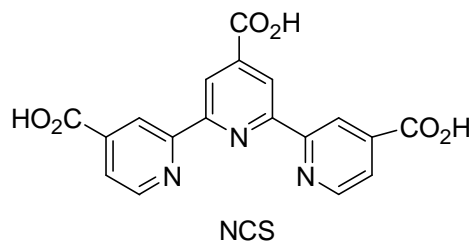


Fig. 26. Ligante terpiridina con sustituyentes carboxilato.

Los motivos de tipo terpy-metal con un centro metálico lábil (usualmente los de metales de la primera serie de transición) tienen la ventaja de que el autoensamble de los complejos es muy rápido, pero los enlaces de coordinación son lábiles, por lo que el intercambio de ligantes también es rápido y favorece la formación de los productos termodinámicos. Este último fenómeno está siendo explotado actualmente en la construcción de librerías combinatorias dinámicas y virtuales de complejos metálicos.

Las librerías combinatorias dinámicas son una mezcla de compuestos que están en equilibrio dinámico y pueden ser conducidos a una auto-adaptación de composición por medio del ensamble específico de ciertos componentes que da como resultado una molécula esperada. [39] Dichas librerías ofrecen la posibilidad de responder al cambio climático por la redistribución de los componentes para producir las especies más predominantes. [49]

1.9. Técnicas de Caracterización

Al interactuar un haz de electrones con una muestra se producen diversas partículas, que se utilizan para obtener información de la misma. En la figura 27 se muestran las diferentes partículas y la información que se puede adquirir de ellas.

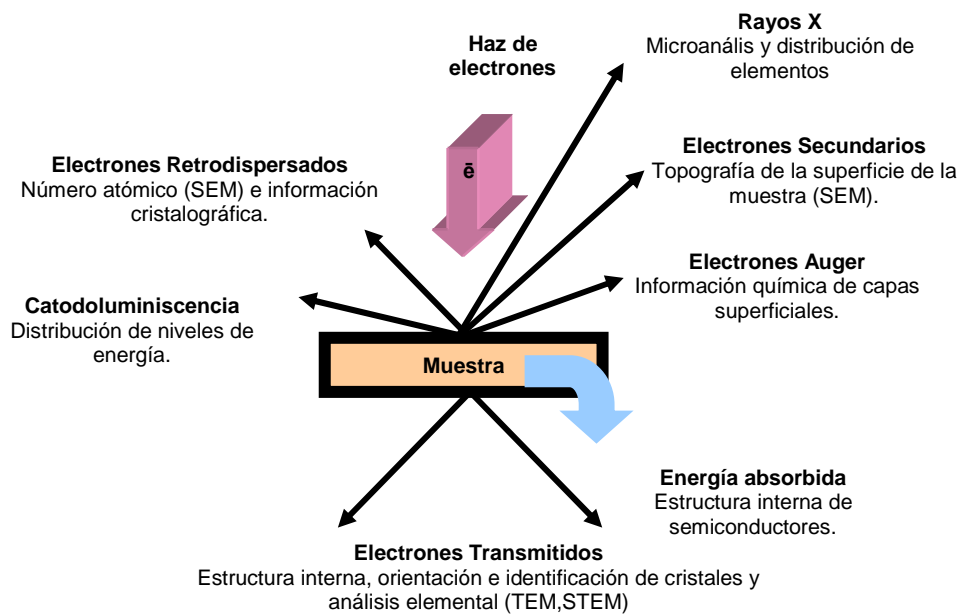


Fig. 27. Interacción de los electrones del haz con la muestra

1.9.1. Microscopia Electrónica de Barrido. (SEM por sus siglas en inglés Scanning Electron Microscopy)

Es una técnica de caracterización que se basa en el barrido de un haz de electrones sobre la superficie de una muestra, al interactuar con la muestra, se generan diferentes tipos de señales, las cuales son colectadas por un detector específico.

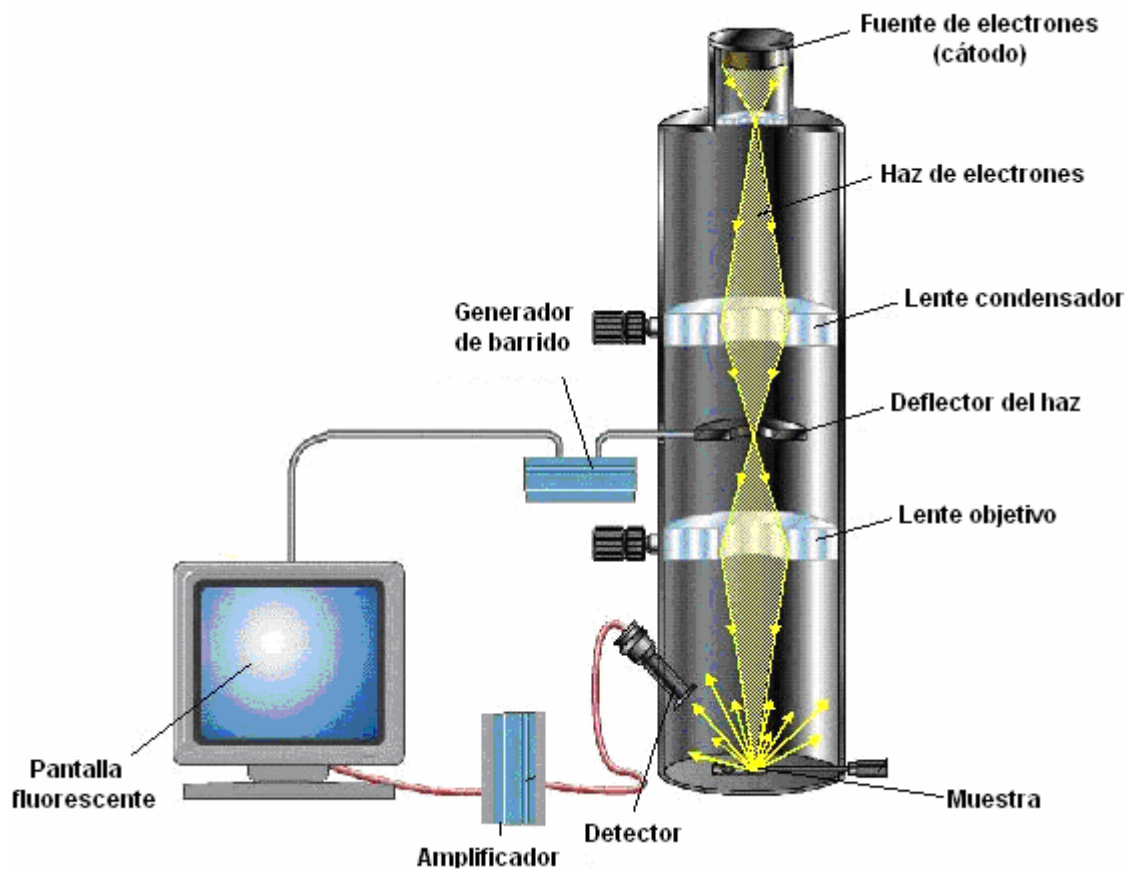


Fig. 28. Microscopio Electrónico de Barrido.

El microscopio está conformado por una *fente de electrones*, que comúnmente es un filamento de tungsteno (W), hexaboruro de lantano (LaB_6) o de emisión de campo (W), requiere de un campo eléctrico en la punta del filamento de tungsteno para que los electrones fluyan, a diferencia de los dos anteriores que son por un fenómeno termiónico. A sí mismo, genera un *haz de electrones* cuyo diámetro es disminuido por el *lente condensador* y el *objetivo*, además de enfocarlo hacia la muestra. El *deflector del haz* controla el barrido del haz dentro de la muestra; en cada punto en el que el haz pega en la muestra, esta emite **electrones retrodispersados y secundarios**. El *detector* colecta estos electrones y los

convierte en una señal que se envía a una *pantalla* y se genera la imagen. Ver imagen **28**.

El microscopio electrónico de barrido puede estar equipado con diversos detectores, entre los que se pueden mencionar: un detector de electrones secundarios para obtener imágenes de alta resolución SEI (Secondary Electron Image), un detector de electrones retrodispersados que permite la obtención de imágenes de composición y topografía de la superficie BEI (Backscattered Electron Image), y un detector de energía dispersiva EDS (Energy Dispersive Spectrometer) permite coleccionar los Rayos X generados por la muestra y realizar diversos análisis e imágenes de distribución de elementos en superficies pulidas. [44]

1.9.2. Espectrometría de dispersión de energía de rayos X (EDS por sus siglas en inglés Energy Dispersive Spectroscopy).

Esta técnica se basa en la microscopía electrónica de barrido adaptada a un detector especial, que permite determinar la *composición química, la distribución y la concentración*, de todos los elementos de la tabla periódica con número atómico mayor que el del berilio (Be), en la superficie de una muestra. La concentración mínima que detecta varía desde 0.1% hasta 1% en peso y la profundidad del análisis varía desde 0.5 a 10 μm dentro de la superficie de la muestra, según la densidad atómica de la muestra y el voltaje de aceleración.

La vacancia de electrones en uno de los átomos de la muestra, resultante de la interacción con el haz de electrones, es llenada por un electrón de capas más externas del mismo átomo. Esta transición tiene asociada la emisión de un rayo X

para balancear la diferencia de energía entre los dos niveles energéticos del electrón. El detector de rayos X del EDS, mide la cantidad de rayos X emitidos en función de la energía del haz de barrido. La energía de los rayos X son característicos del elemento del cual fueron emitidos. Esta técnica da como resultado un espectro de la energía de los rayos X, en función de la cantidad de rayos detectados, que permite la determinación cualitativa y cuantitativa de los elementos presentes en la superficie de la muestra.

El funcionamiento del espectrómetro inicia con la emisión de rayos X de la muestra al ser excitada por un haz de electrones, los cuales, al entrar al detector de Si-Li, se transforma en un pulso de carga, luego en pulso de voltaje y finalmente en una señal digital, que produce una cuenta adicionada a un canal específico en un multicanal analizador. Después de un tiempo, las cuentas correspondientes a los elementos químicos en la muestra se acumulan en canales diferentes, dependiendo de la energía del rayo X que las produjo y forman un histograma o espectro de rayos X, el cual, es integrado e interpretado en la computadora.

1.9.3. Microscopia de fuerza atómica. (AFM pos sus siglas en inglés Atomic Force Microscopy)

El microscopio de fuerza atómica, que fue inventado por Binnig, Quate y Gerber en 1986, proporciona imágenes tridimensionales en tiempo real, lo cual permite estudiar un área localizada para obtener las propiedades físicas de los materiales al mismo tiempo que su topografía. [45]

El AFM está compuesto de cinco elementos fundamentales: la punta, el escáner, el detector, el sistema de control electrónico y el sistema de aislamiento de vibración. La punta se selecciona de acuerdo al tipo de muestra y a las propiedades que se desean obtener; ésta puede ser de diferentes materiales, las más comunes son de nitruro de silicio o de silicio. El diseño del escáner es en forma de tubo y es de un material cerámico piezoeléctrico que cambia de dimensiones como respuesta a un voltaje aplicado.

Estos escáneres se caracterizan por tener tres grados de libertad, expandiéndose en dos direcciones y contrayéndose en otra como resultado del voltaje aplicado a sus electrodos. También se caracterizan por su frecuencia de resonancia, su rango de barrido el cual depende del material piezoeléctrico, sus dimensiones y el voltaje aplicado. El mayor intervalo de operación de un escáner es de »100 micras en un movimiento lateral y 4-5 micras en un movimiento vertical. Los sistemas de control y aislamiento de vibración son propios del fabricante.

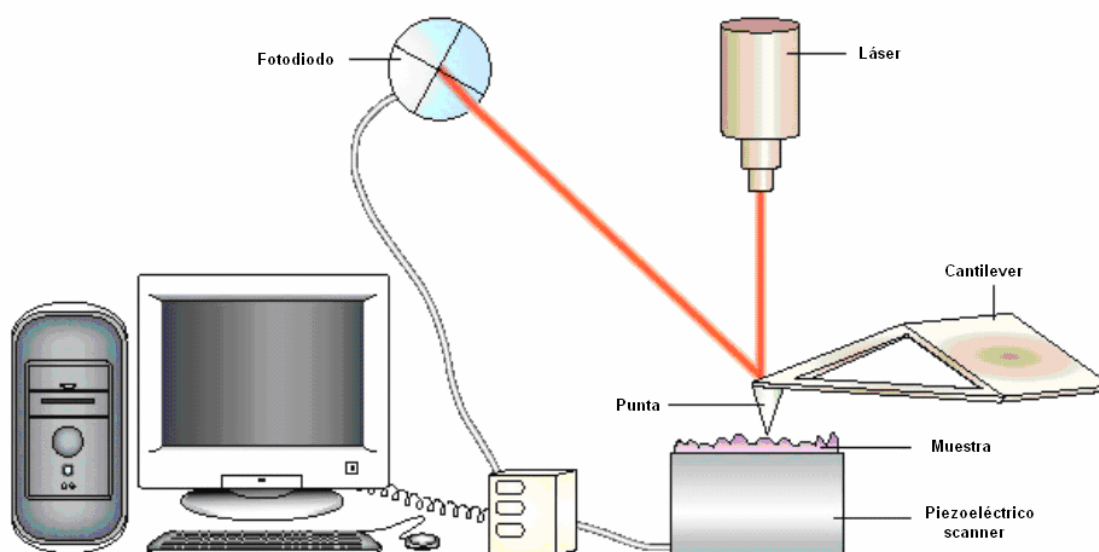


Fig. 29. Microscopio de Fuerza Atómica.

