



PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS
QUÍMICAS

“DISEÑO Y SÍNTESIS SUPRAMOLECULAR DE
COMPUESTOS DE Cu(II) CON AMINAS
TRIDENTADAS”

TESIS
PARA OBTENER EL GRADO DE
DOCTOR EN CIENCIAS

PRESENTA

M. en C. Sergio Martínez Vargas



Tutor: Dr. Jesús Valdés Martínez 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.

A mi adorada hija, Elena.

*Has llegado a este momento de tu vida simplemente
porque había algo que te decía: “Te mereces ser feliz”.*

*Has nacido para aportar algo, para aportar algún valor a este mundo.
Simplemente para ser algo, más grande y mejor de lo que eras ayer.*

*Todas las cosas por las que has pasado, todos los momentos de tu vida,
han sido para prepararte para este momento.*

Imagina lo que puedes hacer a partir de ahora con todo lo que sabes.

Ahora entiendes que eres el creador de tu destino.

¿Cuántas más cosas tienes que hacer? ¿Cuántas más has de ser?

¿A cuántas más personas bendecirás por el mero hecho de existir?

¿Qué vas hacer con el momento? ¿Cómo vas a atrapar el momento?

*Nadie puede bailar tu baile, nadie puede cantar tu canción,
nadie más puede escribir tu historia.*

¡Lo que eres y lo que haces empieza ahora!

Lisa Nichols

Índice general

Agradecimientos	IX
Resumen	XI
Abstract	XV
Lista de Abreviaturas	XVII
Antecedentes	1
A. De la química molecular a la supramolecular	2
B. El auto-ensamble molecular dirigido	5
C. La Ingeniería de Cristales	8
D. Reconocimiento molecular e interacciones reversibles	10
1. Puentes de hidrógeno	11
2. Fuerzas van der Waals	16
3. Interacciones $\pi \cdots \pi$	19
E. Estrategias empleadas en Ingeniería de Cristales	23
1. Sintones supramoleculares	23
2. Tectones moleculares	26
3. Arquitecturas de dimensión cero	29
4. Arquitecturas uni-dimensionales	30
5. Arquitecturas bi-dimensionales	31
6. Arquitecturas tri-dimensionales	33

7.	Polímeros de coordinación	36
F.	Métodos de Síntesis	39
1.	Crecimiento de Cristales	39
2.	Técnicas de Crecimiento de Cristales	40
Justificación del Proyecto		53
A.	Introducción	53
B.	Objetivos	59
C.	Estrategia	60
1.	Control de la geometría en tectones de Cu(II)	71
1.1.	Introducción	71
1.2.	Sección Experimental	73
1.2.1.	Procedimiento Experimental	73
1.3.	Resultados	73
1.4.	Discusión	77
1.5.	Conclusiones	78
2.	Polímeros de coordinación a partir de tectones de Cu(II) con dietilen-	
	triamina y ácidos carboxílicos	81
2.1.	Introducción	81
2.2.	Sección Experimental	82
2.2.1.	Procedimiento Experimental	82
2.2.2.	Análisis Cristalográfico	84
2.3.	Resultados	85
2.3.1.	Descripción molecular de los compuestos <i>1-4</i>	85
2.3.2.	Descripción supramolecular de los compuestos <i>1-4</i>	91
2.4.	Discusión	98
2.5.	Conclusiones	99

3. Compuestos de coordinación a partir de tectones de Cu(II) con penta-	
metildietilentriamina y ácidos carboxílicos	103
3.1. Introducción	103
3.2. Sección Experimental	104
3.2.1. Procedimiento Experimental	104
3.3. Resultados	106
3.3.1. Análisis Cristalográfico	106
3.3.2. Descripción molecular de los compuestos <i>5</i> , <i>6</i> y <i>7</i>	106
3.3.3. Descripción supramolecular del compuesto <i>7</i>	110
3.4. Discusión	112
3.5. Conclusiones	113
4. Cadenas uni-dimensionales vía puentes de hidrógeno de tectones de Cu(II)	
con terpiridina y ácidos carboxílicos	117
4.1. Introducción	117
4.2. Sección Experimental	119
4.2.1. Procedimiento Experimental	119
4.2.2. Análisis Cristalográfico	122
4.3. Resultados	122
4.3.1. Descripción molecular de los compuestos <i>8-13</i>	122
4.3.2. Descripción supramolecular de los compuestos <i>8-13</i>	132
4.4. Discusión	141
4.5. Conclusiones	143
5. Arquitecturas supramoleculares de tectones de Cu(II) con terpiridina y	
piridil-carboxilatos	149
5.1. Introducción	149
5.2. Sección Experimental	151
5.2.1. Procedimiento Experimental	151
5.2.2. Análisis Cristalográfico	154

5.3. Resultados	154
5.3.1. Descripción molecular de los compuestos <i>14-20</i>	154
5.3.2. Descripción supramolecular de los compuestos <i>14-20</i>	163
5.4. Discusión	173
5.5. Conclusiones	175
6. Compuestos di- y tetra-nucleares centrosimétricos de tectones de Cu(II) con terpiridina y ácidos carboxílicos	179
6.1. Introducción	179
6.2. Sección Experimental	180
6.2.1. Procedimiento Experimental	180
6.2.2. Análisis Cristalográfico	182
6.3. Resultados	182
6.3.1. Descripción molecular de los compuestos <i>21, 22 y 23</i>	182
6.3.2. Descripción supramolecular de los compuestos <i>21, 22 y 23</i>	186
6.4. Discusión	188
6.5. Conclusiones	189
Conclusiones Generales	193
Apéndice	195
Datos cristalográficos	195
Artículos publicados	205

Agradecimientos

Agradezco al CONACYT por haberme otorgado una beca de doctorado para la realización de este trabajo.

Al posgrado de Ciencias Químicas por el apoyo económico para presentar este trabajo en el Congreso ACA (American Crystallographic Association) en Honolulu, Hawaii, Estados Unidos de Norteamérica, en julio del 2006.

Al Instituto de Química por permitirme realizar este trabajo en sus instalaciones.

Al Dr. Jesús Valdés Martínez por su excelente asesoría en la realización de este trabajo de tesis.

A la Dra. Itzia Irene Padilla Martínez por sus sustanciales recomendaciones y por una excepcional revisión de este trabajo.

Al Dr. Rafael Moreno Esparza por su incondicional apoyo durante la elaboración de este proyecto de tesis.

Al Dr. Cecilio Álvarez Toledano por la rigurosa y exhaustiva revisión de este trabajo.

Al Dr. Anatoly Yatsimirsky por la adecuada revisión de este trabajo.

Al Dr. Herbert Höpfl Bachner por tan eficaz revisión de este trabajo.

Al Dr. Mikhail Tlenkopatchev Moukhamed por la revisión de este trabajo.

A los cristalógrafos del Instituto de Química:

M. en C. Simón Hernández Ortega y Dr. Rubén A. Toscano

A las técnicas por los análisis de infrarrojo:

Q. Rocio Patiño Maya y Q. Erendira García Rois

Resumen

La introducción de metales de transición en una estructura supramolecular provee el acceso a propiedades y geometrías que no son fácilmente accesibles por medio de la ingeniería de cristales en sólidos moleculares orgánicos; por ejemplo, es posible obtener geometrías cuadrado planas y propiedades magnéticas, electrónicas y catalíticas a través de la presencia de iones metálicos de transición.

Una buena síntesis supramolecular requiere control a nivel molecular y supramolecular; usualmente el control a nivel molecular se logra fácilmente. Este no sucede en el caso del Cu(II), el cuál, presenta para un sólo estado de oxidación una diversidad estereoquímica mayor que cualquier otro elemento. Por otra parte, debido a su posible uso en materiales supramoleculares magnéticos, es necesario encontrar un sistema donde sea posible tener control de la geometría para este ión. Recientemente se ha demostrado que es posible obtener cadenas uni-dimensionales (1D) de Cu(II) unidas por puentes de hidrógeno, utilizando complejos con ácidos carboxílicos e isonicotiamida, haciendo evidente que si bien se había logrado controlar la estructura supramolecular, no había ningún control sobre la estructura molecular del centro Cu(II).

Una aproximación exitosa para controlar la geometría de iones metálicos ha sido el uso de ligantes bloqueadores que dejan sitios específicos de coordinación disponibles para subsecuentes ligantes entrantes.

Con la intención de resolver el problema de la falta de control sobre la geometría alrededor del ion metálico en complejos de Cu(II), se decidió buscar sistemas en los que se pudiera controlar su estructura molecular, para posteriormente utilizarlos como tectones en la síntesis de estructuras cristalinas supramoleculares. Para ello, se sintetizaron y estudiaron

complejos de Cu(II) con un ligante quelato tridentado (N,N,N) plano, cuasi-plano, rígido o semi-rígido y un ligante conector.

Este trabajo de tesis trata del estudio y el diseño de estructuras supramoleculares diversas y originales, a partir de la síntesis de compuestos de coordinación de Cu(II) geoméricamente controlados, generados por sistemas de tipo $[\text{Cu}(\text{N},\text{N},\text{N})]^{2+}$ y distintos ácidos mono- o di-carboxílicos aromáticos. En los cuales, (N,N,N) representa a las aminas tridentadas dietilentriamina (dien), 1,1,4,7,7-pentametildietilentriamina (pmedien), 2,2':6',2''-terpiridina (terpi) y 4'-fenil-2,2':6',2''-terpiridina (fenil-terpi). Éstos compuestos actúan como bloques constructores, capaces de formar diversos arreglos supramolecularmente a través de puentes de hidrógeno y apilamiento π - π de anillos aromáticos, utilizando la estrategia de auto-ensamble.

Los resultados de este trabajo de investigación, que consiste básicamente en un estudio exploratorio y sistemático tanto en la química de coordinación como en la química supramolecular del cobre(II), se reportan en seis capítulos, los cuales consisten cada uno en lo siguiente:

Capítulo 1: Control de la geometría en tectones de Cu(II).

Presenta un análisis estructural sobre la geometría alrededor del centro Cu(II) de compuestos cristalinos reportados en la base de datos estructural de Cambridge, CSD por sus siglas en inglés. Cuyo estudio reveló que los complejos de Cu(II) pentacoordinados con un ligante tridentado plano (X,Y,Z), donde X, Y y Z representan a los átomos donadores unidos entre sí a través de etilos, y dos ligantes monodentados cualesquiera, presentan casi siempre una geometría de pirámide de base cuadrada regular. Estos compuestos, de geometría molecular controlada, potencialmente pueden actuar como bloques constructores en la formación de arreglos supramoleculares.

Capítulo 2: Polímeros de coordinación a partir de tectones de Cu(II) con dietilentriamina y ácidos carboxílicos.

Presenta la síntesis de compuestos de Cu(II) utilizando el ligante quelato tridentado (N,N,N) dien y ligantes orgánicos como ácidos mono- y di-carboxílicos aromáticos, donde éstos últimos actúan como ligantes conectores. Encontrándose que todas las estructuras

analizadas junto con las estructuras similares encontradas en la CSD, excepto una, poseen una geometría de pirámide de base cuadrada regular. Desde el punto de vista supramolecular, todas las estructuras, excepto una, generan polímeros 1D de coordinación.

Capítulo 3: Compuestos de coordinación a partir tectones de Cu(II) con pentametildietilentríammina y ácidos carboxílicos.

Presenta la síntesis de compuestos de Cu(II) utilizando ahora pmedien como ligante quelato tridentado y ácidos mono-carboxílicos aromáticos como ligantes conectores. El estudio de estos compuestos junto con los encontrados en la CSD reveló que a nivel molecular todos generan un cien por ciento del control geométrico, ya que todas las estructuras presentan una geometría de pirámide de base cuadrada regular, ligeramente distorsionada. El ligante pmedien una vez coordinado presenta un impedimento estérico importante, el cual impide la formación de estructuras supramoleculares, como las obtenidas cuando se utiliza la dien. Sin embargo, esto favorece la formación de un enlace intramolecular entre la molécula de agua coordinada en posición apical y el oxígeno libre del ligante carboxilato en posición basal.

Capítulo 4: Cadenas uni-dimensionales vía puentes de hidrógeno de tectones de Cu(II) con terpiridina y ácidos carboxílicos.

Presenta la construcción de cadenas 1D de compuestos de Cu(II) con un ligante terpi o fenil-terpi, un ligante carboxilato y un ligante acuo, a través de puentes de hidrógeno, vía interacciones entre el ligante carboxilato y la molécula de agua coordinada. El contenido de este capítulo fue reportado en el artículo titulado “Controlling the geometry of Cu(II) tectons to build one-dimensional hydrogen bonded chains”. [1] El análisis y estudio estereoquímico del centro Cu(II) en todos los compuestos junto con los encontrados en la CSD, permitió afirmar nuevamente, que la geometría preferente de estos compuestos es la pirámide de base cuadrada ligeramente distorsionada. Supramolecularmente, estos compuestos generan cadenas 1D vía puentes de hidrógeno. Quedando demostrado que los puentes de

[1] Sergio Martínez-Vargas, Simón Hernández-Ortega, Rubén A. Toscano, Domingo Salazar-Mendoza, Jesús Valdés-Martínez, *CrystEngComm*, **2008**, *10*, 86.

hidrógeno entre los ligantes acuo y carboxilato pueden ser usados exitosamente para ensamblar estos compuestos y formar arreglos supramoleculares que presentan una clase nueva de materiales modulares para éste componente estructural. Inclusive, el arreglo cristalino de este tipo de compuestos de Cu(II) geoméricamente controlados pueden servir de plataforma en el diseño supramolecular para posteriormente afinar sus propiedades fisicoquímicas.

Capítulo 5: Arquitecturas supramoleculares de tectones de Cu(II) con terpiridina y nicotinato e isonicotinato.

Presenta la síntesis de compuestos cuyas estructuras moleculares forman dímeros dinucleares de tipo $[\text{Cu}_2(\text{terpi})_2(\text{PC})(\text{H}_2\text{O})_2]^{3+}$, a partir de quelatos de Cu(II) con los ligantes tridentados terpi o fenil-terpi, conectados por ligantes piridil-carboxilato, PC, nicotinato o iso-nicotinato. El estudio estereoquímico de estos compuestos pentacoordinados revela que su geometría predominante es la pirámide de base cuadrada regular. Estos compuestos geoméricamente controlados, presentan diversos arreglos arquitectónicos supramoleculares, desde canales (formados por puentes de hidrógeno a través de aniones), polímeros de coordinación 1D, hasta cadenas 1D (enlazadas a través de puentes de hidrógeno y apilamiento $\pi \cdots \pi$).

Capítulo 6: Compuestos di- y tetra-nucleares centrosimétricos de tectones de Cu(II) con terpiridina y ácidos carboxílicos.

Presenta la síntesis de tres compuestos que poseen estructuras novedosas en forma de dímeros centrosimétricos de cobre(II) utilizando terpi como ligante bloqueador y ácidos carboxílicos aromáticos como ligantes conectores. Sus estructuras se analizan y se comparan junto con la del único compuesto similar reportado en la CSD. La formación de estos compuestos centrosimétricos, son poco comunes (por lo menos para el caso en que son usadas aminas tridentadas, como terpi), por lo que podríamos considerarlos como una más de las curiosidades que presenta la química de coordinación del Cu(II).

Abstract

The introduction of transition metals in a supramolecular structure provides access to properties and geometries difficult to achieve in the crystal engineering of organic compounds; for example, it is possible to obtain square planar geometries and magnetic, electronic, and catalytic properties using transition metal ions.

A good supramolecular synthesis requires control at a molecular and supramolecular level; usually molecular control is easy to achieve. This is not the case with Cu(II) which has in one oxidation state a greater stereochemical diversity than any other metal. On the other side, due to its possible use as supramolecular magnetic materials, it is necessary to find systems where a geometric control is possible. Recently it was shown that it is possible to obtain Cu(II) one-dimensional hydrogen bonded chains, with complexes having carboxylic acids and isonicotinamide, with supramolecular control but no geometric control at a molecular level.

The use of blocking ligands, which leave free sites for entering ligands has been a successful approximation to control the geometry of metallic ions.

To solve the problem of the lack of control on the geometry around the metal ion in Cu(II) complexes, we decided to search for systems where molecular control was possible, to use them later as tectones in the synthesis of supramolecular crystal structures. To do so, Cu(II) complexes with tridentate (N,N,N) chelates and a connector ligand were synthesized and studied.

This thesis reports the design and study of several new supramolecular structures, obtained from geometrically controlled $[\text{Cu}(\text{N},\text{N},\text{N})]^{2+}$ tectones and several aromatic mono- and dicarboxylic acids. (N,N,N) represents tridentate amines: diethylenetriamine 1,1,4,7,7-

pentamethylenediethylenetriamine, 2,2':6',2''-terpyridine and 4'-phenyl-2,2':6',2''-terpyridine. These compounds act as self-assembly building blocks, forming several supramolecular arrangements through hydrogen bonds and π - π stacking interactions

Lista de Abreviaturas

1D	uni-dimencional
2D	bi-dimencional
3D	tri-dimencional
AI	ácido isonicotínico
AI ⁻	isonicotinato
AN	ácido nicotínico
AN ⁻	nicotinato
BPT	bipirámide trigonal
CSD	Base de Datos Estructural de Cambridge (por sus siglas en inglés)
dien	dietilentriamina
fenil-terpi	4'-fenil-2,2':6',2''-terpiridina
NC	número de coordinación
PBC	pirámide de base cuadrada
pmedien	1,1,4,7,7-pentametildietilentriamina
terpi	2,2':6',2''-terpiridina

Índice de figuras

1.	Auto-organización en la escala del universo y de la materia molecular	2
2.	De la química molecular a la supramolecular	3
3.	Comparación entre la síntesis molecular y supramolecular	4
4.	Representación esquemática del reconocimiento molecular	6
5.	Principales características del auto-ensamble	7
6.	Representación de las principales interacciones intermoleculares	10
7.	Escala de energía para las principales interacciones intermoleculares	11
8.	Cargas parciales en el puente de hidrógeno	11
9.	Los puentes de hidrógeno tienen una dependencia angular, θ y ϕ	12
10.	Curva de potencial de energía para un típico puente de hidrógeno.	13
11.	Curvas de potencial de energía	14
12.	Ejemplos de notación gráfica en patrones de puentes de hidrógeno.	17
13.	Arreglo paralelo de dos dipolos, separados por la distancia r	17
14.	Interacción dipolo-dipolo inducido	18
15.	Interacción dipolo inducido-dipolo inducido	19
16.	Modelo representativo de dos sistemas π interactuando cara a cara	20
17.	Cargas puntuales del sistema π	20
18.	Interacción entre dos átomos π como una función de sus orientaciones	21
19.	Orientaciones posibles para las interacciones $\pi \cdots \pi$	22
20.	Geometría de la interacción $\pi \cdots \pi$ cara a cara de tetrametil- <i>p</i> -benzoquinona	22
21.	Diseño de materiales cristalinos funcionales	23
22.	El dímero del ácido carboxílico	24

23.	Síntones supramoleculares Cl \cdots Cl y N \cdots Br	24
24.	Los síntones supramoleculares mas representativos	25
25.	Los síntones ácido carboxílico \cdots piridina y carboxiamida \cdots piridina	26
26.	Arquitecturas supramoleculares y sus dimensiones	28
27.	La Síntesis Molecular y la Síntesis Supramolecular	29
28.	Ejemplos de estructuras de dimensión cero	29
29.	Una cadena lineal infinita de moléculas de ácido tereftálico	30
30.	Una cadena infinita tipo zig-zag de ácido isoftálico	30
31.	Cadena lineal infinita formada por Ag(I) y 4,4'-bipiridina	31
32.	Cadena infinita 1D formada por Ag(I) y 3-aldoximapiridina	31
33.	Cadena infinita 2D tipo panal formada por ácido trimésico	32
34.	Una red cuadrada 2D formada por Ni(II) y 4,4'-bipiridina	32
35.	Una lámina 2D formada de Ni(II) y 4-oximapiridina	33
36.	Sección de una red cuadrada generada por Pt(II) e isonicotinato	34
37.	Una arquitectura 3D de iones metálicos y ligantes orgánicos	34
38.	Una red 3D de oxalato de Cu(II) y ácido 1,3,5,7-adamantano tetracarboxílico	35
39.	Arquitectura 3D tipo diamante de ácido adamantano-1,3,5,7-tetracarboxílico	35
40.	Arquitectura 3D de Ag(I) e isonicotinamida	36
41.	Polímeros de coordinación 1D, 2D y 3D con ligantes conectores orgánicos	37
42.	Polímeros de coordinación y otras estructuras extendidas metal-ligante	38
43.	Distorsiones Jahn-Teller de un complejo octaédrico de Cu(II)	56
44.	Geometrías moleculares de carboxilatos de Cu(II) con isonicotinamida	57
45.	Cadenas 1D de carboxilatos de Cu(II) con isonicotinamida	58
46.	Compuesto de coordinación de Pd(II) con etilendiamina [25]	60
47.	Estructura tetranuclear cuadrada de Pd(II) con etilendiamina [25]	60
48.	Compuestos de coordinación de Cu(II) con aminas tridentadas	61
49.	Ligantes bloqueadores empleados	61
50.	Posibles arquitecturas de Cu(II) con aminas tridentadas y ligantes puente	62
51.	Ligantes conectores utilizados	63

1.1.	Histograma del ángulo entre los ligantes monodentados	75
1.2.	Los ángulos α y β en una geometría penta-coordinada	76
1.3.	Estructuras encontradas en la CSD representando tres geometrías posibles	76
1.4.	Diferentes geometrías de coordinación en estructuras de Cu(II)	77
2.1.	Geometría molecular del compuesto 1	87
2.2.	Geometría molecular del compuesto 2	88
2.3.	Geometría molecular del compuesto 3	89
2.4.	Geometría molecular del compuesto 4	90
2.5.	Polímero de coordinación 1D del compuesto 1	92
2.6.	Empaquetamiento $C-H-\pi$ del compuesto 1	93
2.7.	Polímero de coordinación 1D del compuesto 2	93
2.8.	Empaquetamiento $\pi \cdots \pi$ del compuesto 2	94
2.9.	Polímero de coordinación 1D del compuesto 3	95
2.10.	Red 2D del compuesto 4	97
2.11.	Polímero de coordinación 1D del compuesto 6 encontrado en la CSD	99
2.12.	Construcción esquemática de polímeros de coordinación 1D	99
3.1.	Geometría molecular del compuesto 5	107
3.2.	Geometría molecular del compuesto 6	108
3.3.	Geometría molecular del compuesto 7	109
3.4.	Cadena 1D vía puentes de hidrógeno del compuesto 7	111
3.5.	Construcción esquemática de compuestos de coordinación con pmedién	112
4.1.	Geometría molecular del compuesto 8	123
4.2.	Geometría molecular del compuesto 9	125
4.3.	Geometría molecular del compuesto 10	126
4.4.	Geometría molecular del compuesto 11	127
4.5.	Geometría molecular del compuesto 12	128
4.6.	Geometría molecular del compuesto 13	129
4.7.	Coordenadas angulares que diferencian las geometrías moleculares posibles	130

4.8. Cadena 1D vía puentes de hidrógeno del compuesto 8	132
4.9. Apilamiento $\pi \cdots \pi$ cara a cara del compuesto 8	134
4.10. Cadena 1D vía puentes de hidrógeno del compuesto 9	135
4.11. Apilamiento $\pi \cdots \pi$ cara a cara del compuesto 9	135
4.12. Cadena 1D vía puentes de hidrógeno del compuesto 10	136
4.13. Apilamiento $\pi \cdots \pi$ cara a cara del compuesto 10	136
4.14. Cadena 1D vía puentes de hidrógeno del compuesto 11	137
4.15. Apilamiento $\pi \cdots \pi$ cara a cara del compuesto 11	138
4.16. Cadena 1D vía puentes de hidrógeno del compuesto 12	139
4.17. Apilamiento $\pi \cdots \pi$ cara a cara del compuesto 12	139
4.18. Cadena 1D vía puentes de hidrógeno del compuesto 13	140
4.19. Apilamiento $\pi \cdots \pi$ cara a cara del compuesto 13	141
4.20. Construcción esquemática de cadenas 1D vía puentes de hidrógeno	143
5.1. Sintones supramoleculares $R_2^2(8)$ y $R_2^2(7)$ con AI	151
5.2. Geometría molecular del compuesto 14	157
5.3. Geometría molecular del compuesto 15	158
5.4. Geometría molecular del compuesto 16	159
5.5. Geometría molecular del compuesto 17	160
5.6. Geometría molecular del compuesto 18	161
5.7. Geometría molecular del compuesto 19	161
5.8. Geometría molecular del compuesto 20	162
5.9. Arreglo supramolecular del compuesto 14 vía puentes de hidrógeno	164
5.10. Proyección a lo largo del eje cristalográfico a del compuesto 14	165
5.11. Arreglo supramolecular del compuesto 14 vía apilamiento $\pi \cdots \pi$	165
5.12. Arreglo supramolecular del compuesto 15 vía puentes de hidrógeno	167
5.13. Proyección sobre el eje cristalográfico a del compuesto 15	167
5.14. Arreglo supramolecular del compuesto 15 vía apilamiento $\pi \cdots \pi$	168
5.15. Arreglo estructural del compuesto 16	168
5.16. Interacción vía apilamiento $\pi \cdots \pi$ cara a cara del compuesto 16	169

5.17. Cadena vía puentes de hidrógeno y apilamiento $\pi \cdots \pi$ del compuesto 17 .	170
5.18. Cadena vía puentes de hidrógeno y apilamiento $\pi \cdots \pi$ del compuesto 18 .	171
5.19. Cadena vía puentes de hidrógeno y apilamiento $\pi \cdots \pi$ del compuesto 19 .	172
5.20. Apilamiento $\pi \cdots \pi$ entre cadenas uni-dimensionales del compuesto 20 . . .	172
6.1. Geometría molecular del compuesto 21	184
6.2. Geometría molecular del compuesto 22	185
6.3. Geometría molecular del compuesto 23	186
6.4. Apilamiento $\pi \cdots \pi$ del compuesto 21	187
6.5. Apilamiento $\pi \cdots \pi$ del compuesto 22	187
6.6. Apilamiento $\pi \cdots \pi$ del compuesto 23	188
6.7. Construcción esquemática de dímeros centrosimétricos di- y tetra-nucleares	190

Índice de cuadros

1.1. Estructuras de compuestos de Cu(II) halladas en la CSD	74
2.1. Distancias de enlace (en Å) y ángulos (en °) de los compuestos 1-4	86
2.2. Parámetros geométricos estructurales de los compuestos 1, 3 y 4	86
3.1. Distancias de enlace (en Å) y ángulos (en °) de los compuestos 5-7	107
3.2. Parámetros geométricos estructurales de los compuestos 5-7	108
3.3. Puentes de hidrógeno intramoleculares de los compuestos 5-7	109
3.4. Puentes de hidrógeno del compuesto 7	111
4.1. Distancias de enlace (en Å) y ángulos (en °) de los compuestos 8-13	124
4.2. Parámetros geométricos estructurales de los compuestos 8-13	124
4.3. Parámetros geométricos de las estructuras reportadas en la CSD	131
4.4. Puentes de hidrógeno de los compuestos 8-13	133
4.5. Apilamiento $\pi \cdots \pi$ de los compuestos 8-13	133
5.1. Distancias de enlace (en Å) y ángulos (en °) de los compuestos 14-20	155
5.2. Parámetros geométricos estructurales de los compuestos 14-20	156
5.3. Puentes de hidrógeno de los compuestos 14-19	163
5.4. Apilamiento $\pi \cdots \pi$ de los compuestos 14-19	166
6.1. Distancias de enlace (en Å) y ángulos (en °) de los compuestos 21-23	183
6.2. Parámetros geométricos estructurales de los compuestos 21-23	184

Antecedentes

Al comienzo de los tiempos el “Big Bang” junto con la física fueron los protagonistas del origen del universo. Luego la química llegó a través de temperaturas suaves; las partículas formaron átomos; estos generaron más y más moléculas complejas, las cuales luego se asociaron en agregados organizados y membranas, generando las primitivas células de las cuales emergió la vida. [1] De dividida a condensada, organizada, viviente y hasta la materia pensante, el universo ha evolucionado hacia su progresiva complicación a través de un proceso de auto-organización. [2, 3]

¿Cómo se transforma la materia y se hace tan compleja?, es la pregunta más fundamental, planteada por la ciencia. Por eso la necesidad de preguntar cómo y por qué la evolución de la materia ha sido elevada a un organismo capaz de preguntarse esta cuestión y de generar los medios para contestarlas, creando para ello la ciencia. Si no más, uno podría dibujar por lo menos un paralelo entre la formación de una estructura a gran escala del universo y a nivel molecular de la materia. La auto-organización del universo resulta de la operación de las fuerzas gravitacionales, en heterogeneidades iniciales, en densidad o en velocidad de expansión a muy temprano tiempo. [4]

La auto-organización de la materia, viviente y no viviente, [2, 3] podría ser considerada como el resultado de las fuerzas electromagnéticas generadas y operadas en una diversidad infinita de posibles combinaciones estructurales. La auto-organización cósmica es por tanto, debida a la gravitación, y la auto-organización molecular a la interacción electromagnética, ver Figura 1.