El microscopio de fuerza atómica muestrea la superficie de la muestra con una punta de radio de curvatura de 20 a 60 nm que se localiza al final de una ménsula. Las fuerzas entre la punta y la muestra provocan la deflexión de la ménsula.

Simultáneamente, un detector mide esta deflexión a medida que la punta se desplaza sobre la superficie de la muestra generando una micrografía de la superficie. La fuerza interatómica que contribuye a la deflexión de la ménsula es comúnmente tipo van der Waals, aunque, existen otro tipo de interacciones que pueden ser medidas tales como las electromagnéticas, etc.

Existen dos modos de operación que comúnmente se manejan en los equipos comerciales, a saber: de contacto y de tapping. Para el primer intervalo de operación, la ménsula se mantiene a pocos ángstroms de la superficie de la muestra y la fuerza interatómica entre la ménsula y la muestra es repulsiva. Finalmente, en el segundo intervalo la punta oscila en una frecuencia de resonancia característica (que depende de las propiedades de la punta) sobre la muestra.

Las imágenes que se obtienen con esta técnica, corresponden a alturas representadas en escalas de colores, en donde por convención, los colores claros representan zonas altas y los colores oscuros zonas bajas o depresiones.

1.9.4. Microscopia de fuerza magnética (MFM por sus siglas en inglés Magnetic Force Microscopy)

Las imágenes que se obtienen con este microscopio representan las variaciones de fuerza magnética en la superficie de la muestra. Para MFM, la punta esta recubierta con una película ferromagnética, regularmente se utiliza Co-Cr. Las puntas de MFM se orientan preferencialmente a lo largo de la altura de la pirámide previo a la visualización de la muestra. [45]

El sistema opera en modo de desacoplado, en el primer barrido de la punta a la muestra se obtiene una imagen de topografía, y en el segundo barrido se detectan los cambios en la frecuencia de resonancia de la ménsula inducidos por el campo magnético en la separación entre la punta y la muestra.

Las imágenes que se obtienen con esta técnica, corresponden a interacciones magnéticas representadas en escalas de colores, en donde por convención, los colores claros representan interacciones repulsivas y los colores oscuros interacciones atractivas, magnéticamente hablando.

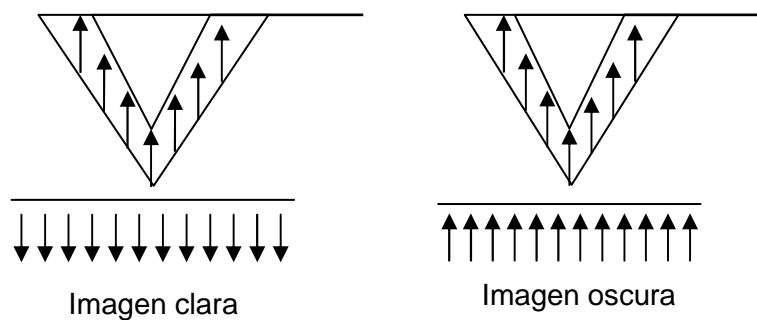


Fig. 30. Interacciones repulsivas (imagen clara) e interacciones atractivas (imagen oscura).

HIPÓTESIS

- El compuesto de coordinación $[\text{Co}(\text{terpy})_2](\text{ClO}_4)_2$ tienen constantes de celda unitaria similares a los del $[\text{Cu}(\text{terpy})_2](\text{ClO}_4)_2$, por lo que ambos son capaces de formar cristales mixtos y compuestos.
- El ligante tridentado terpiridina es capaz de formar una red cristalina lo suficientemente fuerte para lograr la introducción del cobre y el cobalto, sin que la celda unitaria se altere de forma significativa.

OBJETIVO

General

Sintetizar cristales compuestos y mixtos a partir de los compuestos de coordinación $[\text{Co}(\text{terpy})_2](\text{ClO}_4)_2$ y $[\text{Cu}(\text{terpy})_2](\text{ClO}_4)_2$.

Específicos

- Comprobar la presencia de los dos compuestos de coordinación, tanto en los cristales compuestos como en los mixtos.
- Corroborar por medio de difracción de rayos X, que la celda unitaria de los cristales no se altera significativamente.

Experimental

En este capítulo se describen los detalles experimentales para la síntesis de los cristales y la forma en la que se llevó a cabo la caracterización de los mismos.

Materiales

Los reactivos que se utilizaron para esta síntesis se compraron a Sigma-Aldrich Co. Inc. y se utilizaron sin purificación posterior:

- 2,2':6',2''-terpiridina, 98%.
- Perclorato de Cobre (II) hexahidratado, 98%.
- Perclorato de Cobalto (II) hexahidratado, 98%.

Se utilizaron como disolventes etanol y agua destilada.

Síntesis de Cristales

La reacción principal para la formación de los cristales es:

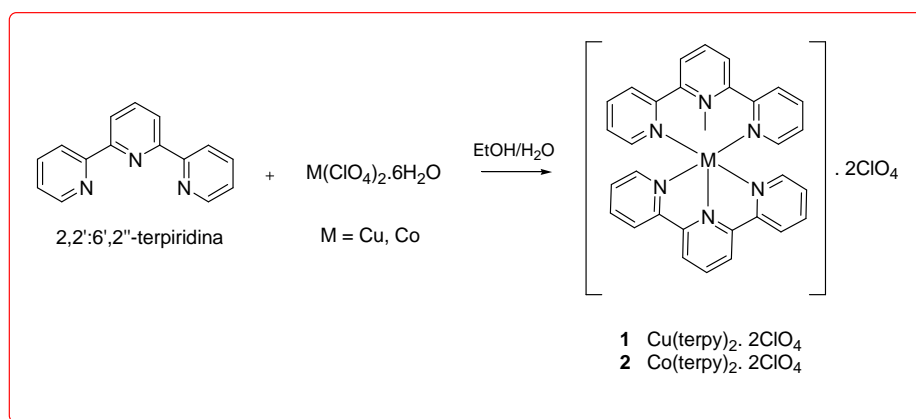


Fig. 31. Reacción de formación de los compuestos de coordinación. $[\text{M}(\text{terpy})_2](\text{ClO}_4)_2$.

Cristales Compuestos

En primer lugar se describirá la obtención de los cristales de $[M(\text{terpy})_2](\text{ClO}_4)_2$ $M = \text{Cu (II) (1)}$ y Co (II) (2) puros y posteriormente la manera en la cual se llevó a cabo la formación de los cristales compuestos.

- **Obtención de los cristales de los compuestos de coordinación**

- $[\text{Cu}(\text{terpy})_2](\text{ClO}_4)_2$ (1) y $[\text{Cu}(\text{terpy})_2](\text{ClO}_4)_2$ (2).**

Se prepara una solución de $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (1) (1 mmol, 0.371 g) en agua (20 mL), y otra de 2,2':6',2''-terpiridina (2 mmol, 0.466 g) en etanol (20 mL). Se mezclan lentamente las dos soluciones, y se adiciona la cantidad necesaria de una mezcla 1:1 de $\text{H}_2\text{O}:\text{EtOH}$, hasta la completa desaparición de los sólidos, que se forman mientras se mantiene la mezcla bajo agitación continua y calentamiento. Posteriormente se obtiene una solución verde que se mantiene en agitación y calentamiento por 20 min. Después de diez días, por evaporación lenta a temperatura ambiente se obtuvieron cristales verdes piramidales, los cuales se separan de la solución y se secan sobre un papel filtro.

Constantes de Celda: (a) 12.55 Å (b) 12.55 Å (c) 40.42 Å $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ (V) 6367 Å³.

Los cristales de $[\text{Co}(\text{terpy})_2](\text{ClO}_4)_2$ (2) se obtuvieron siguiendo la misma técnica utilizando $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (1 mmol, 0.360 g) en agua (10 mL). Se obtienen cristales rojo oscuro piramidales.

Constantes de Celda: (a) 12.53 Å (b) 12.53 Å (c) 40.39 Å $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ (V) 6340 Å³.

Obtención de los cristales compuestos

- **[Cu(terpy)₂](ClO₄)₂ en [Co(terpy)₂](ClO₄)₂**

En un recipiente limpio se agregan cristales de [Cu(terpy)₂](ClO₄)₂ recién separados de la solución y secos, se agrega una solución saturada de [Co(terpy)₂](ClO₄)₂ (cuando los cristales **(2)** comienzan a formarse). La mezcla se deja evaporar lentamente a temperatura ambiente. Después de tres semanas se forman cristales que en el centro son verdes y en el exterior son rojo fuerte.

Constantes de Celda: (a) 12.52 Å (b) 12.52 Å (c) 40.30 Å $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ (V) 6320.74 Å³.

- **[Co(terpy)₂](ClO₄)₂ en [Cu(terpy)₂](ClO₄)₂**

Los cristales de cobalto se colocaron en un recipiente limpio, se adiciona una solución saturada de [Cu(terpy)₂](ClO₄)₂, en la cual los cristales de **(1)** comienzan a formarse (filtrándola), y se dejan evaporar lentamente a temperatura ambiente. Después de tres semanas se forman cristales que en el centro son de color rojo intenso y en el exterior verde.

Constantes de Celda: (a) 12.52 Å (b) 12.52 Å (c) 40.26 Å $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ (V) 6312.33 Å³.

- **Cristales Mixtos**

Se disuelven en agua las siguientes mezclas de las sales de $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Tabla 3. Concentración utilizada de cada compuesto de coordinación en las diferentes proporciones.

Proporción	Concentración de $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Concentración de $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
9:1	0.334 g (0.9 mmol)	0.036 g (0.1 mmol)
7:3	0.260 g (0.7 mmol)	0.108 g (0.3 mmol)
5:5	0.186 g (0.5 mmol)	0.180 g (0.5 mmol)
3:7	0.111 g (0.3 mmol)	0.252 g (0.7 mmol)
1:9	0.037 g (0.1 mmol)	0.324 g (0.9 mmol)

Se disuelve 2,2':6',2''-terpiridina (2 mmol, 0.466 g) en etanol y se mezcla lentamente con una de las soluciones anteriores, se agrega una mezcla de disolventes (1:1 $\text{H}_2\text{O}:\text{EtOH}$) hasta que queda una solución sin precipitados. La mezcla se mantiene en agitación durante 30 minutos a una temperatura de 80° C. Se enfría la solución a temperatura ambiente y se deja evaporar. Al término de una semana se obtienen cristales piramidales cuyo color depende de la cantidad de cada uno de los metales que contiene.

Técnicas de caracterización

Se utilizó un equipo de Difracción de Rayos X, un Microscopio de Fuerza Atómica y un Microscopio de Barrido-EDS.

Difracción de Rayos X la colección de datos de las constantes de celda de los cristales se llevó a cabo en un Difractómetro de tres círculos Bruker AXS, con detector de área a 25°C. posteriormente se compararon con las reportadas en la Base de Datos de Cambrigde.

Microscopio de Fuerza Atómica y Fuerza Magnética. (por sus siglas en Inglés AFM)

Los cristales se colocaron en un portamuestras de acero fijados con cinta de carbón y se analizaron con un equipo Nanoscope III a de Veeco (anteriormente conocido como Instrumentos Digitales Santa Barbara USA) utilizando el modo tapping para las imágenes de topografía y acoplado con un Módulo Magnético para las imágenes de dominios magnéticos.

El procesamiento de las imágenes se realizó por medio del software WSxM 4.0 Develop 10.4 May 2007. Las imágenes de topografía se llevaron a cabo en un área de 5x5 micras, con una altura en el eje "z" de 1000 nanómetros. Con este perfil de altura se calcula la rugosidad cuadrada media R_{rms} (Root mean square of the roughness) de acuerdo con la siguiente expresión:

$$R_{rms} \equiv \left\{ \sum \left[(Z_n - Z_{av})^2 \right] / (n-1) \right\}^{1/2}$$

Donde Z_{av} representa la altura promedio de todo el perfil y n el número total de datos medidos. Mientras mas grande sea R_{rms} mayor será la rugosidad de la superficie.

Microscopia Electrónica de Barrido: Las imágenes se obtuvieron con un Microscopio Jeol Modelo JSM 5600 LV, con un voltaje de 20 kV, se trabajó a bajo vacío, por lo tanto con electrones retrodispersados. Los análisis de EDS se llevaron a cabo con un Espectrómetro de Dispersión de Rayos X NORAN acoplado al microscopio. Las muestras se colocaron en portamuestras adheridos con cinta de carbón.

II. Cristales compuestos.

2.1. Resultados

- **Microscopía óptica**

Se sintetizaron cristales compuestos utilizando primero como semilla al compuesto de coordinación $[\text{Cu}(\text{terpy})_2](\text{ClO}_4)_2$ en una solución saturada del compuesto de coordinación $[\text{Co}(\text{terpy})_2](\text{ClO}_4)_2$. Posteriormente el compuesto de coordinación $[\text{Co}(\text{terpy})_2](\text{ClO}_4)_2$ se utilizó como semilla en un solución saturada del compuesto de coordinación $[\text{Cu}(\text{terpy})_2](\text{ClO}_4)_2$, en la figura 32 se muestra los cristales obtenidos.