Al entender la auto-organización, uno puede aseverar con seguridad, la cuestión de cómo la evolución del universo ha venido a generar una entidad capaz de realizar la mayor

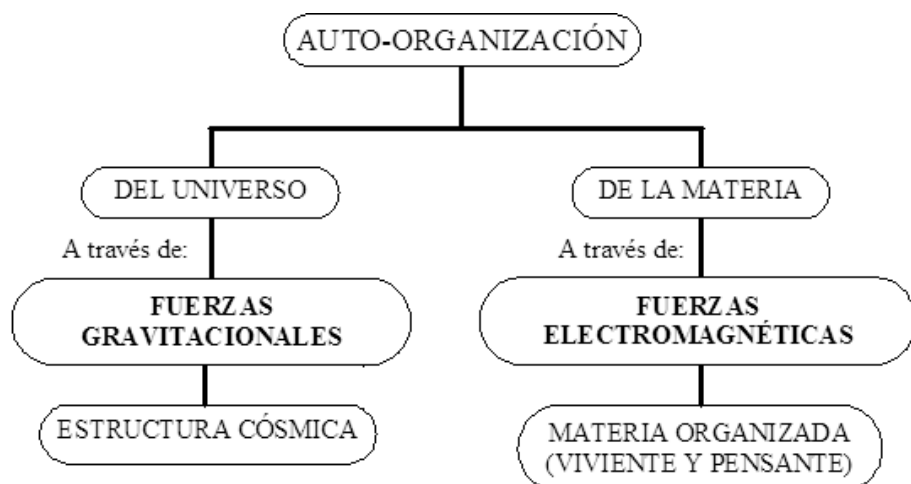


Figura 1: Auto-organización en la escala del universo y de la materia molecular

proeza de la creación. Las teorías cuántica y relativista fueron el principal motivo en establecer un “atajo” radical, al interrogarse el universo a sí mismo, fuera del cual nace.

La química como la ciencia de la estructura y transformación de la materia, tiene un mejor papel que jugar en este contexto, y es el centro del mundo de la biología, el más elevado nivel de complejidad de la materia que conocemos.

Antes de la evolución biológica, una evolución química espontánea tomó lugar, aplicando la selección sobre la diversidad estructural molecular a través de la implementación de la información molecular, llevada por interacciones electromagnéticas. La química ha desarrollado, desde el control de la combinación y recombinación de los átomos dentro de las crecientes moléculas complejas, hasta el aprovechamiento de las fuerzas intermoleculares para la generación de sistemas y procesos supramoleculares.

De la química molecular a la supramolecular

Durante los últimos ciento cincuenta años, la química molecular ha desarrollado un poderoso arsenal de procedimientos para la formación o rompimiento de enlaces covalentes entre átomos en una forma controlada y precisa; y los ha implementado para su construcción desde las más sofisticadas moléculas y materiales nuevos, presentando un amplio margen de propiedades originales de gran interés para la ciencia aplicada.

Más allá de la química molecular basada en el enlace covalente, la química supramolecular apunta hacia el desarrollo de sistemas químicos altamente complejos; de componentes interactuando vía fuerzas intermoleculares no-covalentes, representando el reconocimiento molecular y la transformación como las funciones básicas de éstas especies supramoleculares. Más funciones complejas pueden resultar del efecto de varias sub-unidades enlazadas en un co-receptor poli-componente. En asociación con los ensamblajes poli-moleculares organizados y fases (capas, membranas, vesículas, cristales líquidos, etc), las supermoléculas funcionalizadas podrían permitir el desarrollo de dispositivos moleculares [5] (ver Figura 2).

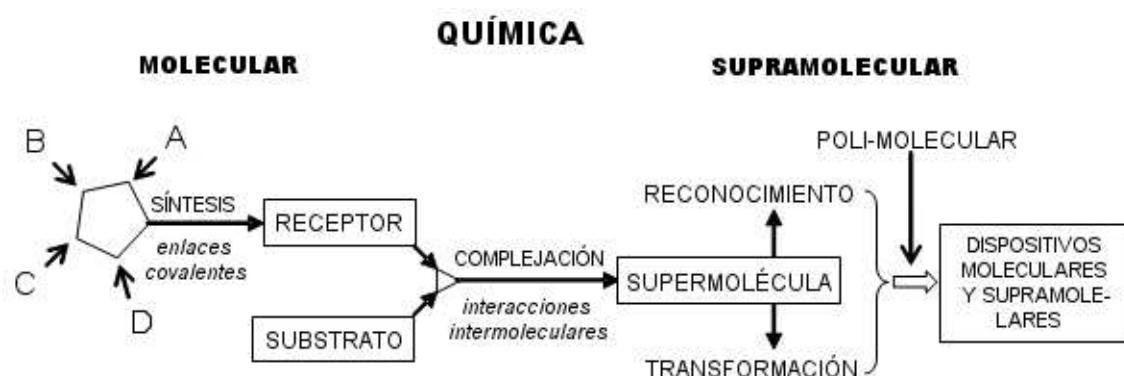


Figura 2: De la química molecular a la supramolecular. Funciones básicas para el desarrollo de dispositivos moleculares y supramoleculares

La química supramolecular ha pavimentado el camino para la implementación del concepto de información molecular en química, con la finalidad de conseguir el control sobre la característica espacial (estructural) y temporal (dinámica) de la materia, y sobre su complejación a través de la auto-organización. [1, 2, 3, 6] Por la apropiada manipulación de interacciones intermoleculares no-covalentes, ésta experimenta el almacenamiento de la información a nivel molecular sobre las características estructurales (geométrica y electrónica) de las moléculas, así como su transferencia y procesamiento a un nivel supramolecular, mediante eventos de reconocimiento molecular basados en patrones de interacción bien definidos (puentes de hidrógeno ordenados secuencialmente en grupos donador y aceptor, fuerzas de Van der Waals, sitios iónicos de coordinación, etc.). Esto involucra el diseño e investigación de receptores moleculares preorganizados de numerosos tipos, capaces de

enlazar substratos específicos con elevada eficiencia y selectividad, es decir, a través de procesos de alto contenido de información.

Esto ha sucedido durante los últimos treinta años, convirtiéndose en un importante campo de investigación, ha echado a andar numerosas investigaciones en sus interfases con la biología y la física, permitiendo así, el surgimiento del establecimiento y progreso de una ciencia y tecnología supramolecular. [1, 7] Esta intensa actividad ha generado muchos libros y resúmenes en artículos así como frecuentes reuniones académicas.

Dentro de la síntesis supramolecular, el auto-ensamble provee la posibilidad de una nueva clase de síntesis de agregados de complejidad estructural comparables a macromoléculas biológicas o estructuras tales como partículas de virus, que no puede lograrse por síntesis molecular covalente o clásica. Ya que estructuras de tal complejidad requieren de nuevas estrategias sintéticas basadas fundamentalmente en su formación a través de interacciones no-covalentes. La Figura 3 muestra un cuadro sinóptico que hace la comparación entre las características principales de la síntesis molecular y la supramolecular.

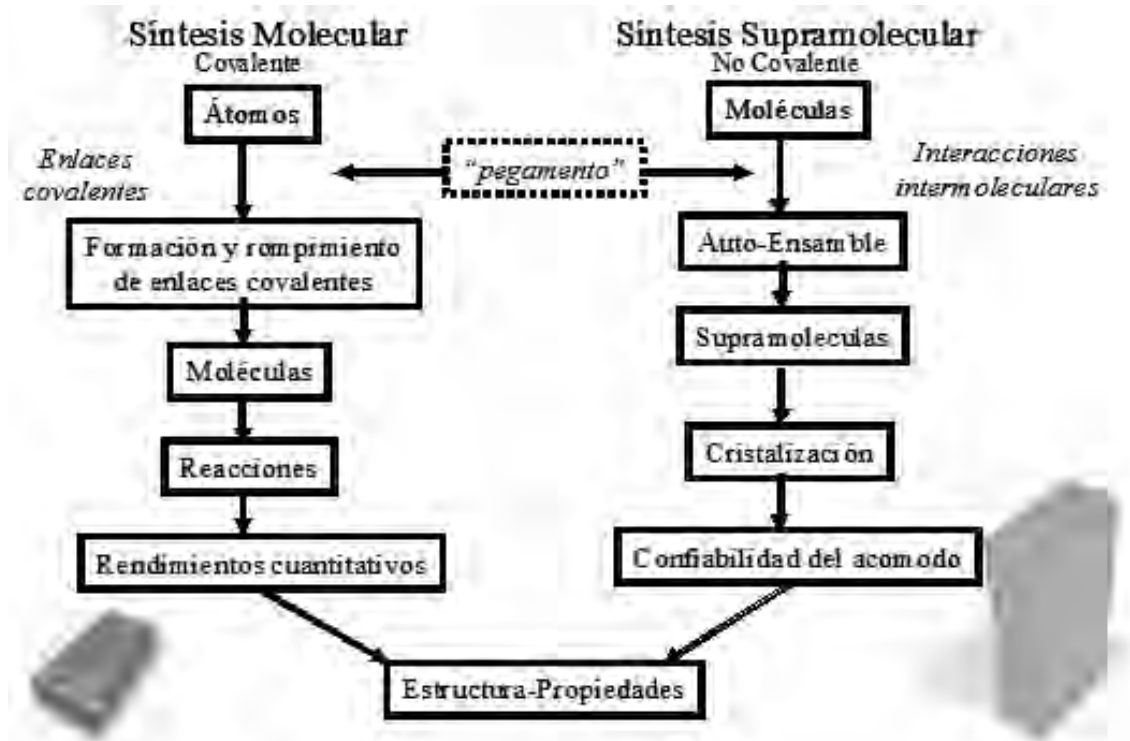


Figura 3: Comparación entre la síntesis molecular y supramolecular

El auto-ensamble molecular dirigido

El auto-ensamble molecular ha sido definido como el surgimiento espontáneo de arquitecturas supramoleculares altamente organizadas, a partir de componentes funcionales de un sistema bajo ciertas condiciones externas. [1] Tales condiciones podrían incluir por ejemplo un patrón estable, donde las moléculas pueden absorberse y las apropiadas condiciones ambientales, tales como la adecuada mezcla y concentración de las moléculas en un disolvente como agua, temperatura, etc. En contraste a la química molecular, que establece su poder sobre el enlace covalente, las fuerzas intermoleculares no covalentes prevalecen en el campo de la química supramolecular. Las propiedades energéticas y estereoquímicas de las fuerzas intermoleculares no covalentes, tales como las interacciones electrostáticas, van der Waals y más prominentemente, los enlaces de hidrógeno actúan como las uniones de piezas del juego *Lego* porque dirigen los bloques constructores monoméricos hacia el ensamble espontáneo en las estructuras supramoleculares con orden inherentemente elevado. La estereoespecificidad de los puentes de hidrógeno determina la estructura que comprende la acción para que se dé éste tipo de transición, de los monómeros al plano polimérico bidimensional (2D) de capas cristalinas orgánicas. En la naturaleza, el principal ejemplo para descifrar la auto-organización es la doble hélice del ADN. Las moléculas capaces de hacer puentes de hidrógeno, tales como las bases del ADN pueden auto-organizarse en cristales 2D (ver Figura 4). Donde el arreglo estérico de los grupos funcionales tales como los posibles donadores N-H, O-H y los posibles aceptores de puentes de hidrógeno como N, O son los motivos responsables para la superficie específica y periódica de las bases del ADN. El potencial electrostático de la adenina, donde las interacciones N-H y H son usadas para construir una monocapa, es presentada como un ejemplo. Esto ha sido calculado *ab initio* de los orbitales moleculares para mostrar exactamente los aceptores de puentes de hidrógeno (en negro) y los donadores (en blanco). [8] Así, un mapa de potencial puede ser considerado como una representación de la actividad química de la molécula. El arreglo de las moléculas puede presentar muchas posibilidades, el cual cumple con el llenado espacial como requerimiento de mínima energía en una estructura cristalina 2D.

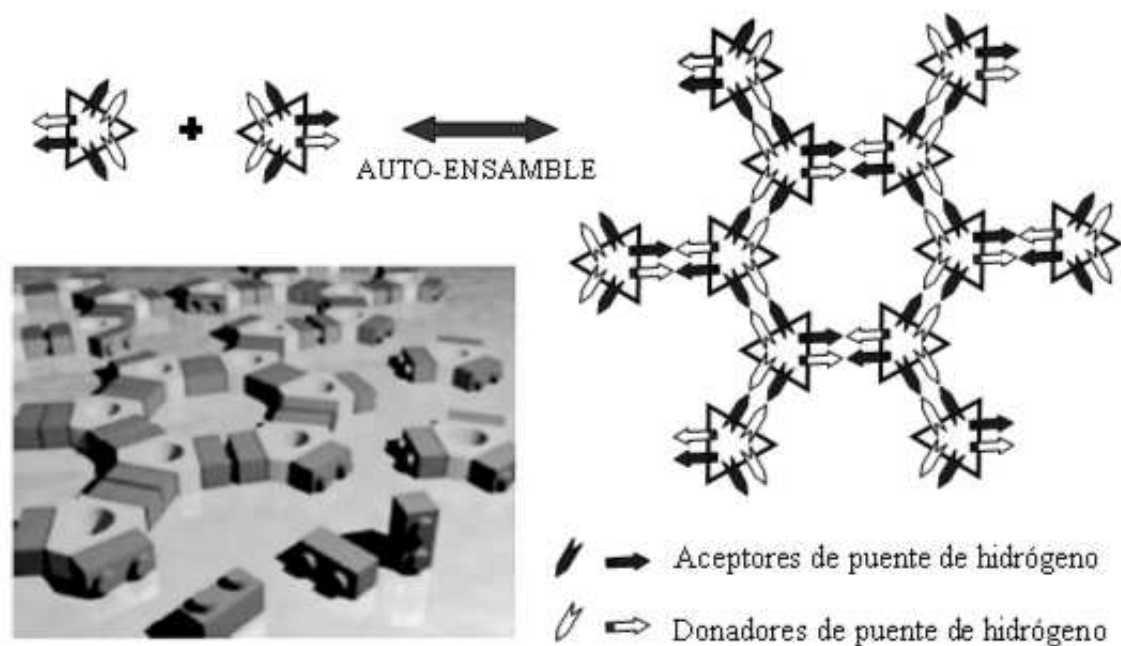


Figura 4: Representación esquemática del reconocimiento molecular dirigido por auto-ensamble monomérico en una capa cristalina orgánica 2D

Para crear estructuras supramoleculares ordenadas en forma controlada, los químicos deben desarrollar aproximaciones en las cuales manipulen fuerzas inter- e intramoleculares, como reacciones formadoras de enlaces. El auto-ensamble es el modelo ideal sintético que se ajusta a estos requerimientos. [9] En el auto-ensamble molecular, la estructura molecular determina la estructura del ensamble. [10] La síntesis hace moléculas; el auto-ensamble hace ensambles ordenados de moléculas (o formas ordenadas de macromoléculas). Las estructuras generadas en el ensamble molecular están usualmente en estados de equilibrio (o por lo menos en estados meta estables).

El auto-ensamble es científicamente interesante y tecnológicamente importante por las siguientes razones: 1) Su importancia central en la vida. Las células contienen un asombroso número de estructuras complejas formadas por auto-ensamble (lípidos, ácidos nucleicos, agregados proteicos, y muchas otras). [11] 2) Provee de rutas para una variedad de materiales con estructuras regulares: cristales moleculares, [12] cristales líquidos. [13] Los polímeros semicristalinos o de fase separada [14] son algunos ejemplos. 3) Ocurre también ampliamente en componentes más grandes que las moléculas (supramoleculares) con gran

potencial para su uso en ciencia de materiales y de materia condensada. [15] 4) Ofrece una de las estrategias más usadas para crear nanoestructuras.

Así, el auto-ensamble resulta ser importante en la química, física, biología, ciencia de materiales, nanociencia y manufacturación. Las principales características del auto-ensamble se describen en la Figura . [16]

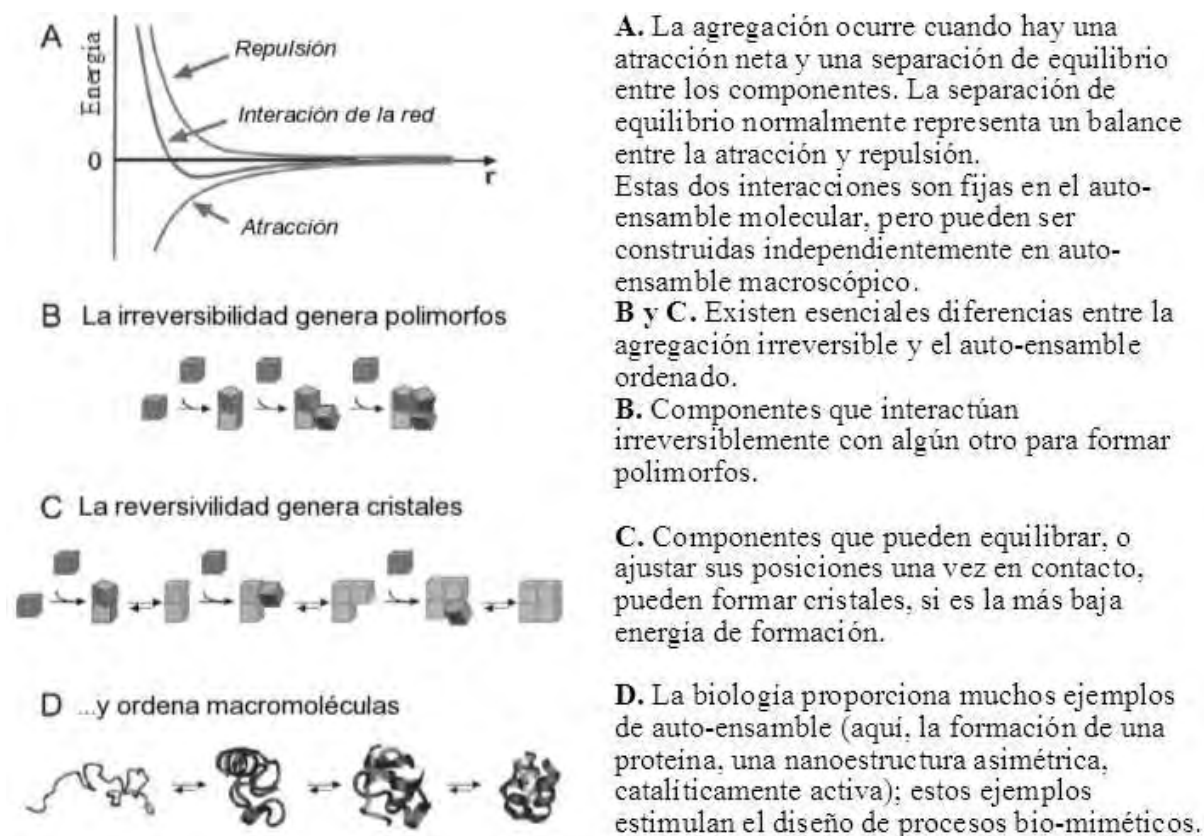


Figura 5: Principales características del auto-ensamble

Un sistema auto-ensamblado consiste de un grupo de moléculas o segmentos de macromoléculas que interactúan con otras. Éstas pueden ser las mismas o diferentes. Su interacción permite formar de un estado menos ordenado (una solución, un agregado desordenado o coloide) a un estado final (un cristal o una macromolécula plegada) que es más ordenada.

El auto-ensamble ocurre siempre que las moléculas interactúan con alguna otra a través de un balance de interacciones atractivas y de repulsión. Estas interacciones son generalmente débiles (comparable a energías térmicas) y no-covalentes (van der Waals, Coulómbicas, hidrofóbicas y puentes de hidrógeno) también los enlaces covalentes relativamente dé-

biles (enlaces de coordinación) son reconocidos como apropiados para el auto-ensamble. [16] Para generar estructuras ordenadas por auto-ensamble, la asociación debe ser reversible o debe permitir que los componentes ajusten sus posiciones con un agregado, una vez que éstas se hayan formado. La fuerza de los enlaces entre los componentes, por lo tanto, debe ser comparable a las fuerzas propensas a interrumpirse. Para moléculas, las fuerzas son generadas por energía térmica. Los procesos en los cuales la colisión entre las moléculas es irreversible, tienden a generar polimorfos no cristalinos.

El principal objetivo del auto-ensamble molecular es, por tanto, construir estructuras que generalmente no pueden hacerse por otros métodos. Ya que su potencial radica como una estrategia para generar estructuras útiles e interesantes, que puede ser extendida mucho más allá de las propias moléculas.

La Ingeniería de Cristales

La Ingeniería de cristales de arquitecturas supramoleculares es de considerable interés hoy en día, en virtud de sus potenciales aplicaciones, por ejemplo, como materiales para la química anfitrión-huésped, [17], la catálisis, [18] la óptica, el magnetismo y en materiales con propiedades electrónicas. [19] Dos tipos de interacciones han sido las más explotadas en la construcción de tales materiales supramoleculares: 1) los enlaces de coordinación covalentes que conectan centros metálicos y ligantes apropiados, [20] y 2) los puentes de hidrógeno en sólidos orgánicos. [21, 22]

La ingeniería de cristales puede ser definida como “...el entendimiento de las interacciones intermoleculares en el contexto del empaquetamiento cristalino, y en la utilización de tal entendimiento, en el diseño de nuevos sólidos con propiedades físicas y químicas deseadas”. [21] Esto es análogo a disciplinas tales como ingeniería civil, de modo que los bloques constructores son cuidadosamente seleccionados por diseño para construir arquitecturas funcionales. Sin embargo, la ingeniería de cristales emplea bloques constructores moleculares, los cuales son ensamblados vía fuerzas intermoleculares para producir materiales sólidos funcionales. Inspirada por las delicadas fuerzas no-covalentes que la Naturaleza

utiliza efectivamente para obtener bio-moléculas complejas, la ingeniería de cristales y la química supramolecular buscan no sólo mimetizar tales sistemas naturales, sino también crear nuevos materiales que posean propiedades físicas y químicas específicas, es decir, óptica no lineal, magnéticas, porosidad, catalíticas, etc. [23, 24, 25] Para llegar a estos materiales, la síntesis supramolecular, intermolecular o no-covalente (términos usados intercambiabilmente por diferentes autores para connotar la síntesis de nuevos materiales usando interacciones intermoleculares), se hace uso de interacciones intermoleculares o no-covalentes. [26, 27]

Contrariamente a la síntesis no-covalente, la síntesis covalente involucra el uso de enlaces covalentes para conectar átomos en moléculas. En la actualidad es muy común utilizar el término no-covalente para las interacciones intermoleculares y los enlaces con iones metálicos, siendo que las dos forman parte de la química supramolecular. Cabe aclarar que se usa el término no-covalente para describir interacciones energéticamente diferentes. El enlace covalente es ampliamente estudiado como conector, ya que posee alta direccionalidad, fuerza a corta distancia, así como también versatilidad en la síntesis molecular. [28] En efecto, la síntesis covalente ha sido controlada a tal grado que aún moléculas biológicas grandes han sido elaboradas, como por ejemplo, la Vitamina B12. [1] Por consiguiente, el enlace covalente es tanto predecible como confiable en la síntesis molecular.

¿Puede ser alcanzado el mismo grado de predicción y confiabilidad en un nivel supramolecular con las interacciones intermoleculares? A este punto, es difícil prever que el ensamble de moléculas las mantenga juntas por fuerzas intermoleculares en el estado sólido. Sin embargo, el empaquetamiento cristalino depende de un sutil balance de las fuerzas intermoleculares, aún con el más pequeño cambio en la estructura del bloque constructor, puede afectar significativamente el resultado de la estructura cristalina extendida [29, 30] Conjuntamente, las fuerzas intermoleculares casi siempre son más débiles que las fuerzas covalentes, lo cual hace más lejana la predicción de la estructura cristalina, una tarea tremenda. A pesar de estos retos, la ingeniería de cristales esta desarrollándose a un paso rápido con los fines de entender y estudiar mejor la naturaleza de las interacciones intermoleculares, ya que esas interacciones juegan papeles importantes en la construcción de

estructuras cristalinas extendidas, así como también en sus propiedades físicas y químicas.

Reconocimiento molecular

El evento de reconocimiento entre sitios complementarios puede tomar lugar a través de una variedad de interacciones intermoleculares reversibles (ver Figura 6). [31]

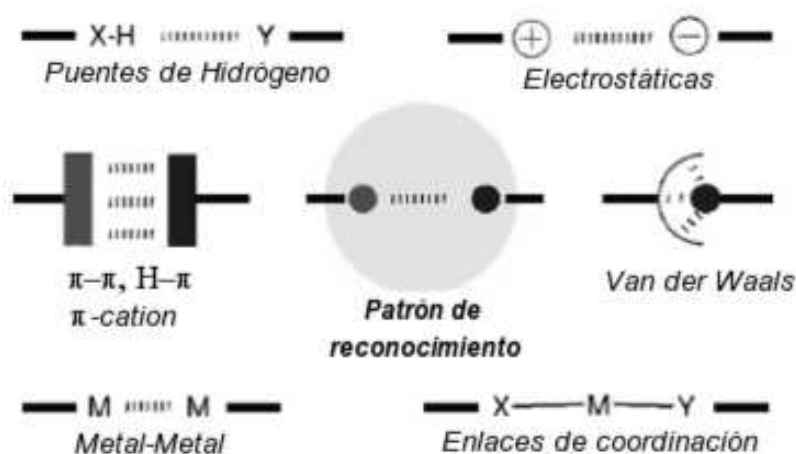


Figura 6: Representación de las principales interacciones intermoleculares [31]

La herramienta indispensable en la síntesis supramolecular se compone de interacciones van der Waals, interacciones electrostáticas de carga asistida, interacciones $\pi \cdots \pi$, interacciones de transferencia de carga, interacciones metal-metal, puentes de hidrógeno y enlaces de coordinación. En términos de energía, las interacciones van der Waals son las más débiles (V. D. W. en Figura 7); mientras que los puentes de hidrógeno (H en Figura 7) son las interacciones más atractivas y se clasifican de débiles a fuertes ($8\text{-}60 \text{ kJ mol}^{-1}$). Siendo las interacciones electrostáticas metal-metal tan fuertes como los puentes de hidrógeno (E en Figura 7), mientras que interacciones carga-carga pueden ser substancialmente fuertes (arriba de los 60 kJ mol^{-1}). Finalmente, los enlaces de coordinación, C en la Figura 7, los cuales son otras interacciones comúnmente usadas, cuentan con un intervalo que va de débil a bastante fuertes ($125\text{-}300 \text{ kJ mol}^{-1}$). La terminología usada para definir las redes moleculares en aproximadamente tres categorías: redes de inclusión principalmente basadas en interacciones van der Waals; redes por puentes de hidrógeno; redes por puentes de hidrógeno

de carga asistida (la combinación de puentes de hidrógeno e interacciones electrostáticas carga-carga); y finalmente redes o polímeros de coordinación basados principalmente en el uso de enlaces de coordinación. [31]

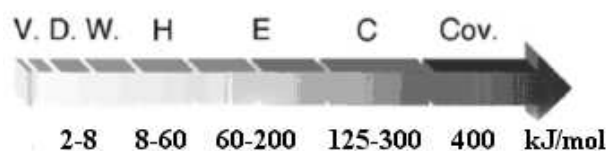


Figura 7: Escala de energía para las principales interacciones intermoleculares [31]

En principio, alguna de estas interacciones podría usarse para el diseño de redes moleculares, la mayoría de los casos reportados están basados en puentes de hidrógeno [5, 16, 31, 32, 33] y en enlaces de coordinación [34]. Existen pocos ejemplos para redes de inclusión basados principalmente en interacciones van der Waals. [35]

Puentes de hidrógeno

Constitución de los puentes de hidrógeno

Un puente de hidrógeno se puede definir como $D-H \cdots A$ donde D y A son átomos que tienen electronegatividades más altas que el hidrógeno, tales como carbono, nitrógeno, fósforo, oxígeno, sulfuro, selenio, fluro, cloro, bromo y yodo. [36] El puente de hidrógeno es principalmente de naturaleza electrostática (ver Figura 8), donde el átomo de hidrógeno tiene una carga parcial positiva $\delta+$ mientras que los demás átomos electronegativos tienen una carga parcial negativa $\delta-$.