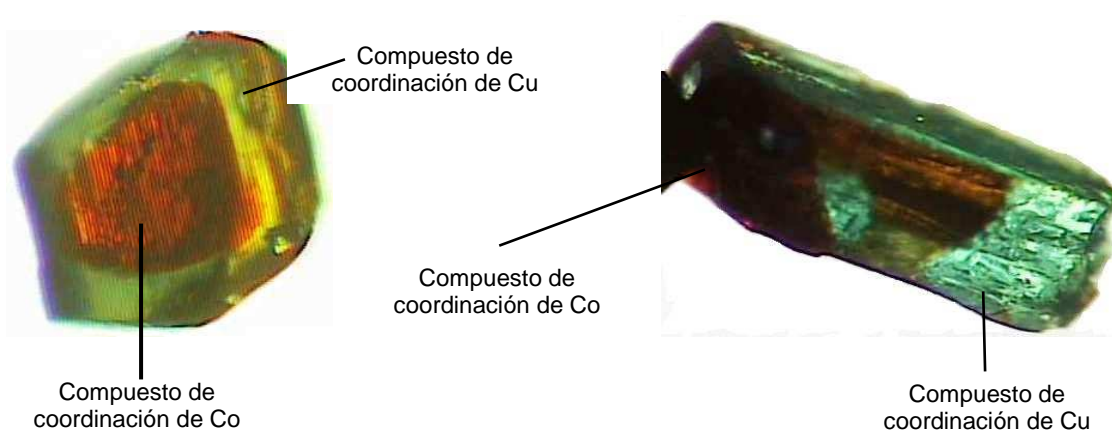


Fig. 32. Imágenes obtenidas del microscopio óptico. A la izquierda el cristal compuesto de Co en solución de Cu. A la derecha el cristal compuesto de Cu en solución de Co.

- **Difracción de rayos X**

Ópticamente se observaba que se tenía el crecimiento del cristal de un compuesto de coordinación sobre otro, por la diferencia de color y al caracterizarlos por difracción de rayos X se observó que son isoestructurales, con pequeñas diferencias en las dimensiones y ángulos de sus celdas unitarias en comparación a los cristales del compuesto de coordinación puro. En la tabla 4 se muestran los parámetros de

celda de los cristales compuestos que se obtuvieron en un difractor de rayos X de monocristal.

Tabla 4. Parámetros de celda de los cristales compuestos.

	a (Å)	c (Å)	$\alpha = \beta = \gamma$ (°)	V (Å³)
Co en Cu	12.522 (2)	40.258 (9)	90	6312 (2)
Cu en Co	12.524 (1)	40.299 (4)	90	6320 (1)

- **Microscopia electrónica de barrido y espectrometría de dispersión de energía de rayos X**

Una forma de comprobar que estuvieran presentes los dos metales en el mismo cristal fue realizando un análisis por medio de espectrometría por dispersión de energía de rayos X. Se analizaron diferentes zonas del cristal y se obtuvo la composición química de cada una de ellas.

El cristal **a**, mostrado en la figura **33**, se obtuvo utilizando como semilla el compuesto de coordinación $[\text{Co}(\text{terpy})_2](\text{ClO}_4)_2$. Se analizaron la zona **A**, donde hay una composición de 90.91% del compuesto de coordinación $[\text{Co}(\text{terpy})_2](\text{ClO}_4)_2$ y 9.09% del compuesto de coordinación $[\text{Cu}(\text{terpy})_2](\text{ClO}_4)_2$, y la zona **B** cuya composición es de 89.01% del compuesto de coordinación de $[\text{Cu}(\text{terpy})_2](\text{ClO}_4)_2$ y de 10.27% del $[\text{Co}(\text{terpy})_2](\text{ClO}_4)_2$.

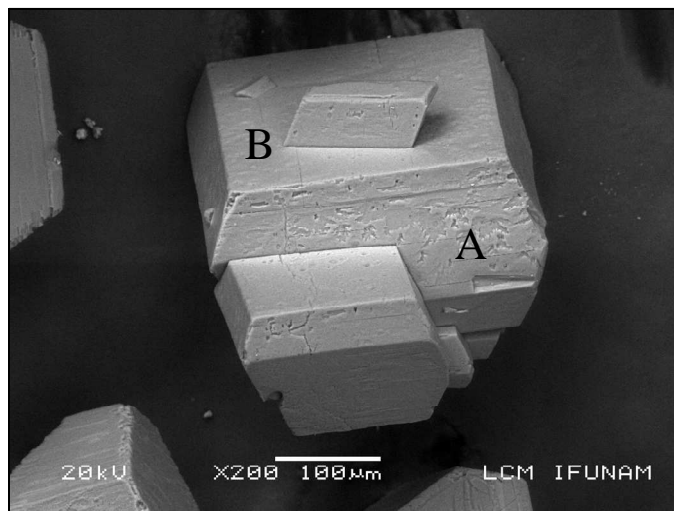


Fig. 33. Cristal compuesto a

El cristal **b**, en el cual se utilizó como semilla al compuesto de coordinación $[\text{Cu}(\text{terpy})_2](\text{ClO}_4)_2$. Se analizó en tres zonas en la **A** la composición fue 72.37% de $[\text{Co}(\text{terpy})_2](\text{ClO}_4)_2$ y 27.63% para el compuesto de coordinación $[\text{Cu}(\text{terpy})_2](\text{ClO}_4)_2$, en la zona **B** 52.41% de $[\text{Co}(\text{terpy})_2](\text{ClO}_4)_2$ y 47.52 % de $[\text{Cu}(\text{terpy})_2](\text{ClO}_4)_2$ y en la zona **C** hay 75.77% de $[\text{Cu}(\text{terpy})_2](\text{ClO}_4)_2$ y 24.23 % de $[\text{Co}(\text{terpy})_2](\text{ClO}_4)_2$. Para obtener la información completa revisar el anexo **B1**, en donde se muestran los espectros de EDS correspondientes.

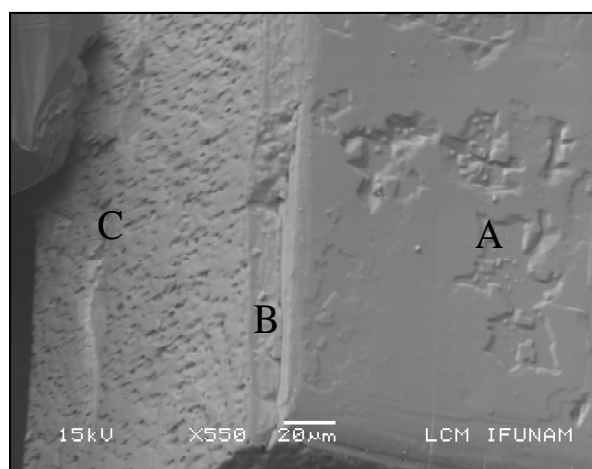


Fig. 34. Cristal compuesto b.

- **Microscopia de fuerza atómica.**

Con la finalidad de corroborar que la rugosidad del cristal expuesto es mayor que la del cristal semilla, se obtuvo la topografía de las diferentes zonas del cristal compuesto por medio del microscopio de fuerza atómica en un área aproximada de 5x5 micras, con una altura en el eje “z” de 1000 nanómetros, mostradas en la figura 35a y 35b.

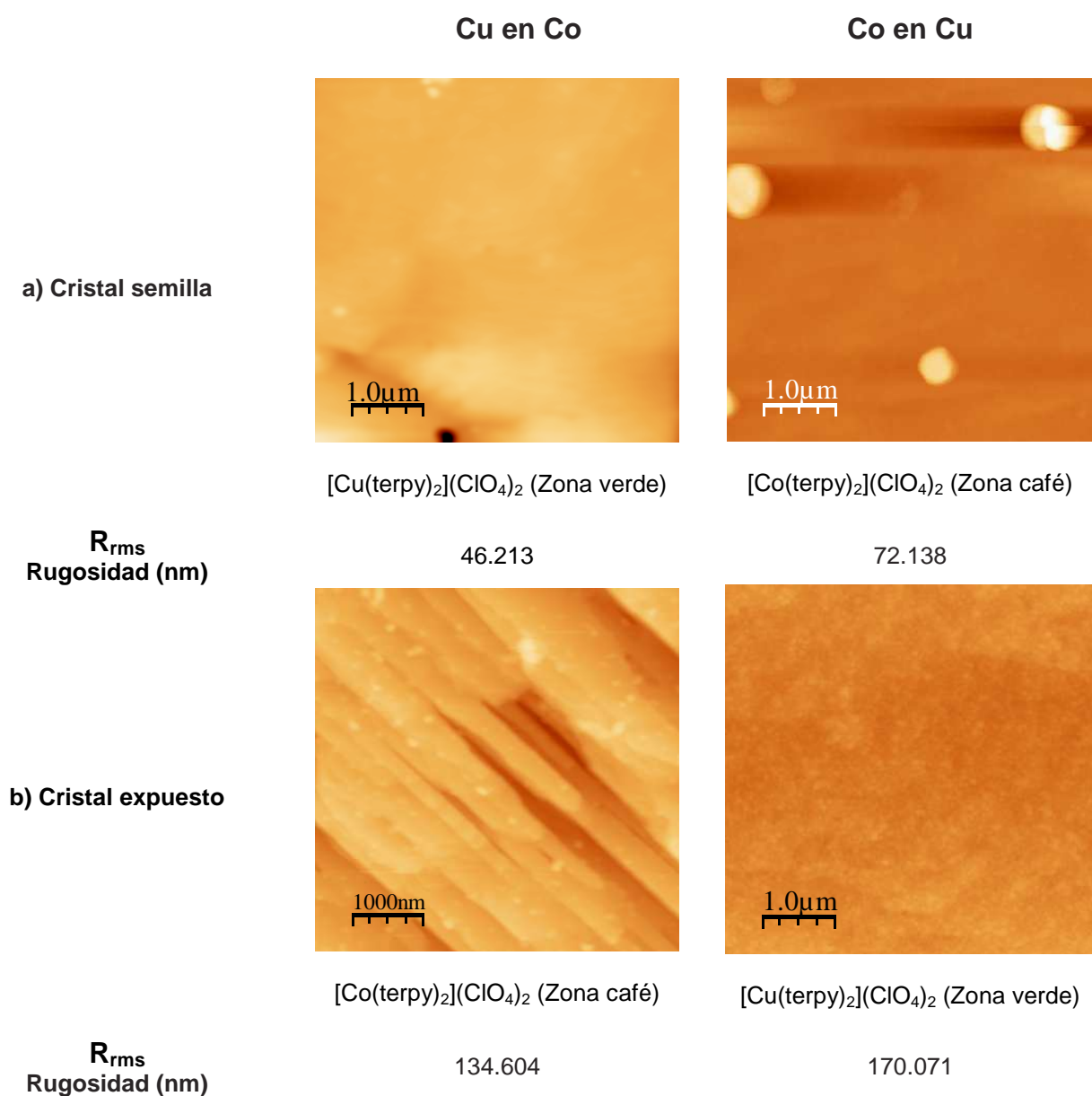


Fig. 33. Imágenes de topografía de los cristales compuestos, obtenidas del microscopio de fuerza magnética. **a)** Imágenes del cristal semilla **b)** Imágenes del cristal expuesto.

- **Microscopia de fuerza magnética.**

Con la intención de ver si existían dominios magnéticos, se realizó un análisis de **fuerza magnética** en la interfase por medio del microscopio de fuerza atómica, el resultado fue la observación de una banda magnética sobre la interfase de ambas zonas, como se muestra en la figura 36.

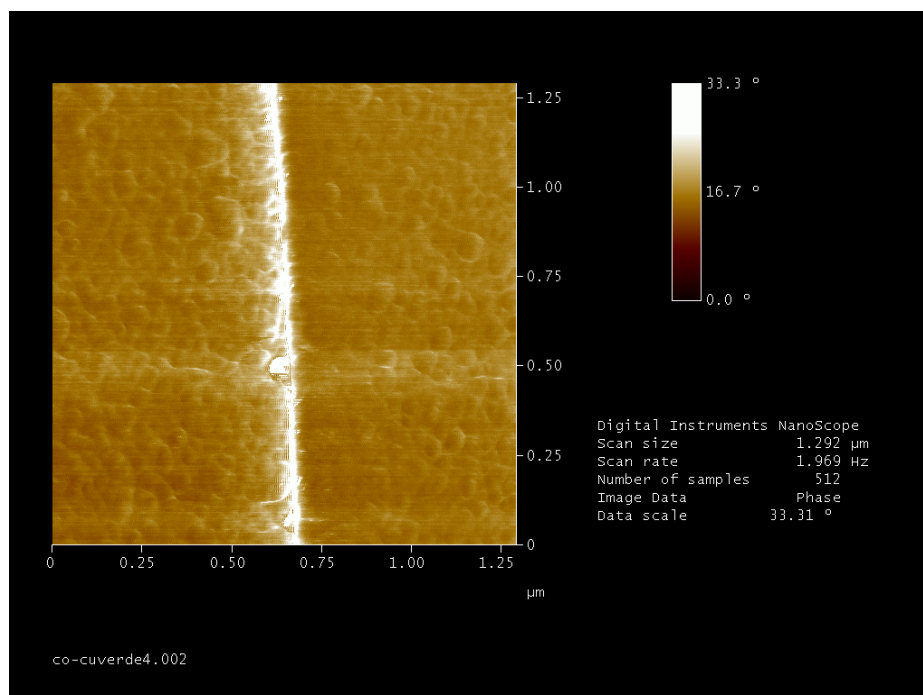


Fig. 36. Imagen de Microscopia de Fuerza Magnética de la interfase entre los dos complejos metálicos $[\text{Co}(\text{terpy})_2](\text{ClO}_4)_2$ y $[\text{Co}(\text{terpy})_2](\text{ClO}_4)_2$

2.2. Discusión de resultados

Como se había mencionado, la formación de interfases entre los cristales simples es muy importante debido a que las propiedades eléctricas, mecánicas y químicas pueden estar fuertemente influenciadas por la presencia de una frontera de grano dentro del mismo material, este fenómeno permitirá desarrollar una nueva clase de materiales. [17] Por lo tanto, conocer la naturaleza y entender las fuerzas que mantienen unidas a las fronteras de los dos cristales simples, es una prioridad para poder hacer uso de ese tipo de materiales.