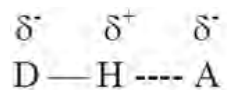


Figura 8: Cargas parciales positivas y negativas asociadas con el átomo de hidrógeno (H), el átomo donador (D), y el átomo aceptor (A) en el puente de hidrógeno

El átomo que forma un enlace covalente con el hidrógeno es conocido como el átomo donador. Mientras que el átomo que forma una unión electrostática con el hidrógeno es el

átomo aceptor. Dependiendo de la electronegatividad del donador y de los átomos aceptores, el puente de hidrógeno puede ser fuerte, medio o débil. Dos importantes criterios deben ser considerados para la formación de un puente de hidrógeno: 1) la geometría que involucra la distancia y la dirección, y 2) la energía de interacción electrostática asociada entre el aceptor y el hidrógeno. [37]

Geometría del puente de hidrógeno

Un puente de hidrógeno se puede describir como un vector con magnitud y dirección, Figura 9. Para que una interacción sea considerada puente de hidrógeno, éste debe cumplir con cierto criterio geométrico. Las distancias interatómicas $H \cdots A$ y $D \cdots A$, y el ángulo θ son usados para determinar si una cierta interacción es o no un puente de hidrógeno. El ángulo $H \cdots A \cdots X$, ϕ y la planaridad del sistema $D-H \cdots A-X$ son también indicadores, particularmente para puentes de hidrógeno fuertes. [23, 32]

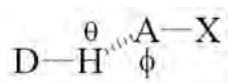


Figura 9: Los puentes de hidrógeno tienen una dependencia angular, θ y ϕ .

Los valores típicos para la distancia $H \cdots A$ en enlaces $N-H \cdots O$ son de 1.8 a 2.00 Å y de 1.6 a 1.8 Å para enlaces $O-H \cdots O$. Los ángulos θ y ϕ se encuentran cerca de los 150-160° y 120-130° respectivamente. [23, 32] Cuando se consideran las distancias para $H \cdots A$ y $D \cdots A$ en algunos puentes de hidrógeno, cuyo potencial mínimo de energía de fuerzas electrostáticas atractivas y repulsivas resultan a distancias intermoleculares más grandes que la suma de los radios de van der Waals. Para ilustrar este concepto, en la Figura 10 se presenta una curva de potencial de energía para un típico puente de hidrógeno. [38]

Donde d_0 representa la distancia del puente de hidrógeno al equilibrio, o la distancia donde la energía es un mínimo. Así, cuando la distancia d es mas grande que d_0 , se observa una fuerza atractiva. Inversamente, una fuerza repulsiva se observa cuando d es menor que d_0 . La energía total de un puente de hidrógeno (E_{tot}) se encuentra constituida por la fuerza electrostática (E_{el}), de polarización (E_{pol}), de transferencia de carga (E_{ct}), de

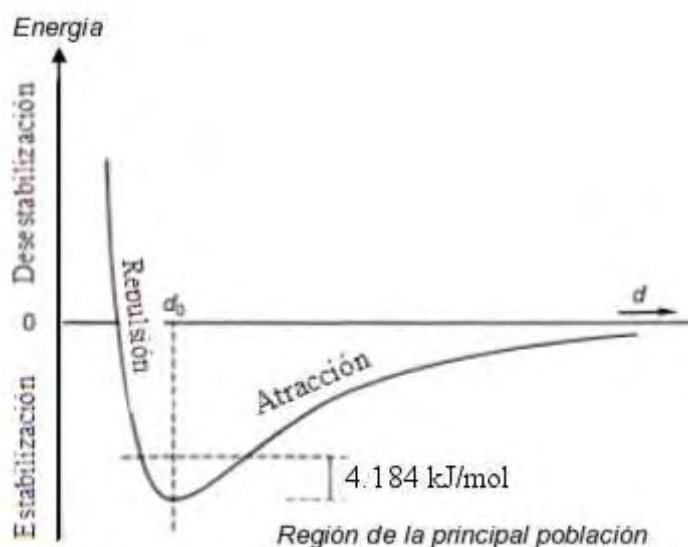


Figura 10: Curva de potencial de energía para un típico puente de hidrógeno.

dispersión (E_{disp}) y de intercambio (E_{er}). Fuera de todos estos constituyentes, E_{el} decrece lo mínimo con el incremento de la distancia ($-r^{-3}$ para la interacción dipolo-dipolo y $-r^{-2}$ para dipolo-monopolo). Como un resultado, E_{el} domina cualquier curva de potencial de energía de puente de hidrógeno, aún para distancias largas. En el caso de los puentes de hidrógeno fuerte y moderado, el potencial es bastante hondo ($<-20 \text{ kJ mol}^{-1}$) para mantener las distribuciones de distancia del enlace de hidrógeno dentro de la suma del radio de van der Waals de los átomos donador y aceptor. Sin embargo, para los puentes de hidrógeno débiles, el potencial no es lo suficientemente hondo ($<-2 \text{ kJ mol}^{-1}$), permitiendo una gran distribución en la distancia de enlace de hidrógeno mas grande que la suma de los radios de van der Waals de los átomos donador y aceptor, Figura 11.

Los valores relajados para los puentes de hidrógeno fuertes van de 1.4-2.20 Å y 2.50-3.00 Å para $\text{H}\cdots\text{A}$ y $\text{D}\cdots\text{A}$ respectivamente, y la atribución electrostática es contabilizada. [22] Idealmente, los valores de θ deberían aproximarse a la linealidad o 180° ; sin embargo, este no es usualmente el caso, porque el numero de configuraciones espaciales con el ángulo $\text{D-H}\cdots\text{A}$ en el intervalo θ a $(\theta + \delta\theta)$ es proporcional a $\text{sen}\theta$. Como un resultado, el valor promedio para θ es cerca de 165° . [23] La direccionalidad de los puentes de hidrógeno también dependen de ϕ . Este ángulo puede ser identificado con la orientación del par de

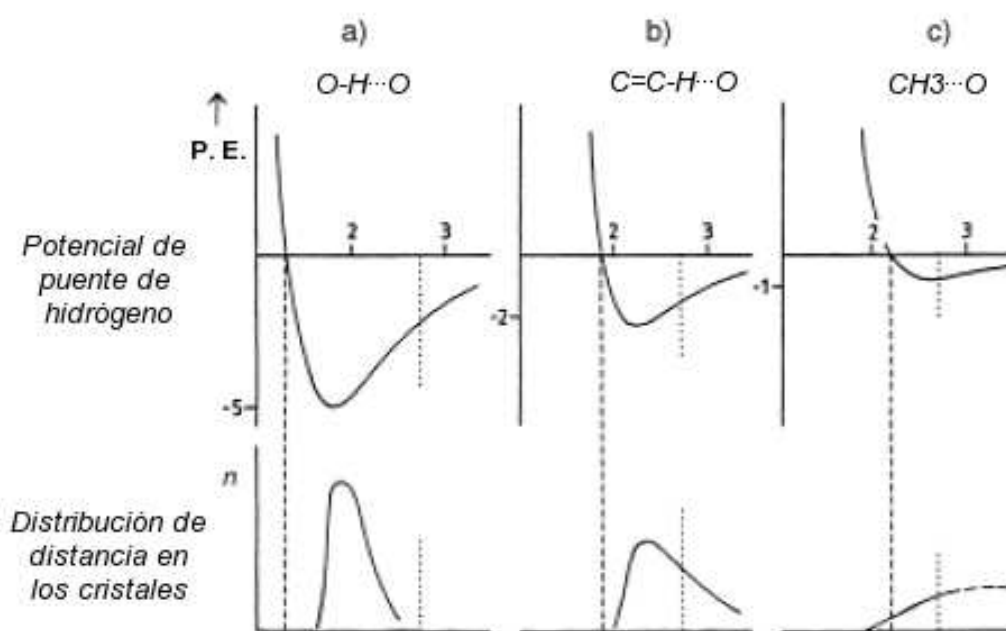


Figura 11: Curvas de potencial de energía y distribuciones de distancia en cristales para puentes de hidrógeno moderado (a y b) y débil (c)

electrones libre de los átomos de los aceptores. Por ejemplo, el par libre de los lóbulos del átomo de oxígeno de los grupos carbonilo ($C=O$) están en el plano $R_2C=O$ y los ángulos alrededor de 120° con respecto a el enlace $C=O$. Otro ejemplo podrían ser los grupos tiocarbonilos, en los cuales los pares libres de electrones del átomo de sulfuro forman un ángulo de 105° con el enlace $C=S$. [38] Cuando el átomo aceptor es un nitrógeno del grupo ciano, los pares libres forman un ángulo cercano a los 180° con respecto al enlace $C\equiv N$.

La fortaleza de los puentes de hidrógeno

La fortaleza de los puentes de hidrógeno está gobernada por las electronegatividades de los átomos donador y aceptor que participan en la interacción. Por ejemplo, las energías para los puentes de hidrógeno $O-H\cdots O$ y $N-H\cdots O$ van de 20 a 40 kJ mol^{-1} . [32] En general, cuando los átomos donador y aceptor son neutros, la fuerza del puente de hidrógeno corresponde a las energías entre $20\text{-}65 \text{ kJ mol}^{-1}$. [38] Este intervalo es típico para los puentes de hidrógeno de fuerza media, mientras que para puentes de hidrógeno débiles, tales como las interacciones $C-H\cdots O$, las energías están entre $2\text{-}20 \text{ kJ mol}^{-1}$. [32] Cuando

los átomos donador y aceptor son iónicos (es decir, como un resultado de la transferencia de protones), la fuerza de los puentes de hidrógeno puede incrementarse a 40-190 kJ mol⁻¹, y es también definida como un puente de hidrógeno fuerte. Los enlaces covalentes son usualmente más fuertes que los puentes de hidrógeno, con energías de 100-400 kJ mol⁻¹, aunque los puentes de hidrógeno más fuertes pueden ser mayores a los enlaces covalentes más débiles. [38] Las energías son calculadas en fase gas, en la cual el puente de hidrógeno es formado entre dímeros. [37] Además, las energías pueden determinarse experimentalmente por espectrometría de masas, en la cual una constante de equilibrio K_c puede obtenerse de la relación de dímeros a monómeros de puente de hidrógeno en la fase gaseosa. En particular, las energías de disociación de enlace, ΔH_D° , pueden obtenerse de la dependencia de temperatura de la constante de equilibrio para la formación de los dímeros de puente de hidrógeno. Los dímeros como iones han sido también estudiados por espectrometría de masas. [39]

Reglas generales para los puentes de hidrógeno

Contar con reglas para formación de los puentes de hidrógeno es conveniente ya que permiten tener una serie de normas a la mano cuando se pronostiquen patrones en estado sólido. Un análisis elaborado con la base de datos estructural de Cambridge (CSD) indica elementos de puentes de hidrógeno preferentes y selectividad para ciertos grupos funcionales o para series de grupos funcionales. De este análisis apareció la formación de tres reglas generales para puentes de hidrógeno. [40] La primera regla fue desarrollada por Donohue [41] sobre la observación de sólo un conjunto de estructuras cristalinas orgánicas: *todos los hidrógenos ácidos disponibles en una molécula pueden ser usados para la formación de puentes de hidrógeno en la estructura cristalina de este compuesto*. Esta regla es la más usada de todas. Las reglas segunda y tercera fueron formuladas por Etter, [40, 42, 43] basándose en su trabajo de co-cristales orgánicos: *todos los buenos aceptores serán utilizados en puentes de hidrógeno cuando haya donadores disponibles, y el mejor donador formará preferentemente puentes de hidrógeno con el mejor aceptor*. Estas reglas se basan en tipos de puentes de hidrógeno energéticamente favorables y también reflejan los

patrones de empaquetamiento cristalino de estructuras cristalinas orgánicas. Desde que las reglas fueron obtenidas como un resultado de la preparación de co-cristales orgánicos, es necesario proporcionar una definición para un co-cristal orgánico.

Un co-cristal orgánico es un compuesto cristalino que contiene dos o más compuestos neutros que permanecen juntos por puentes de hidrógeno [40]. Así, si un material orgánico cristalino contiene compuestos orgánicos iónicos, este no es un co-cristal. Los compuestos individuales en un co-cristal pueden haber variado en número de sitios donadores y aceptores de puente de hidrógeno, y dependiendo de su capacidad para donar y aceptar, un patrón particular de puente de hidrógeno es formado. Además, los co-cristales orgánicos pueden ser homoméricos (que tienen dos o más puentes de hidrógeno idénticos) o heteroméricos (que contiene dos o más puentes de hidrógeno diferentes). Los co-cristales son usualmente preparados por evaporación lenta de soluciones que contienen relaciones estequiométricas molares de los componentes. Sin embargo, también pueden ser elaborados por molienda de dos componentes sólidos, en la cual una fase co-cristalina es formada de la mezcla. Como resultado, el disolvente no es necesario en la preparación de co-cristales. [40]

Notación gráfica para los puentes de hidrógeno

Etter formuló un método para describir los puentes de hidrógeno en estructuras cristalinas basándose en la notación gráfica. [40, 43] Estos patrones pueden clasificarse de acuerdo a uno de los cuatro descriptores: cadenas (*C*), anillos (*R*), dímeros (*D*) o intramoleculares (*S*). Seguido de estos descriptores, se designan el número de aceptores (superíndice) y donadores (subíndice) de puentes de hidrógeno. El número total de átomos involucrados en el puente de hidrógeno es entonces puesto en paréntesis, Figura 12.

Fuerzas van der Waals

Las fuerzas de van der Waals son de naturaleza atractiva, e incluyen interacciones dipolo-dipolo, dipolo-dipolo inducido, dipolo inducido-dipolo inducido e interacciones $\pi \cdots \pi$.

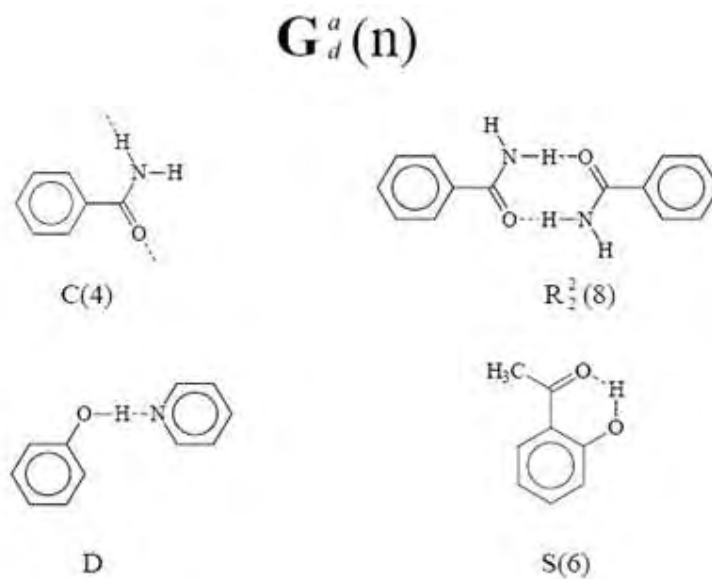


Figura 12: Ejemplos de notación gráfica en patrones de puentes de hidrógeno.

Interacciones dipolo-dipolo

El potencial de energía de interacción entre dos moléculas polares es una función complicada que comprende los momentos dipolares de las dos moléculas y el ángulo, θ , entre ellas. Cuando los dos momentos dipolares están paralelos, Figura 13.

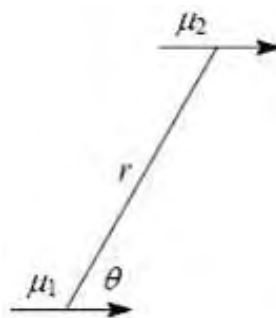


Figura 13: Arreglo paralelo de dos dipolos, separados por la distancia r

La energía potencial puede describirse por la siguiente ecuación:

$$V = \frac{\mu_1 \mu_2 f(\theta)}{4\pi\epsilon_0 r^3} \quad (1)$$

$$f(\theta) = 1 - 3\cos^2\theta \quad (2)$$

Donde μ_1 y μ_2 representan los momentos dipolares de las dos moléculas, r es la distancia entre ellas, θ es el ángulo entre los dos dipolos y ε_0 es la constante de permisividad en el vacío. La ecuación se aplica a moléculas polares en un arreglo paralelo fijo en un sólido.

Interacciones dipolo-dipolo inducido

Una molécula polar con momento dipolar μ_2 puede también inducir a un dipolo μ_2^* en una molécula vecina no polar. Los dipolos resultantes son atraídos por la molécula, [44] ver Figura 14.

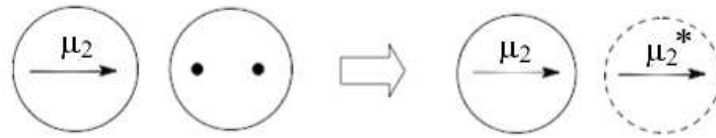


Figura 14: Interacción dipolo-dipolo inducido formada cuando una molécula polar (círculo sólido) induce un momento bipolar en una molécula no polar (círculo discontinuo)

Consecuentemente, la energía potencial de interacción promedio entre los dos dipolos puede describirse por la siguiente ecuación:

$$V = -\frac{C}{r^6} \quad (3)$$

$$C = \frac{\mu_1^2 \alpha'_2}{\pi \varepsilon_0} \quad (4)$$

Donde μ_1 es el momento bipolar permanente de la molécula polar, α'_2 es el volumen de polarizabilidad de la molécula no polar, r es la distancia entre las dos moléculas y ε_0 es la constante de permisividad al vacío.

Interacciones dipolo inducido-dipolo inducido

Las moléculas no polares pueden también inducir dipolos en otras, aunque ninguna molécula tenga un momento bipolar permanente. La interacción resultante proviene de los dipolos transitorios que todas las moléculas poseen debido a los cambios instantáneos en las posiciones de los electrones. Los electrones en una molécula puede acomodarse ellos mismos

de tal forma que produzcan un momento dipolar instantáneo μ_1^* . Este dipolo entonces produce un campo eléctrico que polariza a otra molécula para inducir un momento dipolar instantáneo μ_2^* , Figura 15. [44]

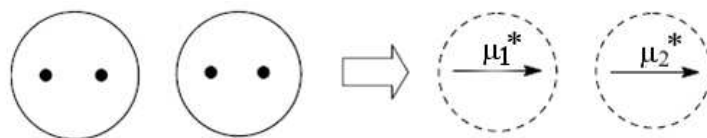


Figura 15: Interacción dipolo inducido-dipolo inducido formada entre dos moléculas no polares

Las interacciones dipolo inducido-dipolo inducido son también llamadas Fuerzas de Dispersion de London [44] o de van der Waals. La energía potencial, V , de esta interacción es dada en la siguiente ecuación:

$$V = -\frac{C}{r^6} \quad (5)$$

$$C = \frac{2\alpha'_1\alpha'_2I_1I_2}{3(I_1 + I_2)} \quad (6)$$

donde α'_1 y α'_2 son los volúmenes de polarizabilidad de las dos moléculas no polares, I_1 y I_2 son las energías de ionización de las dos moléculas y r es la separación entre las dos moléculas.

Las interacciones dipolo-dipolo inducido y dipolo inducido-dipolo inducido decrecen más con el incremento en la separación (r^{-6}) que las interacciones dipolo-dipolo (r^{-3}), porque ambas tienen la dependencia r^{-3} de la magnitud del dipolo inducido y la dependencia r^{-3} del potencial de energía de la interacción entre los dipolos. Las interacciones dipolo-dipolo son las más dominantes a distancias largas, por encima de las fuerzas de van der Waals.

Interacciones $\pi \cdots \pi$

También se han observado interacciones específicas entre sistemas π aromáticos. Estas interacciones están presentes en la Naturaleza, ya que ellas estabilizan la estructura de doble hélice del ADN y son la base para las estructuras terciarias de proteínas. [45]

La Figura 16 ilustra un modelo simple de dos sistemas π interactuando de acuerdo con

el modelo propuesto por Hunter y Sanders. [45]

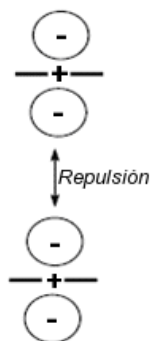


Figura 16: Modelo representativo de dos sistemas π interactuando en una configuración cara-cara

Este sistema consiste de una capa- σ cargada positivamente situada entre dos nubes de electrones π cargados negativamente. Si dos sistemas π se apilan directamente una encima de otra, una interacción repulsiva se manifiesta. Para representar mejor la distribución de carga electrostática de un sistema π , una serie de cargas puntuales es empleada para cada átomo involucrado en el sistema [45], ver Figura 17.

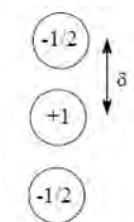


Figura 17: Cargas puntuales para un átomo que contribuye con un electrón al sistema π

Una carga de $+1$ es dada por cada átomo de carbono para su núcleo en un sistema π , y dos cargas $-\frac{1}{2}$ a una distancia, δ , por encima y bajo el plano del sistema π . Esta distancia fue impuesta a 0.47 , basada en el valor experimental del momento cuadrupolar de benceno. [45] Este valor de δ puede aproximarse para otros sistemas π similares.

Basándose en la representación anterior, las geometrías preferidas para las interacciones $\pi \cdots \pi$ pueden ser consideradas. Cuando dos átomos π interaccionan a una distancia fija vertical de 3.4 \AA , [46] pueden orientarse de acuerdo a la Figura 18.

Cuando los dos átomos π se encuentran en una posición cara a cara (ángulo = 0 , equi-

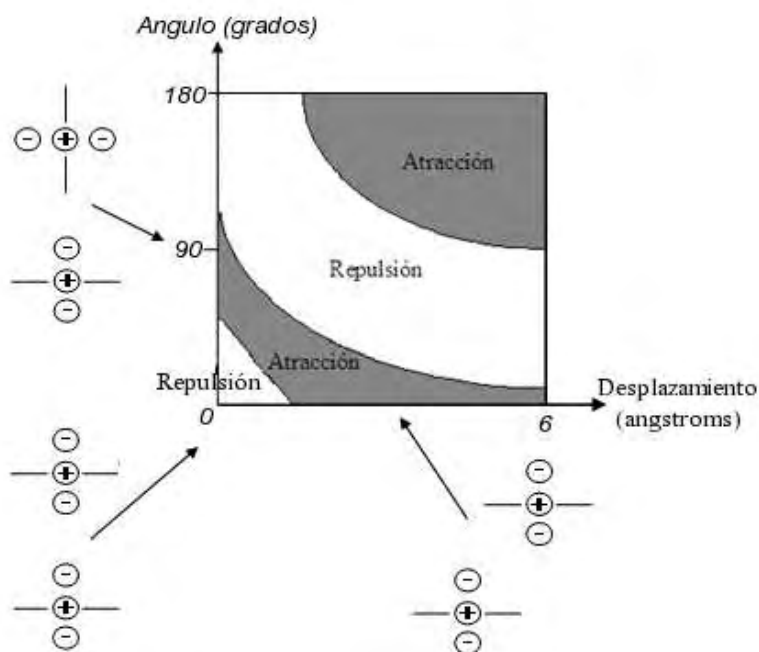


Figura 18: Interacción entre dos átomos π como una función de sus orientaciones

valencia = 0), se observa una repulsión, sin embargo, cuando un átomo se rota arriba de 90° con respecto al otro, se obtiene una geometría que resulta atractiva. Otra geometría atractiva se forma cuando un átomo π se desplaza lateralmente con respecto al otro. Estos resultados para sistemas no polarizados π puede ser resumido con tres reglas: (1) la repulsión $\pi \cdots \pi$ domina en una geometría apilada- π cara a cara; (2) la atracción π - σ domina en una geometría de canto o en forma de T; (3) la atracción π - σ domina en una geometría apilada-desplazada. [45]

Estas reglas se pueden variar por evidencia experimental de las estructuras cristalinas de compuestos aromáticos simples. Ambos tipos de las geométricas atractivas se han observado en las estructuras cristalinas de kekuleno[18] y anuleno. [45] Las geometrías de apilamiento π pronosticadas para el kekuleno también fueron calculadas por la suma de las interacciones electrostáticas y contribuciones de van der Waals sobre todos los átomos. La energía de interacción calculada para kekuleno-kekuleno más favorable es -146 kJ mol^{-1} . [45] Estos resultados muestran como las estructuras cristalinas de compuestos aromáticos son usados para entender las interacciones $\pi \cdots \pi$.

En la presencia de grupos polarizantes (es decir, donadores y aceptores de electrones), las interacciones $\pi \cdots \pi$ pueden adoptar seis posibles orientaciones, Figura 19.

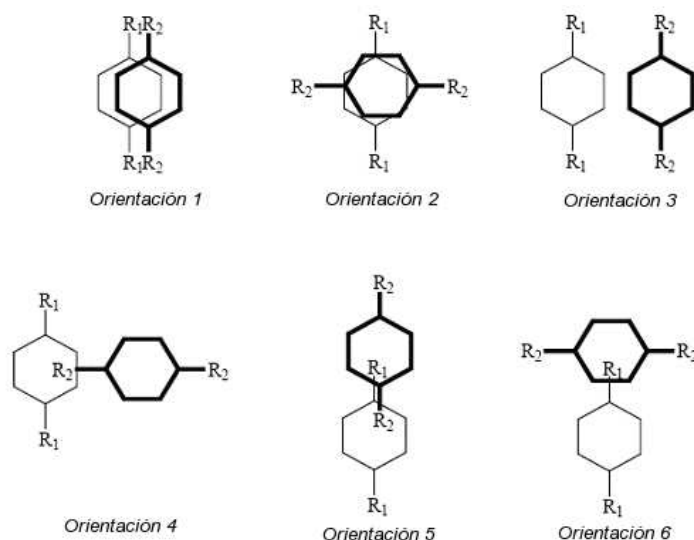


Figura 19: Orientaciones posibles para las interacciones $\pi \cdots \pi$ entre sistemas polarizados π , donde R_1 y R_2 son grupos polarizantes

Basándose en las tres reglas mencionadas, los apilamientos desplazados (orientaciones 3-6) son atractivos, mientras que las geometrías de apilamiento cara a cara (orientaciones 1 y 2) son repulsivas.

Sin embargo, una cuarta regla se puede formular para pronosticar las interacciones $\pi \cdots \pi$ en presencia de grupos polarizantes: el traslape π puede ser favorable en casos donde los átomos en el sitio de contacto son deficientes en electrones π , y desfavorable cuando los átomos en el sitio de contacto son ricos en electrones π [45]. Así, el primer escenario predice apilamiento atractivo cara a cara en la orientación 2. Evidencia experimental de la cuarta regla es validada en la estructura cristalina de la tetrametil-*p*-benzoquinona, Figura 20. [45]



Figura 20: Geometría de la interacción apilamiento cara a cara en la estructura cristalina de tetrametil-*p*-benzoquinona

Estrategias empleadas en Ingeniería de Cristales

En la misma forma que la síntesis covalente emplea protocolos para construir moléculas complejas orgánicas de simples bloques constructores, la síntesis no covalente involucra el uso de metodologías para construir arquitecturas supramoleculares. Sin embargo, las estrategias usadas en la síntesis no covalente aún no han alcanzado el mismo nivel de predicción estructural. Aunque las estrategias están aún siendo desarrolladas para construir ensamblajes pronosticables, un importante avance en ingeniería de cristales ha sido el uso de síntones supramoleculares para construir estructuras extendidas. [32]

Síntones supramoleculares

La ingeniería de cristales es concerniente a la arquitectura sistemática del empaquetamiento cristalino. [47] Esta arquitectura se encuentra gobernada por la química y geometría de las interacciones intermoleculares, las cuales son en efecto, el cemento supramolecular. [48]

Por lo tanto, si los cristales son los equivalentes de las moléculas, entonces la ingeniería de cristales es el equivalente de la síntesis orgánica.

Todas las estructuras cristalinas pueden ser formalmente descritas como redes con las moléculas como nodos y las interacciones intermoleculares representando a las conexiones entre los nodos [49]. Y sus propiedades son un resultado del arreglo molecular en la celda cristalina, la cual es controlada por las interacciones intermoleculares (ver Figura 21).