- **Difracción de rayos X.**

La celda unitaria de los cristales compuestos corresponde a la celda de los cristales de los compuestos de coordinación puros $[\text{Co}(\text{terpy})_2](\text{ClO}_4)_2$ y $[\text{Cu}(\text{terpy})_2](\text{ClO}_4)_2$, es decir, la celda unitaria no se modificó al realizar un crecimiento epitaxial de un cristal sobre otro.

- **Microscopia electrónica de barrido y espectrometría de dispersión de energía de rayos X.**

Con los resultados obtenidos por EDS se propone que lo que posiblemente ocurre en la interfase de los cristales simples es una redisolución del cristal utilizado como semilla en la disolución del otro compuesto de coordinación, ya que ambos compuestos de coordinación son solubles en la disolución agua-etanol 1:1; y que existe la presencia de ambos compuestos de coordinación en la interfase. Además

de que la distribución de los dos compuestos de coordinación está en las partes rugosas de la superficie del cristal semilla ver figura 37.

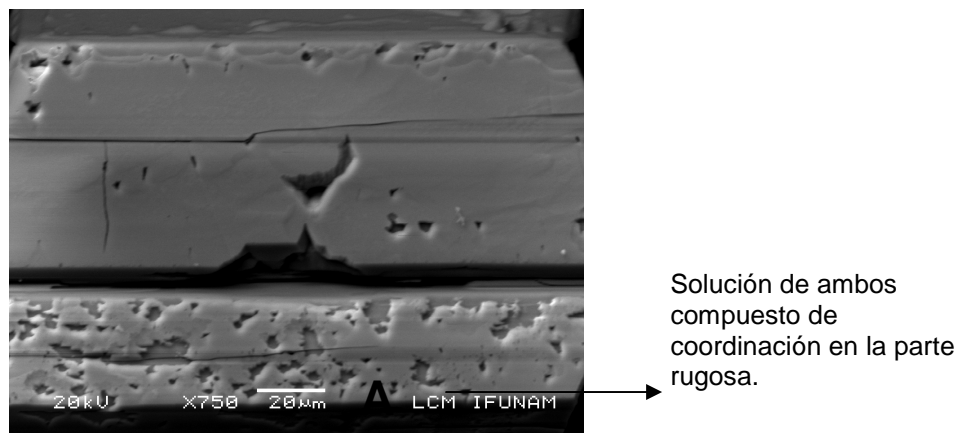


Fig. 37. Cristal semilla $[\text{Co}(\text{terpy})_2](\text{ClO}_4)_2$ en una solución del compuesto de coordinación $[\text{Cu}(\text{terpy})_2](\text{ClO}_4)_2$. **A.** 64.25% de compuesto de coordinación de Cu y 35.75% de compuesto de coordinación de Co. Ver anexo **B2**, donde se muestran los espectros de EDS correspondientes.

Se intentó realizar un análisis lineal desde la zona que solo contiene uno de los compuestos de coordinación ($[\text{Co}(\text{terpy})_2](\text{ClO}_4)_2$), pasando por la interfase y llegando a la otra zona de solo un compuesto de coordinación ($[\text{Cu}(\text{terpy})_2](\text{ClO}_4)_2$), esperando encontrar un resultado parecido al reportado por Hosseini y colaboradores, ver figura 38.

Sin embargo, debido a la debilidad de los cristales y a la falta de equipos apropiados para la preparación de muestras, no fue posible hacer un corte transversal en los cristales para ver los cambios de concentración de los metales de una manera más exacta. El análisis lineal hecho desde la superficie resultó ineficiente ya que al medir la concentración de Co en la zona roja, también existe la presencia de Cu y viceversa. Esto se debe a que el compuesto de coordinación $[\text{Cu}(\text{terpy})_2](\text{ClO}_4)_2$ crece sobre el cristal de $[\text{Co}(\text{terpy})_2](\text{ClO}_4)_2$ en todas sus caras, en algunas el

crecimiento es mayor que en otras, aunque visualmente se creería que las zonas están compuestas de solo uno de los compuestos de coordinación por los colores que presentan.

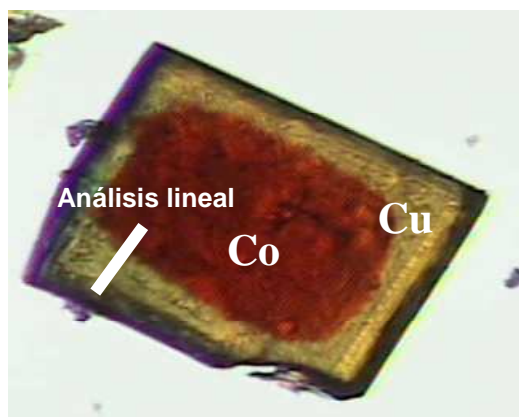


Fig. 38. Análisis lineal desde una de las zonas de un solo complejo, la interfase y la zona que contiene el otro complejo metálico.

- **Microscopia de fuerza atómica.**

La topografía de las dos zonas que componen al cristal compuestos son muy diferentes.

La topografía del cristal del compuesto de coordinación interno tiene menos defectos que la del cristal del compuesto de coordinación externo. La principal razón para esta tendencia es la redisolución del cristal del compuesto de coordinación que se utilizó como semilla, una segunda disolución hace que el compuesto de coordinación comience a cristalizar de forma irregular. Lo que se refleja en el valor de las rugosidades o mejor dicho el valor de la rugosidad cuadrática media para cada una de las zonas (la ecuación por cual que se calcula este valor, está en la parte experimental de este trabajo). Para el cristal compuesto de Cu en solución de Co la

zona interior (compuesto de coordinación de Cu (II)) tiene una rugosidad de 46.213 nm y la zona externa, que es la que contiene el compuesto de coordinación de Co (II) y la parte del compuesto de coordinación de Cu (II), que se redisolvió, tiene una rugosidad de 134.604 nm. Así mismo el cristal compuesto de Co en solución de Cu, la rugosidad de la zona interna (compuesto de coordinación de Co (II)) es de 29.491 nm y la de la zona externa (compuesto de coordinación de Cu (II) y Co(II)) es de 170.071 nm.

- **Microscopia de fuerza magnética.**

La observación de la banda magnética sobre la interfase entre los dos compuestos de coordinación posiblemente es provocada por la presencia de fracturas o defectos formados al reanudar la cristalización, ya que este fenómeno solo se observó en partes del cristal donde la distancia entre una zona (verde) y otra (café) era de aproximadamente 100 nm. Y en las partes del cristal donde la topografía se encontraba uniforme aun conteniendo ambas zonas, no se observó la presencia de ninguna banda magnética.

Sin embargo, la explicación o mecanismo de la formación de esta interacción repulsiva sobre la interfase no podemos explicarla con los experimentos que se llevaron a cabo en este trabajo y permite que esta investigación pueda ampliarse para poder entender este fenómeno. Posteriormente llegar a conocer las propiedades físicas de los cristales compuestos, para su posterior aplicación en materiales.

El estudio que probablemente pudiera realizarse para conocer más de cerca de la banda magnética, podría constar de varios aspectos, uno de ellos sería controlar el crecimiento de los cristales en una sola cara, tal como lo reporta John MacDonald y colaboradores en el 2004, donde controlan el crecimiento por medio de temperatura y estudiando su comportamiento por microscopia de fuerza atómica. De esta forma se podría tener control sobre la formación de la interfase y verificar si la presencia de la banda magnética se debe a defectos del mismo cristal. Otro experimento sería ampliar el estudio a la formación de cristales compuestos de coordinación $[\text{Ni}(\text{terpy})_2](\text{ClO}_4)_2$ con $[\text{Co}(\text{terpy})_2](\text{ClO}_4)_2$ y $[\text{Cu}(\text{terpy})_2](\text{ClO}_4)_2$; de esta forma se podría verificar por medio del microscopia de fuerza magnética si la banda se forma al estar presentes dos compuestos de coordinación paramagnéticos. Posteriormente realizar el estudio con cristales compuestos que contengan un compuesto de coordinación paramagnético y uno diamagnético como $[\text{Zn}(\text{terpy})_2](\text{ClO}_4)_2$ y $[\text{Cu}(\text{terpy})_2](\text{ClO}_4)_2$ o $[\text{Zn}(\text{terpy})_2](\text{ClO}_4)_2$ y $[\text{Co}(\text{terpy})_2](\text{ClO}_4)_2$ y después con ambos diamagnéticos como probar si la banda sigue apareciendo.

3. Cristales mixtos.

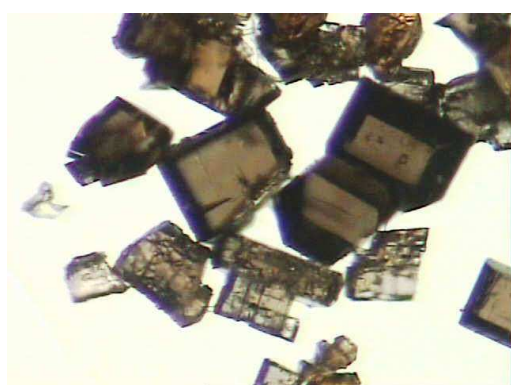
Los cristales mixtos son aquellos que contienen una mezcla de dos o más compuestos de coordinación en el mismo cristal por lo que se consideran disoluciones cristalinas. En este trabajo se llevó a cabo la síntesis de cristales mixtos con los compuestos de coordinación isoestructurales $[\text{Cu}(\text{terpy})_2](\text{ClO}_4)_2$ y $[\text{Co}(\text{terpy})_2](\text{ClO}_4)_2$ con diferentes relaciones de concentración, por medio de la metodología descrita por MacDonald y colaboradores.[4]

3.1. Resultados

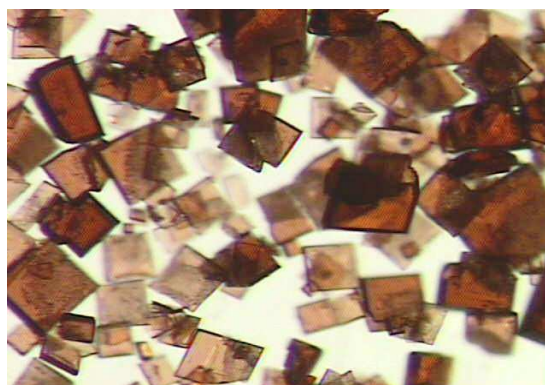
El color de las disoluciones a partir de las cuales se prepararon los cristales mixtos varía de color de acuerdo a la proporción que contiene de cada uno de los compuestos de coordinación.

- **Microscopía óptica**

De igual forma, el color de los cristales varía al cambiar la proporción que contienen de cada compuesto de coordinación, como se muestra en la figura 39.



9:1



7:3

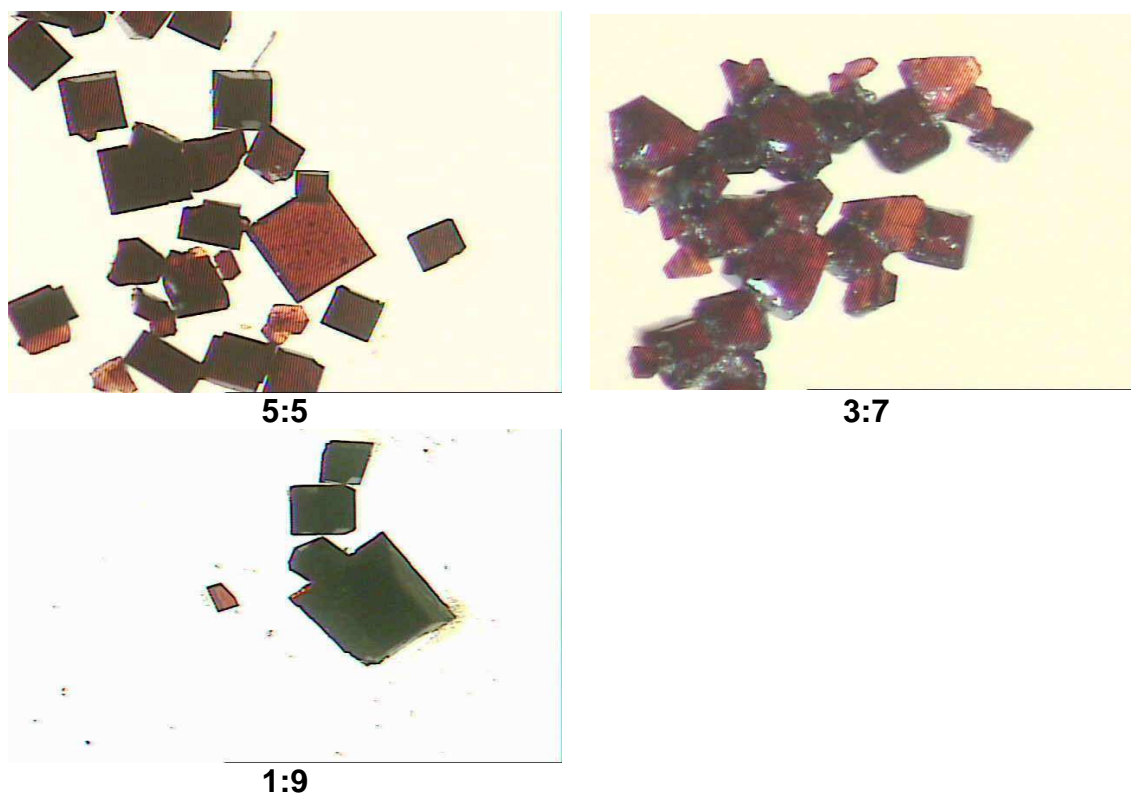


Fig. 39 Imágenes de Microscopia Óptica de los cristales mixtos. El color se hace mas intenso al contener mayor cantidad de Co (II).