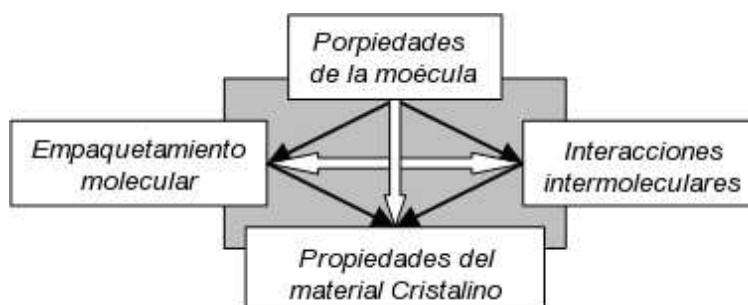


Figura 21: Diseño de materiales cristalinos funcionales a través del control de las interacciones moleculares en el empaquetamiento molecular

De acuerdo a esto, la mejor comprensión de todas las interacciones intermoleculares involucradas, ayuda a predecir el empaquetamiento cristalino para una molécula dada y, por lo tanto, sus propiedades. [50] De tal manera, que la combinación de éstas interacciones establecen la orientación de las moléculas en el sólido para poder predecirse con un razonable grado de aproximación. Estas interacciones pueden ser combinadas por una parte de los grupos funcionales en el esqueleto molecular para generar sintones supramoleculares. Los sintones supramoleculares han sido definidos como “patrones subestructurales los cuales incorporan las características químicas y geométricas de las interacciones intermoleculares ...Ellos son combinaciones espaciales de interacciones intermoleculares las cuales pueden ser reconocidas claramente como elementos de diseño para arquitecturas en estado sólido” [23]. Estos sintones se distinguen de las interacciones intermoleculares en que ellos son derivados de las combinaciones designadas de interacciones y no son lo mismo que las interacciones mismas [32]. Un ejemplo de un sinton es el dímero del ácido carboxílico, el cual incluye dos puentes de hidrógeno $C=O \cdots H-O$ relacionados centrosimetricamente, Figura 22.

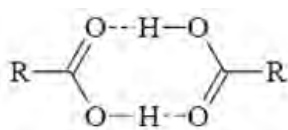


Figura 22: El dímero del ácido carboxílico es un sinton que involucra dos puentes de hidrógeno $O-H \cdots O$ relacionados centrosimetricamente

A pesar de la estricta distinción entre los sintones supramoleculares y las interacciones intermoleculares, hay casos donde ambos aspectos, el químico y el geométrico, de las interacciones intermoleculares están íntimamente ligados, de este modo permite a las interacciones tales como $Cl \cdots Cl$ o $N \cdots Br$ ser consideradas como sintones supramoleculares, Figura 23. [31]

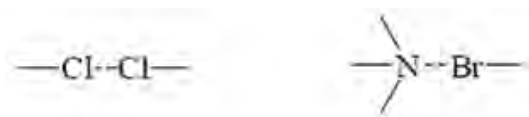


Figura 23: Sintones supramoleculares basados en interacciones intermoleculares $Cl \cdots Cl$ y $N \cdots Br$

Los sintones supramoleculares basados en interacciones intermoleculares pueden ser homoméricos o heteroméricos. Hay instancias donde los patrones homoméricos están formados de dos puentes de hidrógeno idénticos centrosimetricamente relacionados, tal como el dímero de ácido carboxílico. Los sintones supramoleculares heteroméricos constituyen interacciones intermoleculares formadas de dos partes químicas diferentes. Otros sintones que contienen puentes de hidrógeno complementarios y auto-complementarios se muestran en la Figura 24.

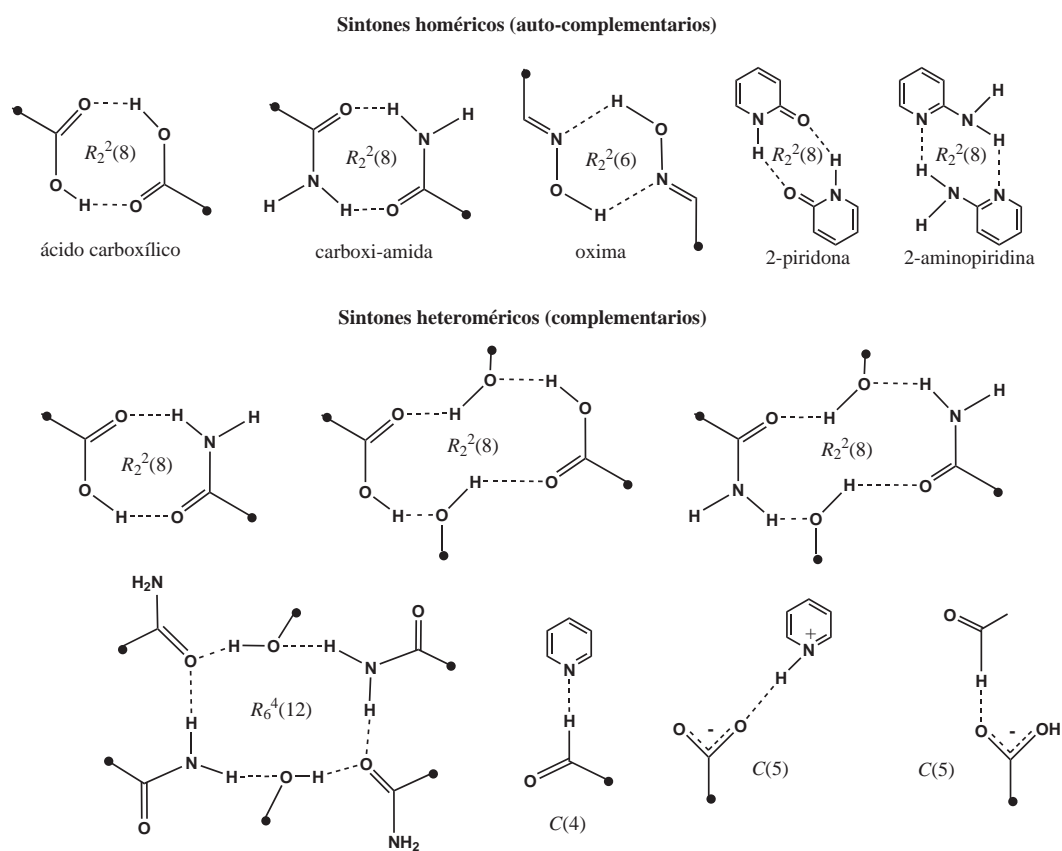


Figura 24: Los sintones supramoleculares mas representativos

Las partes heteroméricas no están solo limitadas a interacciones fuertes; pueden también resultar de una combinación de interacciones fuertes y débiles. Estos tipos de sintones puede formarse usando heterociclos que contienen hidrógenos débilmente ácidos en átomos de carbono orto- al átomo aceptor de puente de hidrógeno. Por ejemplo, cuando un ácido carboxílico entra en contacto con un piridilo, se forma el sinton supramolecular ácido carboxílico-piridina, Figura 25(a), de una combinación de puente de hidrógeno fuerte O-

$\text{H}\cdots\text{O}$ y débil $\text{C-H}\cdots\text{O}$. Se puede diseñar un tipo similar de sinton usando una carboximida en lugar de un grupo ácido carboxílico, Figura 25(b).

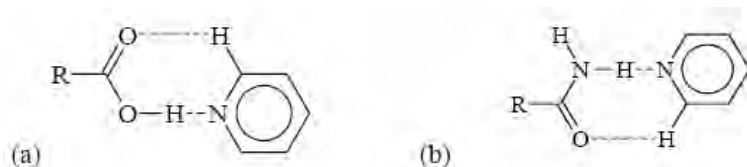


Figura 25: Los sintones supramoleculares: (a) ácido carboxílico \cdots piridina y (b) carboximida \cdots piridina

El término sinton fue tradicionalmente usado en síntesis orgánica para representar la característica estructural clave en una molécula. [51] Más tarde la ingeniería de cristales hace notar las propiedades de las interacciones intermoleculares como la contraparte supramolecular, retomando el termino “sinton”, el cual, es ahora usado de manera original. Análogamente, dentro de la síntesis orgánica convencional persiste el termino sinton, sólo que enfocado en el análisis retrosintético. Por tal motivo, en la ingeniería de cristales, la palabra sinton se refiere a una unidad estructural (arreglo espacial de moléculas) dentro de una supermolécula, la cual puede ser formada ó ensamblada por operaciones sintéticas conocidas ó concebibles que involucren interacciones intermoleculares específicas. De esta manera, la ingeniería de cristales puede reconocer y diseñar sintones que sean bastante energéticos para ser intercambiados de una estructura a otra, lo cual asegura su generalidad y la hace predecible. [52]

Los sintones supramoleculares antes mencionados son solo ejemplos de una biblioteca de sintones que pueden ser empleados en ingeniería de cristales para construir arquitecturas supramoleculares de dimensión cero, uni-, bi- y tri-dimensionales.

Tectones moleculares

Aunque los cristales son descritos por traslación en todas las direcciones del espacio (periodicidad en tres direcciones espaciales) de la celda unitaria, no obstante, por considerarlos cristales como entidades supramoleculares, [1, 53] pueden ser descritos en términos de redes moleculares por análisis de las interacciones intermoleculares involucradas (patro-

nes específicos de reconocimiento) y sus características geométricas. [31]

En contraste con las moléculas discretas, las redes moleculares poseen simetría traslacional. Ellas pueden considerarse como ensamblajes moleculares en las cuales los patrones de interacción específica se repiten a través del espacio. En otras palabras, los temas repetidos en un diseño de reconocimiento ó sintones supramoleculares, [32] toman lugar entre los compuestos moleculares conformando el cristal convertido en nodos ensamblados de la red. La dimensionalidad de la red molecular depende del número de traslaciones que operan en el nivel de nodos ensamblados. [33] Así, las redes uni-dimensionales (1D) se forman cuando una simple traslación toma lugar. Similarmente, las redes bi-dimensionales (2D) y tri-dimensionales (3D) se definen cuando dos o tres traslaciones toman lugar respectivamente, Figura 26.

Aunque, en principio, las redes moleculares se pueden obtener en cualquier tipo de materia condensada tal como solución, gel o estado sólido, la fase cristalina ha sido ampliamente usada debido a la posibilidad de llevar a cabo estudios estructurales precisos por métodos de difracción de rayos-X. [31]

Esta forma de análisis de los cristales moleculares en términos de redes es llamada tectónica molecular. [31] Esta aproximación conduce a la definición de tectón [54] como la unidad de construcción, formada por un bloque constructor molecularmente activo, así como estructural y energéticamente definido, que realiza un ensamblaje programado basado en procesos de reconocimiento molecular que permiten reconocerse uno al otro. En otras palabras, tectón es una unidad molecular activa de construcción (bloque constructor) que porta sitios de reconocimiento. Esta programación molecular lleva a la formación de redes moleculares con dimensionalidad y conectividad predefinidas, y es dirigida por la naturaleza y localización de sitios de reconocimiento dentro de la estructura del tectón.

El potencial de la tectónica molecular se relaciona con el hecho de que no solo permite la descripción de un cristal dado en términos de redes, sino que también permite predefinir redes moleculares para ser concebidas a través del diseño específico de tectones. En estas circunstancias, paralelamente se podría esquematizar entre la síntesis molecular, la cual

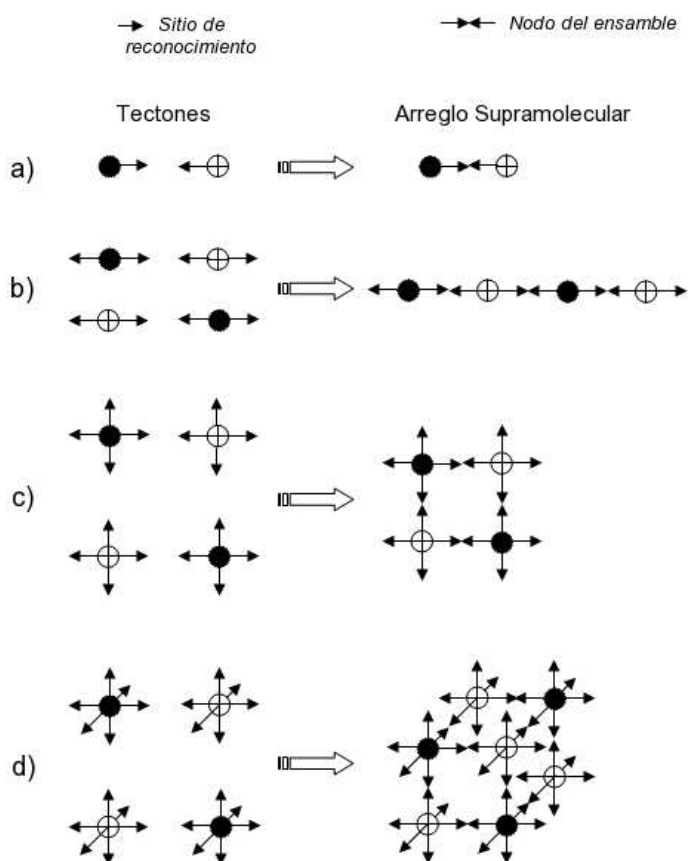


Figura 26: Representación esquemática de a) arquitecturas de dimensión cero, b) cadenas 1D, c) redes 2D y d) 3D, formadas en procesos de reconocimiento molecular entre tectones complementarios ensamblados por nodos y sus traslaciones en 1, 2 y 3 direcciones en el espacio, respectivamente

trata con la conexión de átomos por enlaces covalentes para generar moléculas, y la síntesis supramolecular [1], la cual concierne a la formación de redes a través de interacciones intermoleculares reversibles, Figura 27. [31]

Los tectones se preparan a través de síntesis covalente, permitiendo la construcción de la entidad molecular activa con información geométrica definida, en la cual, los sitios de reconocimiento (información de la interacción intermolecular) son conectados.