- **Difracción de Rayos X**

Se midió la celda unitaria de los cristales mixtos, con el objetivo de demostrar que la terpiridina puede formar una red bidimensional que contenga al Cu (II) y al Co (II), sin que el empaquetamiento cristalino se altere de manera significativa. Y efectivamente, se encontró que es el mismo grupo espacial para todos ellos: $I4_1/a$, además de tener parámetros de celda similares. En la tabla 5 se muestran los parámetros de celda de cada uno de los cristales mixtos obtenidos. Los datos completos de las celdas se encuentran en el anexo **A3**.

Tabla 5. Parámetros de celda de los cristales mixtos y puros.

	a (Å)	c (Å)	$\alpha = \beta = \gamma$ (°)	V (Å ³)
Cu	12.551(2)	40.418(5)	90	6367(16)
9:1	12.526 (2)	40.318 (2)	90	6325 (1)
7:3	12.516 (2)	40.265 (5)	90	6307 (1)
5:5	12.520 (1)	40.206 (4)	90	6302 (1)
3:7	12.519 (1)	40.263 (5)	90	6310 (1)
1:9	12.530 (1)	40.313 (3)	90	6329 (1)
Co	12.53(2)	40.39(5)	90	6340(28)

- **Microscopia electrónica de barrido y espectrometría de dispersión de energía de rayos X.**

Se obtuvieron las imágenes de los cristales puros y mixtos, para conocer la morfología y las características de cada tipo de cristal y compararlos entre si.

Cristales puros

Los cristales puros son de forma piramidal y entre mayor tiempo de crecimiento se empiezan a formar bipirámides. El cristal del compuesto de coordinación de Cu (II) presenta una morfología menos defectuosa que el cristal de Co (II). El compuesto de coordinación de Co (II) tiene un mayor número de fracturas en su superficie. Como se muestra en la figura 40.

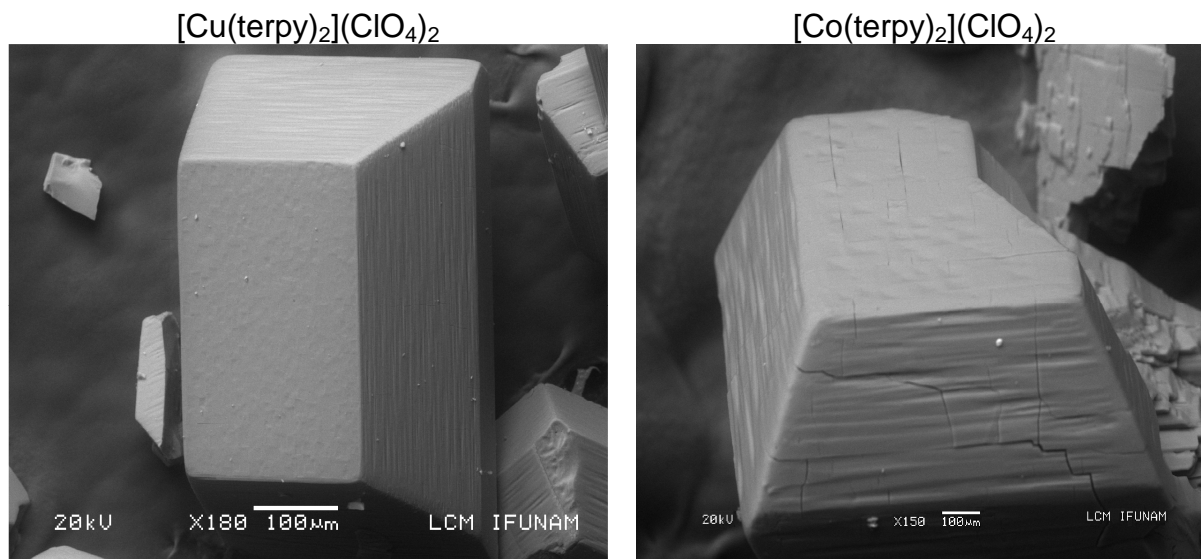
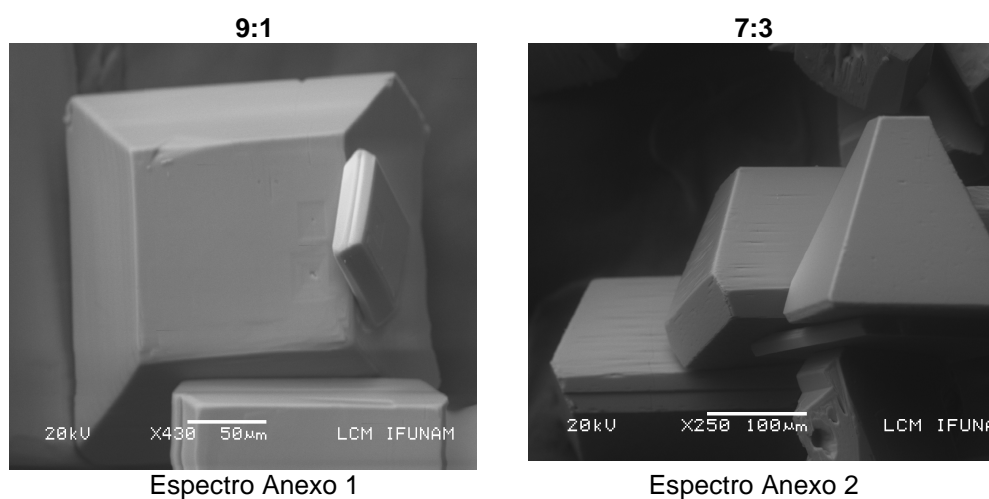


Fig. 40. Imágenes del microscopio electrónico de barrido de los compuestos de coordinación $[\text{Cu}(\text{terpy})_2](\text{ClO}_4)_2$ y $[\text{Co}(\text{terpy})_2](\text{ClO}_4)_2$

Cristales mixtos

Se obtuvieron imágenes de cada una de las proporciones de concentración de los compuestos de coordinación $[\text{Cu}(\text{terpy})_2](\text{ClO}_4)_2$: $[\text{Co}(\text{terpy})_2](\text{ClO}_4)_2$, partiendo del cristal que contiene mayor concentración del compuesto de coordinación de Cu (II), hasta el que tiene mayor concentración del compuesto de coordinación de Co (II). Como se muestra en la figura 41. Los espectros de EDS correspondientes se encuentran en el anexo C1.



Espectro Anexo 1

Espectro Anexo 2

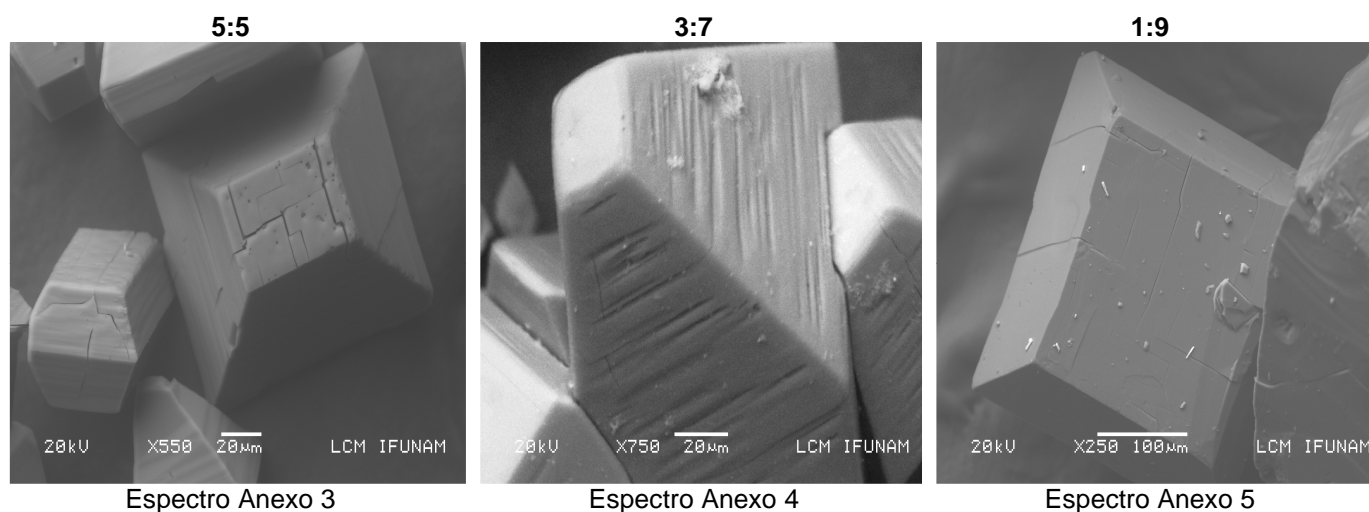


Fig. 41. Imágenes del microscopio electrónico de barrido de los cristales mixtos proporción $[\text{Cu}(\text{terpy})_2](\text{ClO}_4)_2 : [\text{Co}(\text{terpy})_2](\text{ClO}_4)_2$

También se obtuvo el resultado de las razones de concentración de cada uno de los cristales mixtos de diferentes proporciones.

Estas pruebas se realizaron con el fin de comprobar si la concentración colocada en las soluciones iniciales se mantiene en el cristal.

Tabla 6. Promedio de los porcentajes de concentración de cada metal (Cu y Co) en la superficie de los cristales compuestos.

Resultados de las razones de concentración		
Proporción	Cu	Co
<i>Cu</i>	1.00	0
9:1	0.91	0.11
7:3	0.69	0.33
5:5	0.50	0.52
3:7	0.26	0.74
1:9	0.11	0.90
<i>Co</i>	0	1.00

Posteriormente se realizó un experimento en el cual se dejaron crecer los cristales mixtos en una cámara de temperatura controlada a 18°C durante tres semanas, para conocer si existía alguna tendencia en el crecimiento de los cristales que dependiera de los cambios de temperatura durante el proceso de cristalización.

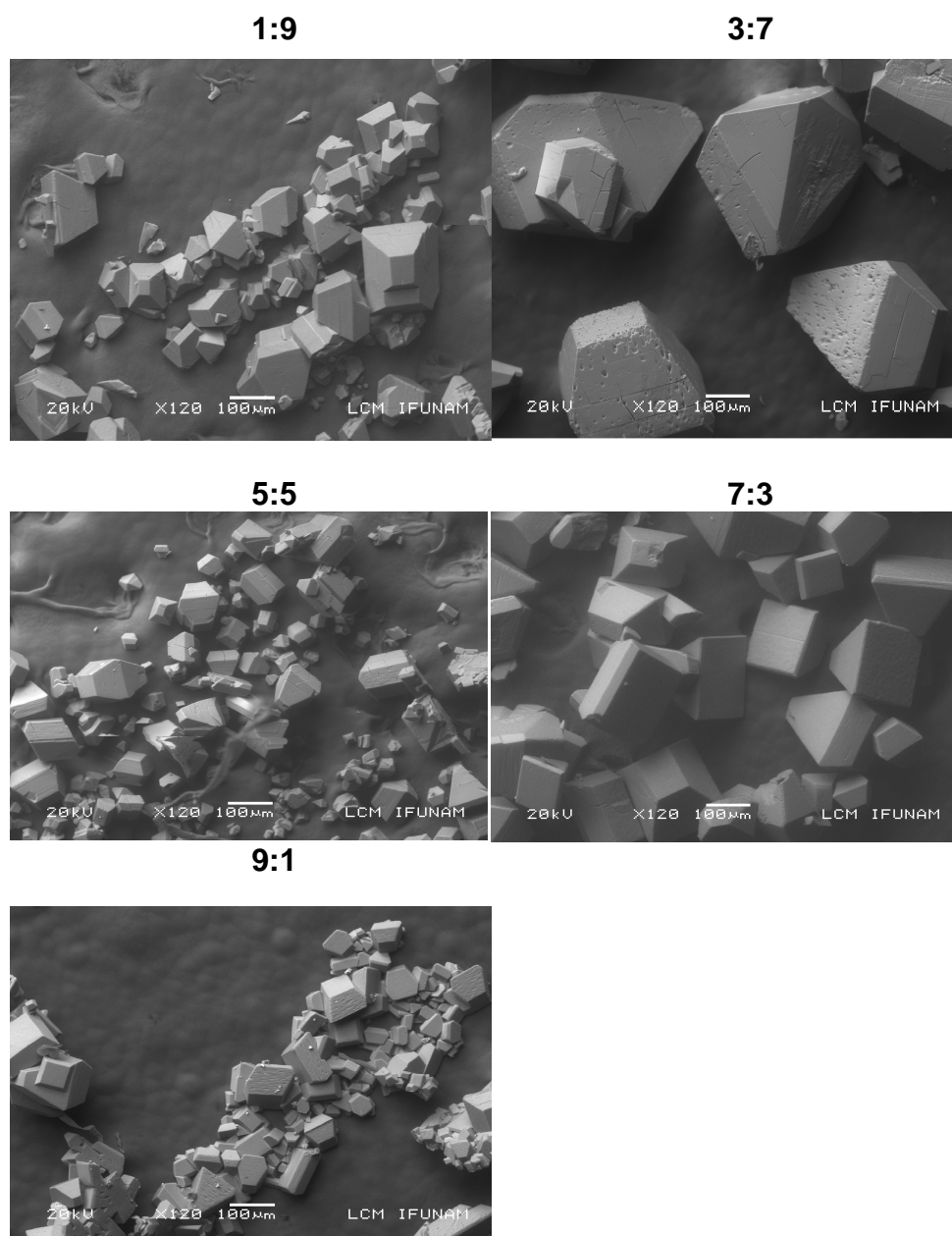


Fig. 42. Imágenes del microscopio electrónico de barrido de los cristales mixtos proporción $[\text{Cu}(\text{terpy})_2](\text{ClO}_4)_2 : [\text{Co}(\text{terpy})_2](\text{ClO}_4)_2$ a temperatura controlada (18°C)

Mapeo

A cada uno de los cristales mixtos estudiados por EDS se le realizó un mapeo de Cu (II) y Co(II), con la finalidad de saber si había zonas en la superficie del cristal donde predominara alguno de los metales de transición o si se encontraban distribuidos de forma aleatoria.

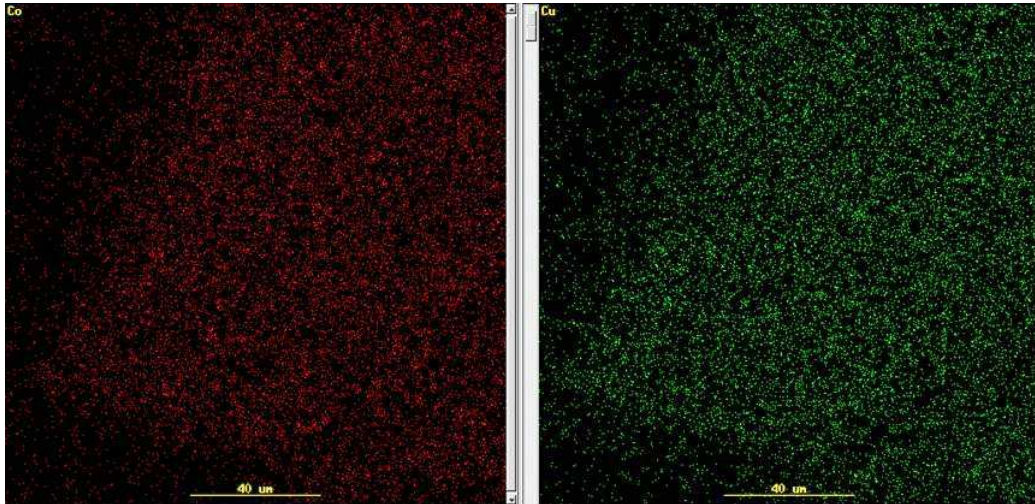
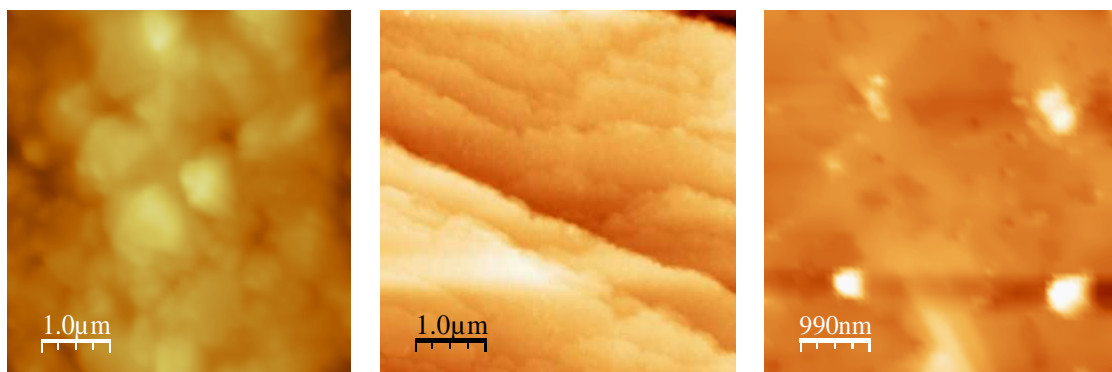


Fig. 43. Mapeos de la superficie de un cristal mixto con la proporción 7:3. La imagen con puntos rojos representa la distribución del Co en la superficie estudiada y la imagen con puntos verdes representa la del Cu.

- **Microscopia de fuerza atómica y microscopia de fuerza magnética.**

Se estudió la topografía de los cristales mixtos en un área aproximada de 5x5 micras, con una altura en el eje “z” de 1000 nanómetros.



1:9
Rugosidad = 154.6 nm.

3:7
Rugosidad = 122.8 nm.

5:5
Rugosidad = 89.3 nm.

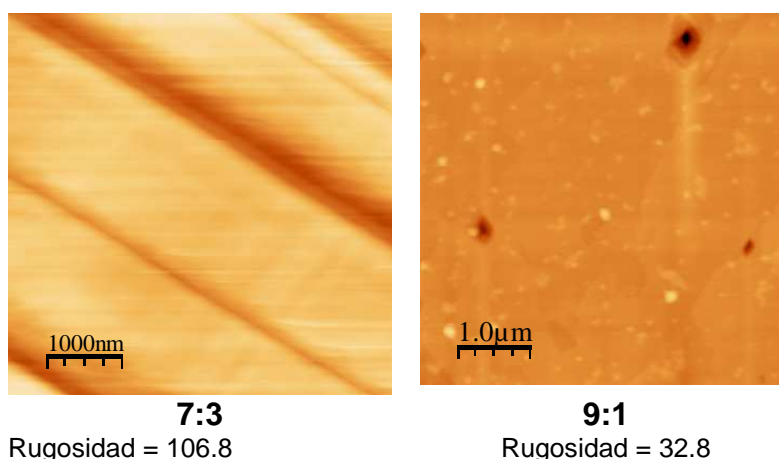


Fig. 43. Imágenes de microscopia de fuerza atómica de los cristales mixtos.

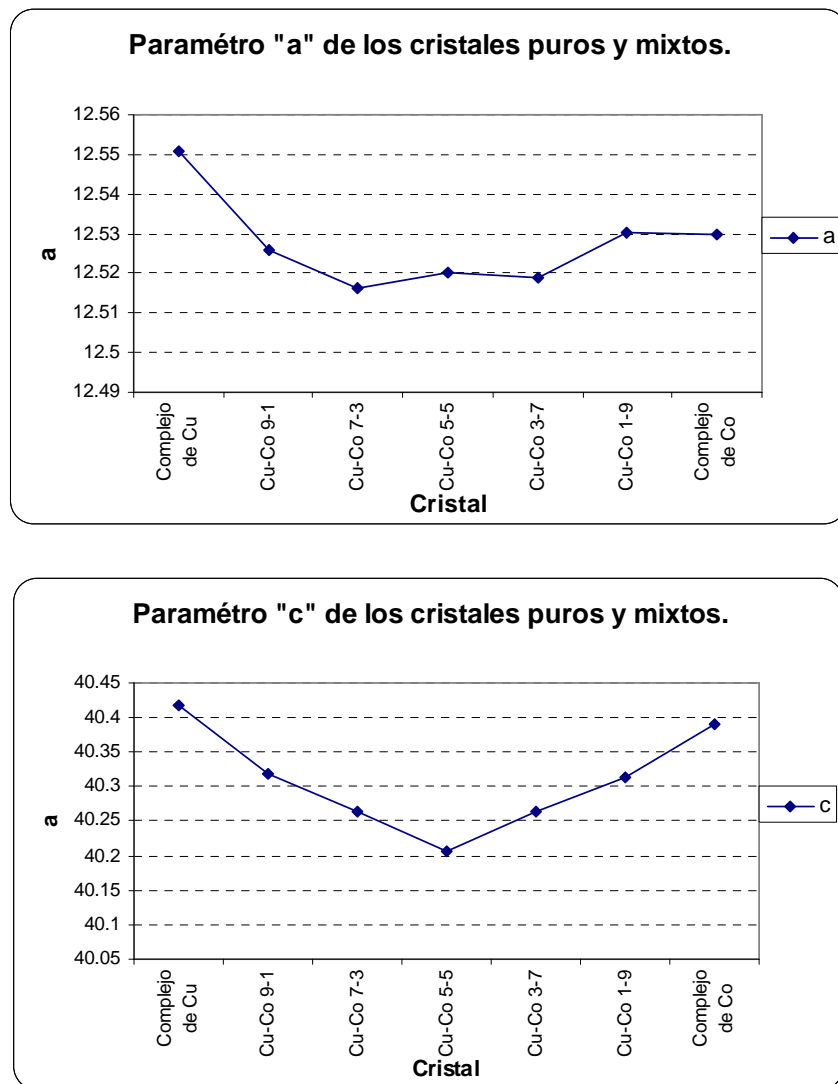
Se realizaron experimentos de microscopia de fuerza magnética en la superficie de cada uno de los cristales mixtos, con el objetivo ver si existen dominios magnéticos, sin embargo, la superficie es magnéticamente homogénea, por lo que no se observaron cambios de coloración.

3.2. Discusión de resultados

Como se esperaba, existe un cambio de coloración en los cristales en función de la concentración de cada compuesto de coordinación, aunque predomina el color rojo del $[\text{Co}(\text{terpy})_2](\text{ClO}_4)_2$ sobre el verde de $[\text{Cu}(\text{terpy})_2](\text{ClO}_4)_2$; la intensidad de este depende de la proporción en la que se encuentra el compuesto de coordinación de Co(II). Esta característica se observa también en los cristales mixtos que obtuvo John MacDonald en su trabajo publicado en el 2004. [4]

- **Difracción de Rayos X**

Por Difracción de Rayos X es muy difícil distinguir un metal del otro, porque el Z del Cu y del Co es muy cercano. Solo se obtuvieron los parámetros de celda de los cristales mixtos los cuales son muy similares a la de los cristales puros. En la siguiente gráfica se muestra la similitud entre las celdas unitarias de los cristales mixtos y puros, graficando a a , b , y c contra los tipos de cristales. Los parámetros no siguen tendencia de tamaño alguna en función de la proporción de cada compuesto de coordinación. La celda no sufre distorsiones significativas.



Gráfica 1. Parámetros de celda de los cristales puros y cristales mixtos.

Los cristales mixtos que obtuvo MacDonald presentan esta misma característica, la celda unitaria es muy similar a la de los cristales puros.

- **Microscopia electrónica de barrido y espectrometría por dispersión de energía de rayos X**

A partir de las imágenes del microscopio electrónico de barrido se realizaron las siguientes observaciones:

- ◆ La morfología de los cristales mixtos es la misma que la de los cristales puros (prisma).
- ◆ El cristal de $[\text{Cu}(\text{terpy})_2](\text{ClO}_4)_2$ presenta una morfología menos defectuosa que la del cristal $[\text{Co}(\text{terpy})_2](\text{ClO}_4)_2$.
- ◆ Los cristales con mayor proporción de Co(II) presentan más defectos y fracturas que los que contiene más Cu(II).

Se llevó a cabo el experimento del crecimiento de cristales controlando los cambios de temperatura durante el proceso cristalización, con el objetivo de observar alguna tendencia en el crecimiento de los cristales con diferente proporción de compuesto de coordinación. Sin embargo, no se observó tendencia alguna en el crecimiento de los mismos. Los cristales se dejaron crecer controlando el tiempo de crecimiento, la concentración y la temperatura (18° C) y cada cristal creció con diferente tamaño. La única observación importante es que los cristales con la relación 7:3 tuvieron un tamaño mayor y casi no presentan defectos. Los demás tienen tamaños muy variados, por lo que se podría decir que el tamaño no depende de la proporción de cada compuesto de coordinación presente.

Se realizó el análisis elemental de la superficie de todos los cristales mixtos y se comprobó que la concentración de los compuestos de coordinación; es la misma en la superficie del cristal, que la presente en las soluciones a partir de las cuales se prepararon.

El mapeo realizado en la superficie de cada uno de los cristales mixtos, indica que los metales se encuentran distribuidos de forma aleatoria y homogénea.

- **Microscopia de fuerza atómica y microscopia de fuerza magnética.**

Las imágenes de topografía de AFM confirman la tendencia observada por medio del microscopio electrónico de barrido en la que los cristales con mayor proporción de Co presentan una superficie mas accidentada.

La imagen con la proporción 1:9 $[\text{Cu}(\text{terpy})_2](\text{ClO}_4)_2$: $[\text{Co}(\text{terpy})_2](\text{ClO}_4)_2$ presenta una superficie completamente amorfa. La proporción 7:3 tiene todavía remanentes de la forma de crecimiento de la proporción 9:1 pero un poco más ordenada. La imagen de la mezcla 5:5 es desordenada, sin embargo la rugosidad es menor en comparación a las dos anteriores. La siguiente proporción 7:3 tiene un superficie ordenada en escalones, sin embargo la superficie es mas defectuosa, por lo que la rugosidad es de 106.8, este resultado hace que la tendencia, que se venía observando, de ser menos defectuosa la superficie al contener mayor proporción del compuesto de coordinación $[\text{Cu}(\text{terpy})_2](\text{ClO}_4)_2$, no se cumpla. Y la última, que es la proporción con mayor cantidad de cobre es ordenada y con una rugosidad mínima (32.8).

CONCLUSIONES

- a. La hipótesis de que dado que los complejos $[\text{Cu}(\text{terpy})_2](\text{ClO}_4)_2$ y $[\text{Co}(\text{terpy})_2](\text{ClO}_4)_2$ son isoestructurales y que por lo tanto se podrían formar con ellos cristales compuestos y mixtos es correcta.
- b. Se demostró que es posible obtener cristales mixtos y compuestos a partir de interacciones π - π , las cuales son interacciones consideradas como débiles. Todos los trabajos reportados utilizan interacciones fuertes como los enlaces de hidrógeno.
- c. El motivo utilizado (abrazo de terpiridina) tiene la capacidad de controlar el empaquetamiento cristalino de los cristales, sin la necesidad de contar con interacciones más fuertes que las π - π , a pesar de contener dos diferentes complejos metálicos.
- d. La banda magnética situada en la interfase entre los dos complejos metálicos probablemente se provocada por fracturas o defectos que se formaron al reanudarse la cristalización, después de la redisolución del cristal semilla dentro de la solución del otro complejo. Ya que este fenómeno solo se observó en zonas donde la distancia entre la zona del cristal semilla y la zona del cristal expuesto era de aproximadamente 100 nm, además de al estudiar las zonas

donde la topografía era uniforme no se observó ningún dominio magnético. Pero el mecanismo por el cual se forma es un estudio aparte a este trabajo.

Perspectivas

Hay muchas preguntas todavía por responder en este trabajo y experimentos por diseñar para obtener la respuesta de estas. Una de ellas es ¿que tan diferentes pueden ser los dos componentes moleculares para ser compatibles estructuralmente y formar cristales compuestos y mixtos? La respuesta a esta pregunta implica la resolución de varias preguntas derivadas como: ¿Si este fenómeno se debe completamente a que los compuestos con los que realiza la formación de los cristales mixtos y compuestos son isoestructurales?, o ¿hay otras razones? Para lo cual el siguiente paso es hacer un experimento con un compuesto orgánico que sea isoestructural al los complejos con los que se trabajo y tratar de sinterizar cristales mixtos y compuestos entre el nuevo compuesto y alguno de los complejos de Cu (II) ó Co (II).

Con respecto al crecimiento de los cristales existen también una gran variedad de preguntas tales como: ¿Cómo se podría prevenir la formación de regiones mixtas en la interfase de los cristales compuestos? O ¿Cómo prevenir la redisolución del cristal semilla al introducirlo a la solución del con un componente molecular diferente? Para tener diferentes propiedades de los cristales compuestos. ¿Es posible dirigir el crecimiento epitaxial en regiones específicas? con el objetivo de obtener crecimiento epitaxial del capas cristalinas sobre sustratos. ¿Cómo se podría promover el crecimiento de una sola región y no de otras?

ANEXO A1

Constantes de Celda de los Cristales Puros

	Cristal Cu	Cristal Co
Formula	$C_{30}H_{22}N_6O_8Cl_2Cu$	$C_{30}H_{22}N_6O_8Cl_2Co$
Grupo espacial	$I4_1/a$	$I4_1/a$
Bravais	Tetragonal	Tetragonal
a (Å)	12.55	12.53
c (Å)	40.42	40.39
V (Å³)	6367	6340
Tamaño de cristal (mm)	0.4 x 0.3 x 0.2	0.6 x 0.5 x 0.4
Morfología	Prisma	Prisma
Color	Verde	Rojo-café

ANEXO A2

Constantes de Celda de los Cristales Compuestos

	Cristal Cu en Co	Cristal Co en Cu
Formula	$C_{30}H_{22}N_6O_8Cl_2CuCo$	$C_{30}H_{22}N_6O_8Cl_2CuCo$
Grupo espacial	$I4_1/a$	$I4_1/a$
Bravais	Tetragonal	Tetragonal
a (Å) c (Å)	12.5237 40.2996	12.5219 40.2579
V (Å³)	6320.736	6312.333
Tamaño de cristal (mm)	0.25 x 0.20 x 0.20	0.25 x 0.22 x 0.18
Morfología	Prisma	Prisma
Color	Café-verde	Verde-café

ANEXO A3

Constantes de Celda de los Cristales Mixtos

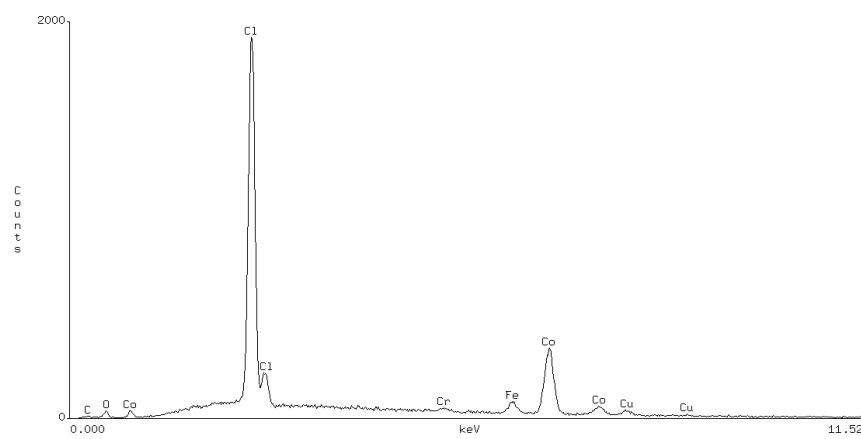
	Cristal (9:1)	Cristal (7:3)	Cristal (5:5)	Cristal (3:7)	Cristal (1:9)
Formula	C ₃₀ H ₂₂ N ₆ CuCo	C ₃₀ H ₂₂ N ₆ CuCo	C ₃₀ H ₂₂ N ₆ CuCo	C ₃₀ H ₂₂ N ₆ CuCo	C ₃₀ H ₂₂ N ₆ CuCo
Grupo espacial	I4 ₁ /a	I4 ₁ /a	I4 ₁ /a	I4 ₁ /a	I4 ₁ /a
Bravais	Tetragonal	Tetragonal	Tetragonal	Tetragonal	Tetragonal
a (Å) c (Å)	12.5258 40.3183	12.5163 40.2648	12.5204 40.2057	12.5190 40.2628	12.5304 40.3125
V (Å³)	6325.712	6307.831	6302.636	6310.218	6329.536
Tamaño de cristal (mm)	0.18 x 0.15 x 0.08	0.28 x 0.16 x 0.16	0.20 x 0.15 x 0.15	0.29 x 0.14 x 0.08	0.21 x 0.08 x 0.07
Morfología	Prisma	Prisma	Prisma	Prisma	Prisma
Color	Verde	Rojo-café	Rojo-café	Rojo-café	Rojo-café

ANEXO B1

Espectros de dispersión de energía de rayos X de los cristales compuestos.

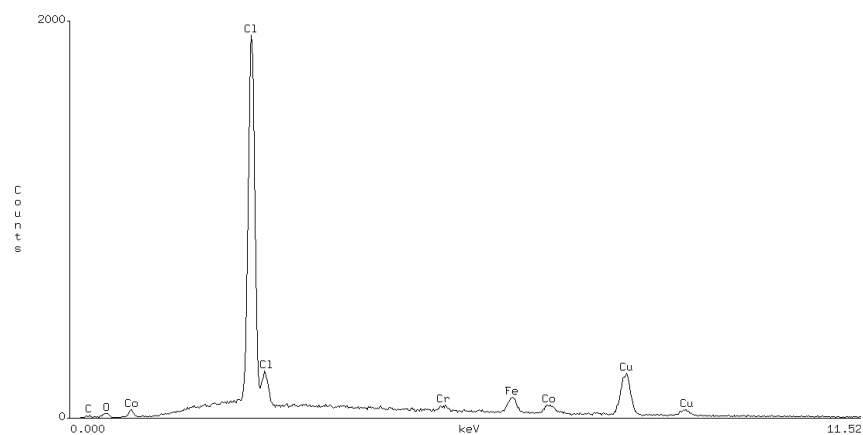
1a. Co en Cu

Zona A



Element	k-ratio (calc.)	ZAF	Atom %	Element Wt %
Co-K	0.9145	0.987	90.91	90.26
Cu-K	0.0875	1.112	9.09	9.74
Total			100.00	100.00

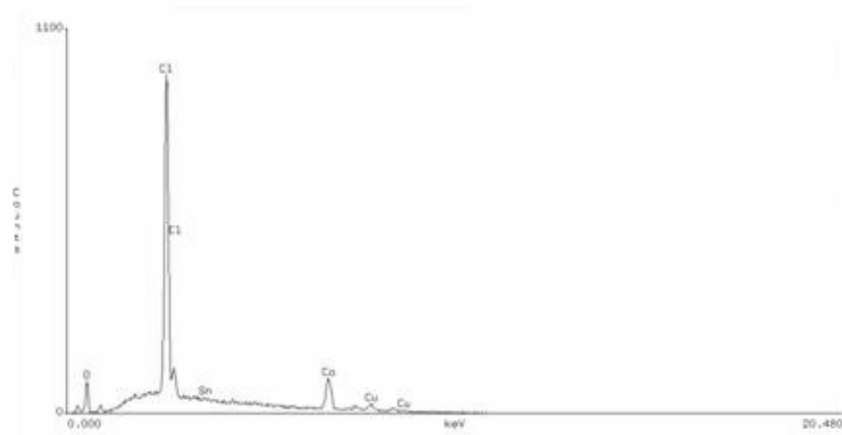
Zona B



Element	k-ratio (calc.)	ZAF	Atom %	Element Wt %	Wt % Err. (1-Sigma)
Co-K	0.1326	0.775	10.99	10.27	+/- 1.11
Cu-K	0.8863	1.012	89.01	89.73	+/- 2.61
Total			100.00	100.00	

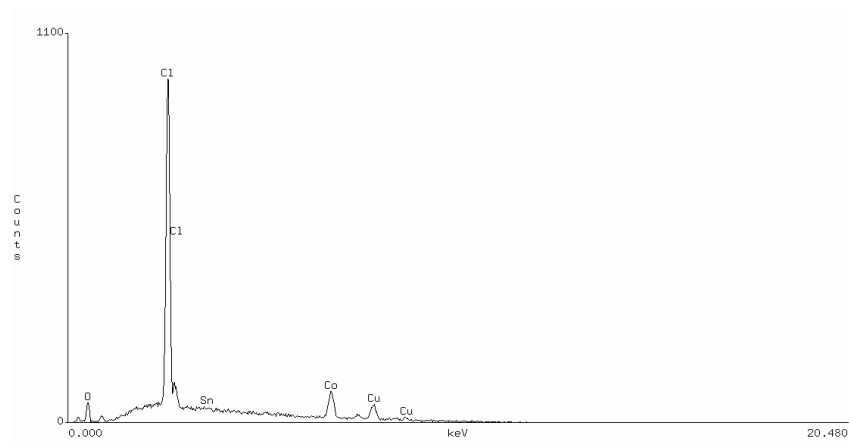
1b. Co en Cu

Zona A



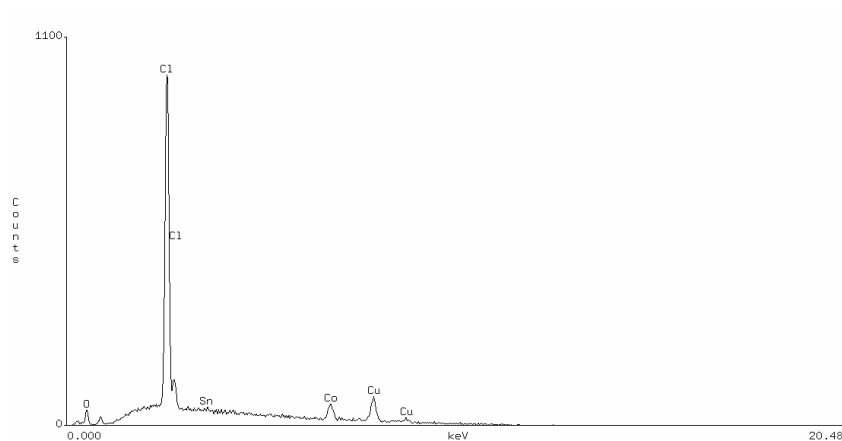
Element	k-ratio (calc.)	ZAF	Atom %	Element Wt %	Wt % Err. (1-Sigma)
Cu-K	0,2215	1,094	22,87	24,23	+/- 4,58
Co-K	0,7853	0,965	77,13	75,77	+/- 3,82
Total			100,00	100,00	

Zona B



Element	k-ratio (calc.)	ZAF	Atom %	Element Wt %	Wt % Err. (1-Sigma)
Cu-K	0.4422	1.065	45.22	47.09	+/- 4.25
Co-K	0.5746	0.921	54.78	52.91	+/- 2.96
Total			100.00	100.00	

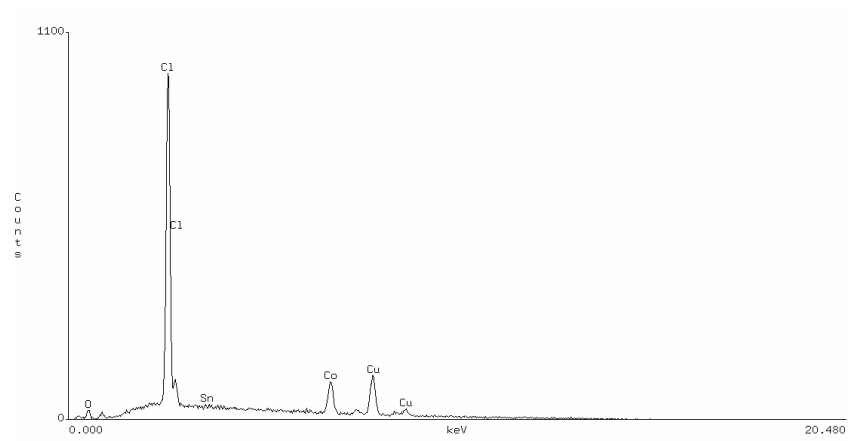
Zona C



Element	k-ratio (calc.)	ZAF	Atom %	Element Wt %	Wt % Err. (1-Sigma)
Cu-K	0.7002	1.033	70.84	72.37	+/- 5.36
Co-K	0.3250	0.850	29.16	27.63	+/- 3.03
Total			100.00	100.00	

ANEXO B2

Zona A



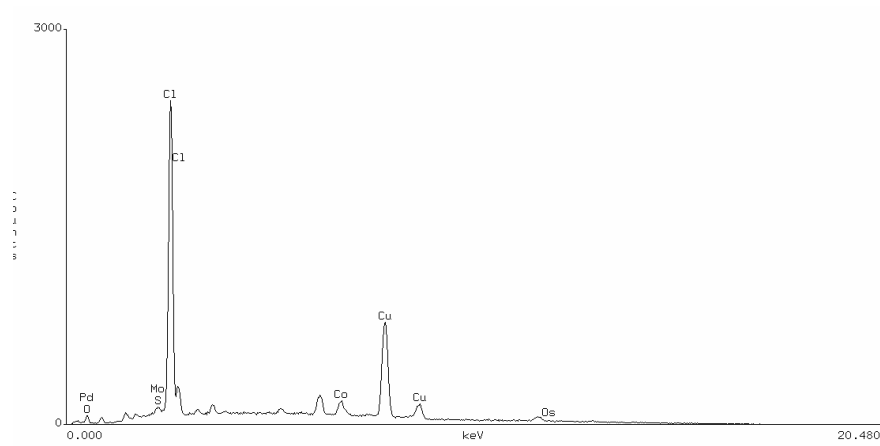
Element	k-ratio (calc.)	ZAF	Atom %	Element Wt %	Wt % Err. (1-Sigma)
Cu-K	0.6335	1.041	64.25	65.97	+/- 3.13
Co-K	0.3906	0.871	35.75	34.03	+/- 1.78
Total			100.00	100.00	

ANEXO C1

Espectros de dispersión de energía de rayos X de los cristales mixtos.

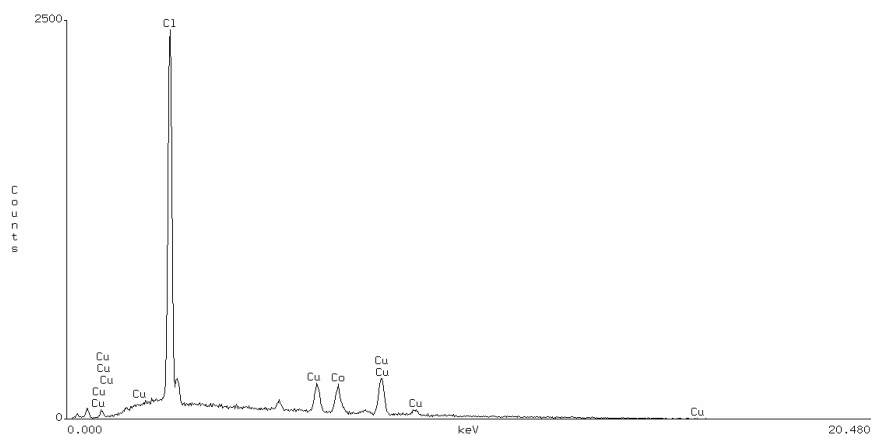
Cristales $[\text{Cu}(\text{terpy})_2](\text{ClO}_4)_2 : [\text{Co}(\text{terpy})_2](\text{ClO}_4)_2$

Proporción 9:1



Element	k-ratio (calc.)	ZAF	Atom %	Element Wt %	Wt % Err. (1-Sigma)
Co-K	0.1159	0.762	9.47	8.84	+/- 0.35
Cu-K	0.9026	1.010	90.53	91.16	+/- 0.94
Total			100.00	100.00	

Proporción 7:3



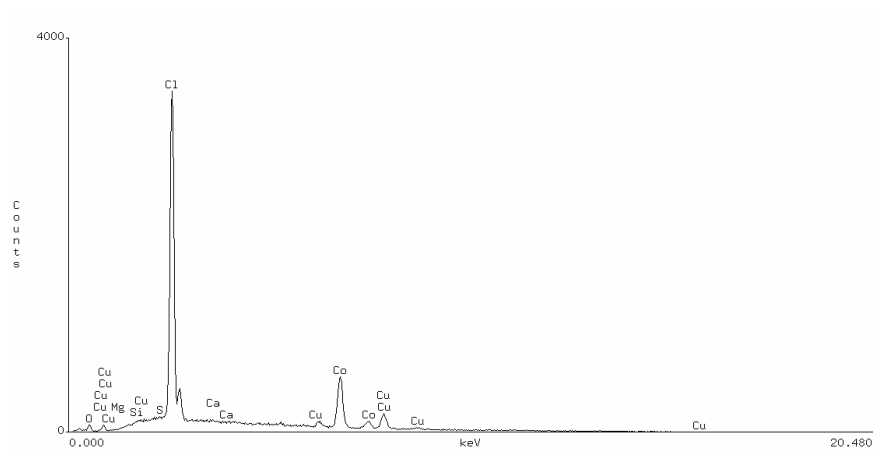
Element	k-ratio (calc.)	ZAF	Atom %	Element Wt %	Wt % Err. (1-Sigma)
Cu-K	0.6849	1.034	69.22	70.80	+/- 2.17
Co-K	0.3419	0.854	30.78	29.20	+/- 1.22
Total			100.00	100.00	

Proporción 5:5



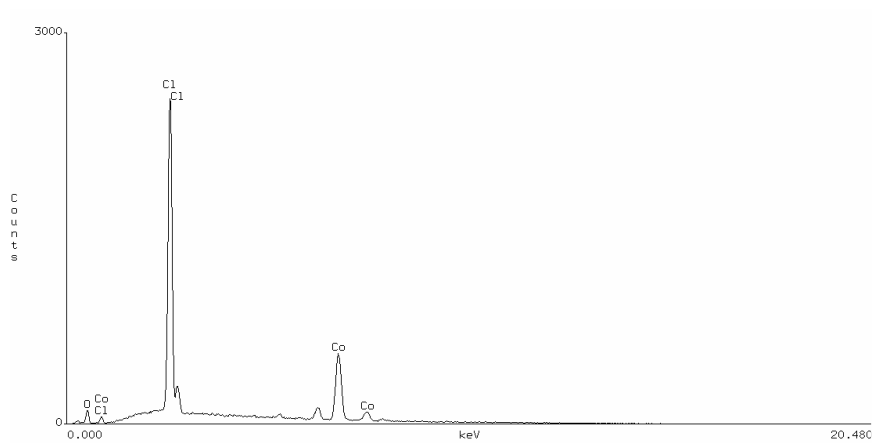
Element	k-ratio (calc.)	ZAF	Atom %	Element Wt %	Wt % Err. (1-Sigma)
Co-K	0.5219	0.907	49.24	47.36	+/- 2.33
Cu-K	0.4983	1.056	50.76	52.64	+/- 3.50
Total			100.00	100.00	

Proporción 3:7



Element	k-ratio (calc.)	ZAF	Atom %	Element Wt %	Wt % Err. (1-Sigma)
Co-K	0.7246	0.953	70.66	69.08	+/- 1.30
Cu-K	0.2850	1.085	29.34	30.92	+/- 1.62
Total			100.00	100.00	

Proporción 1:9



Element	k-ratio (calc.)	ZAF	Atom %	Element Wt %	Wt % Err. (1-Sigma)
Cu-K	0.1101	0.760	8.96	8.36	+/- 0.85
Co-K	0.9078	1.009	91.04	91.64	+/- 2.12
Total			100.00	100.00	

Bibliografía

- 1- Figgis, B. N.; Kucharski, E. S.; White, A. H. *Aust. J. Chem.*, **1983**, 36, 1537-1561.
- 2- Váldez-Martínez, J.; Toscano, R. A.; Salazar-Mendoza, D. *Acta Crys.* **2001**, E57, m331-m332.
- 3- Dance, I. *CrystEngComm*, **2003**, 5(37), 208–221.
- 4- MacDonald, J. C.; Dorrestein, P. C.; Pilley, M. M.; Foote, M. M.; Lundburg, J. L.; Henning, R. W.; Schultz, A. J.; Manson, J. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 11692-11702.
- 5- Desiraju, G. R. *Nature*, **2001**, 412, 397-400.
- 6- Maly, K. E.; Maris, T.; Gagnon, E.; Wuest, J. D. *Crystal Growth & Design*, **2006**, 6, 2, 461-466.
- 7- Reddy, L. S.; Babu, N. J.; Nangia, A. *Chem. Commun.*, **2006**, 1369–1371
- 8- Desiraju, G. R. *Current Science*, **2001**, 81, 8, 1038-1042.
- 9- Kobayashi, A. J.; Kobayashi A.; Tamura I.; Kawada N.; Miyamoto T. *Bulletin of the Chemical Society of Japan* Vol. 78 (2005) , No. 3 pp.445-450
- 10- Alcock, N. W.; Barker, P. R.; Haider, J. M.; Hannon, M. J. ; Painting, C. L.; Pikramenou, Z.; Plummer, E. A.; Rissanen K.; Saarenketo P. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2000, 1447–1461
- 11- Maynor, B. W.; Zhaokang Hu, I. L.; Rolland, J. P.; Pandya, A.; Qiang Fu; Jie Liu; Spontak, R. J.; Sheiko, S. S.; Samulski, R. J.; Samulski, E. T.; DeSimone, J. M. *Small*, **2007**, 3, No. 5, 845 – 849.

- Kosonen, H.; Ruokolainen, J.; Knaapila, M.; Torkkeli, M.; Jokela, K.; Serimaa, R.; ten Brinke, G.; Bras, W.; Monkman, A. P.; Ikkala, O. *Macromolecules*; 2000; 33(23); 8671-8675.
- 12- Walzer, K.; Maennig, B.; Pfeiffer, M.; Leo K. *Chem. Rev.*, **2007**, 107, 1233-1271.
- 13- Harriman, A.; Rostron, J. P.; Cesario, M.; Ulrich, G.; Ziesel, R., *J. Phys. Chem. A*, **2006**, 110, 7994-8002.
- 14- Noveron, J. C.; Soo Lah, M.; Del Sesto, R. E.; Arif, A. M.; Miller, J. S.; Stang, P. J. *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, 124, 6613-6625.
- 15- Ferlay, S.; Hosseini, M. W. *Chem. Commun.*, **2004**, 788 – 789.
- 16- Dechambenoit, P.; Ferlay, S.; Hosseini, M. W. *Crystal Growth & Design*, **2005**, Vol. 5, No. 6, 2310-2312.
- 17- Bre`s, E. F.; Ferlay, S.; Dechambenoit, P.; Leroux, H.; Hosseini, M. W.; Reyntjens, S. *J. Mater. Chem.*, **2007**, 17, 1559–1562.
- 18- Libro (libreta)
- 19- Hosseini, M. W. *Acc. Chem. Res.*, **2005**, 38, 313-323.
- 20- Schmidt, G. M. *Pure Appl. Chem.*, **1971**, 27, 647.
- 21- Desiraju, G. R. “*Crystal Engineering: The Design of Organic Solids*”, Elsevier Science Publishers B.V. Amsterdam, **1989**.
- 22- Maddox, J. *Nature*, 335 (**1998**) 201.
- 23- Dunitz, J. D. *Pure Appl. Chem.*, **1991**, 63, 177.
- 24- Lehn, J. M. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1990**, 29,1304.
- 25- J. W. Steed, J. L. Atwood, “*Supramolecular Chemistry*”, John Wiley & Sons, Ltd., **2005**.

- 26- Ribas, J. G. *“Química de coordinación”*, Ediciones de la Universitat de Barcelona, Ediciones Omega, Barcelona España, 2000.
- 27- Huheey, J. E.; Keiter, E. A.; Keiter, R. L. *“Química Inorgánica”. Principios de estructura y reactividad*. Cuarta edición. Oxford University Press, Alfaomega, México **1997**.
- 28- Douglas, B.; McDaniel, D.H.; Alexander, J.J. *“Concepts and Models of Inorganic Chemistry”*. Second Edition. John Wiley & Sons, Inc. United States. 1983.
- 29- Hunter, C. A.; Saunders, J. K. M. *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, 110, 6561.
- 30- Janiak, C. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2000**, 3885–3896.
- 31- Urbina, J. F. *“Design, syntheses, and crystal engineering of versatile supramolecular reagents”*, Kansas State University, **2000**.
- 32- Whitesides, G. M.; Boncheva, M. *PNAS*, **2002**, 99, 8, 4769–4774.
- 33- Hosseini, M. W. *Coordination Chemistry Reviews*, **2003**, 240, 157-166.
- 34- Scudder, M. L.; Goodwin, H. A.; Dance, I. G. *New J. Chem.*, **1999**, 23, 695-705.
- 35- McMurtrie, J.; Dance, I. *CrystEngComm*, **2005**, 7(35), 216–229.
- 36- Lenh, J. M. *“Supramolecular Chemistry. Concepts and Perspectives”*, Weinheim VCH, **1995**.
- 37- Bolink, H. J.; Cappelli, L.; Coronado, E.; Gaviña, P. *Inorg. Chem.* **2005**, 44, 5966-5968.
- 38- M. Grätzel, *Inorg. Chem.*, **2005**, 44, 6841.

- 39- Goral, V. ; Nelen, M. I.; Eliseev, A. V.; Lehn, J. M. *PNAS*, **2001**, 98, 4, 1347–1352.
- 40- Sanders, J. K. M. *Pure Appl. Chem.*, **2000**, 72, 2265
- 41- Mann, S. *Nature*, **1993**, 365, 499.
- 42- Constable, E. C. *Chem. Soc. Rev.*, **2007**, 36, 246–253.
- 43- Juris, A.; Balzani, V.; Barigelletti, F.; Campagna, S.; Belser P.; Zelewsky, A. V. *Coord. Chem. Rev.*, **1988**, 84, 85.
- 44- González, G. M.; Noguez, E. A. *Principios de Microscopia Electrónica de Barrido y Microanálisis por Rayos X Característicos*. Facultad de Química, UNAM. México, **2006**.
- 45- Suter, A. *Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*. 2004, 45, 239-274.