Con el actual nivel de comprensión sobre las interacciones intermoleculares y la habilidad para dirigir las un poco, es posible concebir redes moleculares con estructuras predecibles en términos de conectividad con un aceptable grado de confianza. [30]

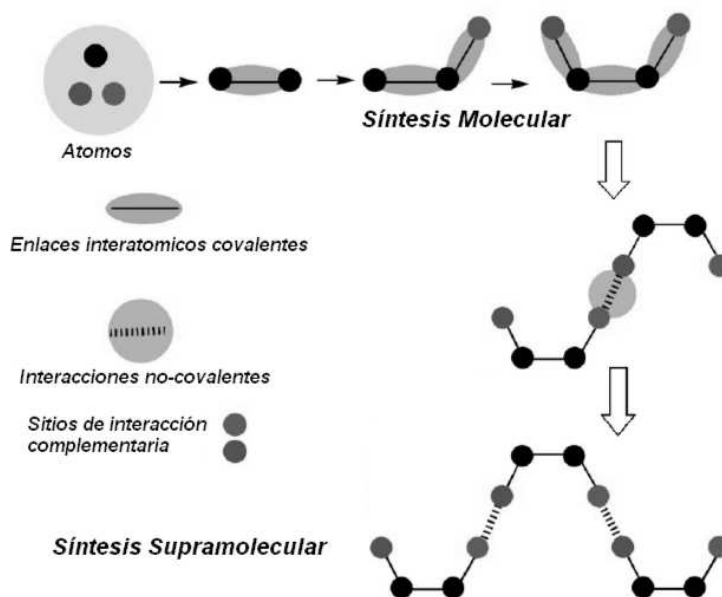


Figura 27: Síntesis Molecular basada en enlaces covalentes para formar tectones que conducen a la Síntesis Supramolecular basada en uniones reversibles para generar redes

Arquitecturas de dimensión cero

La más simple arquitectura supramolecular es una estructura de dimensión cero, la cual es un sistema discreto constituido de moléculas mantenidas unidas por síntones supramoleculares. Un ejemplo de una estructura de dimensión cero es el dímero del ácido benzoico, Figura 28(a). [52]



Figura 28: Estructuras de dimensión cero en el dímero del ácido benzoico (a) y en el sistema heteromérico ácido benzoico···piridina (b)

Las estructuras de dimensión cero pueden también incluir síntones heteroméricos tal como ácido carboxílico···piridina, el cual es ilustrado en el sistema heteromérico ácido benzoico···piridina, Figura 28 3(b). [52]

Arquitecturas uni-dimensionales

Las estructuras de dimensión cero pueden ser extendidas a cadenas, cintas y escaleras infinitas uni-dimensionales. Esta extensión se efectúa mediante el ensamble de moléculas que poseen por lo menos dos sitios de reconocimiento. La forma de las cadenas 1D depende del ángulo entre los sitios de reconocimiento. Como muestra, el ácido tereftálico contiene dos ácidos carboxílicos separados a 180° uno con respecto al otro, y mediante el ensamble de estas moléculas, se forma una cadena lineal, Figura 29. [55]



Figura 29: Una cadena lineal infinita formada mediante el ensamble de moléculas de ácido tereftálico

El ácido isoftálico también forma una cadena infinita uni-dimensionada; sin embargo, puesto que el ángulo entre los dos grupos ácido carboxílico es de 120° , la resultante cadena adopta un patrón tipo zig-zag, Figura 30. [56]

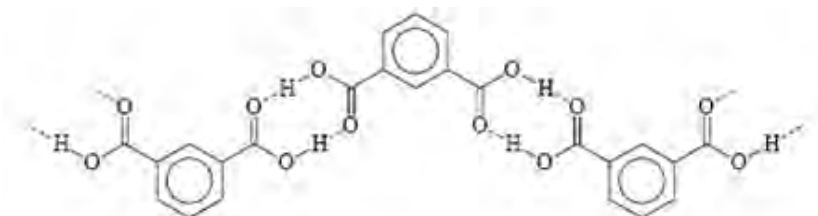


Figura 30: Una cadena infinita tipo zig-zag formada por el ensamble de moléculas de ácido isoftálico

El ensamble de arquitecturas 1D no se limita solo a puentes de hidrógeno. Los enlaces de coordinación formados de un ion metálico con una geometría lineal y ligantes orgánicos bifuncionales, también pueden ser empleados para construir cadenas 1D. Por ejemplo, la combinación de iones metálicos de Ag(I) y 4,4'-bipiridina produce una cadena lineal infinita vía enlaces de coordinación, Figura 31. [57]

También es posible generar ensambles uni-dimensionales a través de una combinación de enlaces de coordinación y puentes de hidrógeno. [57]

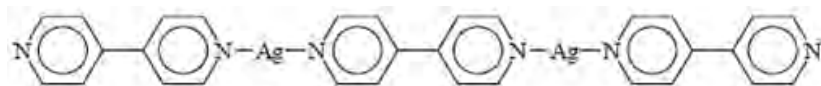


Figura 31: Cadena lineal infinita formada por Ag(I) y 4,4'-bipiridina usando enlaces de coordinación

Un ligante que contiene ambos sitios de coordinación y la posibilidad de formar un puente de hidrógeno puede usarse en conjunción con un ion metálico que posea una geometría de coordinación lineal, por el cual el sitio de coordinación en el ligante forme un enlace de coordinación con el ion metálico y las interacciones puente de hidrógeno con otro ligante vía puentes de hidrógeno. Un ejemplo de una cadena infinita 1D que emplea tal estrategia es construida a partir de iones Ag (I) y ligantes de 3-aldoximapiridina a través de enlaces de coordinación y puentes de hidrógeno, Figura 32. [58]

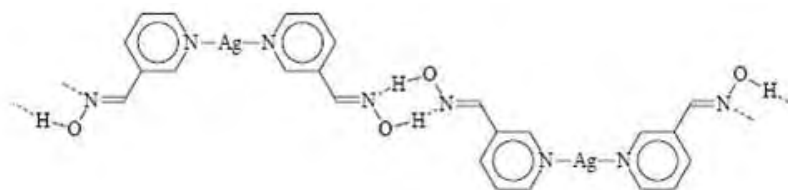


Figura 32: Cadena infinita 1D formada a partir de Ag(I) y 3-aldoximapiridina vía enlaces de coordinación y puentes de hidrógeno

Arquitecturas bi-dimensionales

Las arquitecturas 2D se presentan cuando las moléculas poseen dos sitios de reconocimiento, de manera que un sistema 1D se extiende a uno 2D. [59] En el caso del ácido trimesico, el cual contiene un ácido carboxílico más que el ácido isoftálico, el entre cruzamiento de las cadenas formadas por fragmentos de ácido isoftálico genera una arquitectura 2D tipo panel. Figura 33. [60]

Las arquitecturas supramoleculares bi-dimensionales también han sido construidas usando enlaces de coordinación.

En particular, las rejillas cuadradas 2D han sido ensambladas empleando iones metálicos con geometrías de coordinación cuadradas planas u octaédricas y ligantes orgánicos

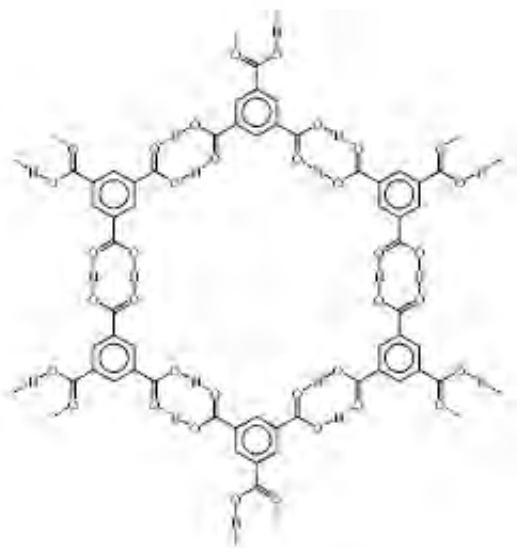


Figura 33: Cadena infinita 2D tipo panal formada por auto-ensamble de moléculas de ácido trimésico

bifuncionales. En el caso de los iones Ni(II) y ligantes 4,4'-bipiridina, forman una red cuadrada 2D, coordinándose en sitios ecuatoriales del ion metálico, ver Figura 34. [61]

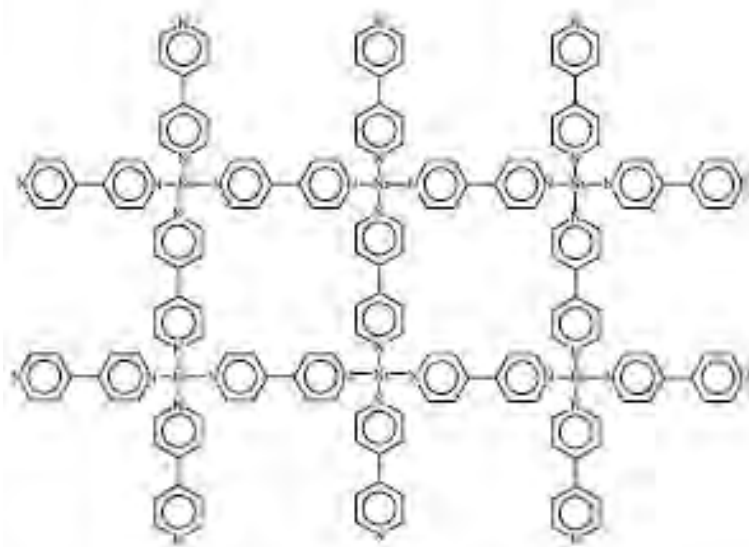


Figura 34: Una red cuadrada 2D formada por iones Ni(II) y ligantes 4,4'-bipiridina

Las arquitecturas 2D también se han sintetizado a través de una combinación de enlaces de coordinación y puentes de hidrógeno. [62, 63] Por ejemplo, se han preparado láminas híbridas iorgánicas-orgánicas usando iones Ni(II) y 4-oximapiridina, por lo cual el nitrógeno

de la piridina en cada ligante se coordina en los sitios ecuatoriales del ion metálico mientras que el motivo oxima forma los puentes de hidrógeno O-H...O, ver Figura 35. [63]

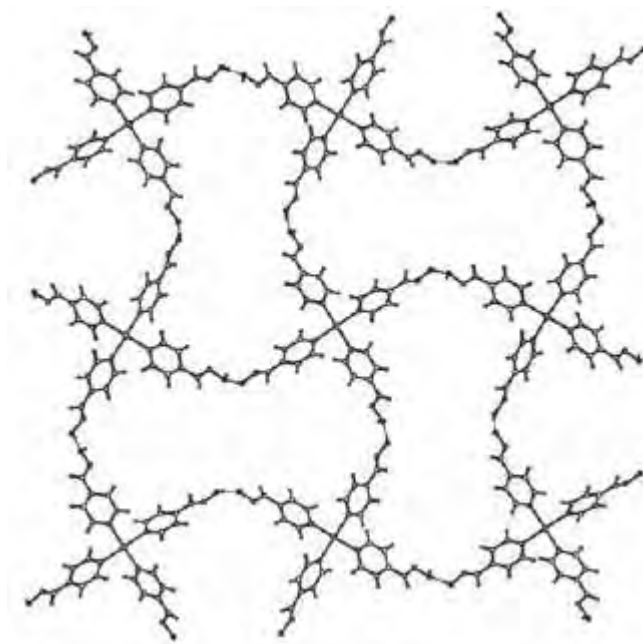


Figura 35: Una lámina híbrida inorgánica-orgánica 2D formada de iones Ni(II) y 4-oximapiridina vía enlaces de coordinación y puentes de hidrógeno

Esta estrategia también se ha extendido para incluir nodos cuadrados planos, permitiendo la síntesis de redes cuadradas 2D a través del uso de centros Pt(II), los cuales tienen una fuerte preferencia hacia geometrías cuadradas planas, como en el caso del compuesto $[\text{Pt}(\text{L})_2(\text{HL})\cdot\text{H}_2\text{O}]$ L = isonicotinato, ver Figura 36. [63]

Arquitecturas tri-dimensionales

Las estructuras 2D son las más sofisticadas de los sistemas supramoleculares en ingeniería de cristales porque requieren extensiones de los bloques constructores en todos los sitios de coordinación espacial. Simultáneamente, también en ellos se encuentran mayores aplicaciones en materiales porosos y catalíticos, debido a los poros o cavidades creadas en estos materiales. Estos sistemas 3D pueden ser construidos en estructuras discretas o infinitas. Las estructuras discretas usualmente adoptan formas polihédricas o de alta-simetría, y pueden ser construidas de una combinación de los iones metálicos y ligandos orgánicos,

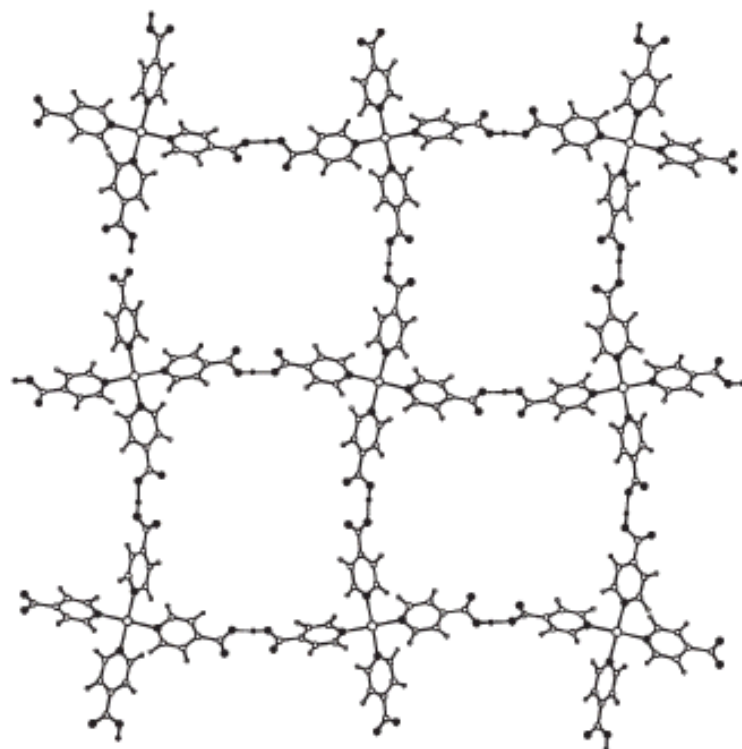


Figura 36: Sección de una red cuadrada generada por iones Pt(II) e isonicotinato a través de puentes de hidrógeno

ambos con geometrías específicas, a través de enlaces de coordinación, Figura 37. [64]

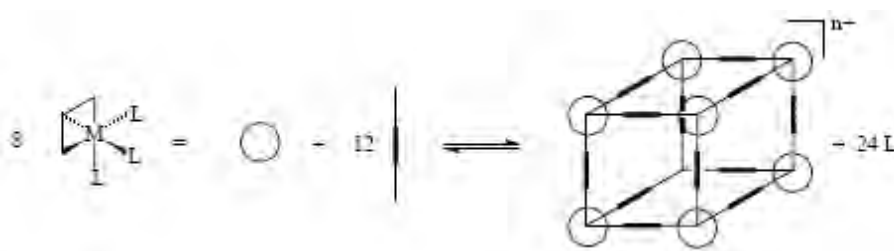


Figura 37: Una arquitectura discreta 3D basada en iones metálicos y ligantes orgánicos

Las arquitecturas infinitas pueden ser construidas de iones metálicos y ligantes orgánicos vía enlaces de coordinación, las cuales en muchos casos pueden también ser estructuralmente fuertes y altamente porosas. [65] Por ejemplo, la combinación de un dímero centrosimétrico de oxalato de cobre con el ácido adamantano-1,3,5,7-tetracarboxílico permiten la formación de un material poroso, una red 3D, Figura 38. [66]

Arquitecturas 3D infinitas también pueden ser construidas de bloques constructores

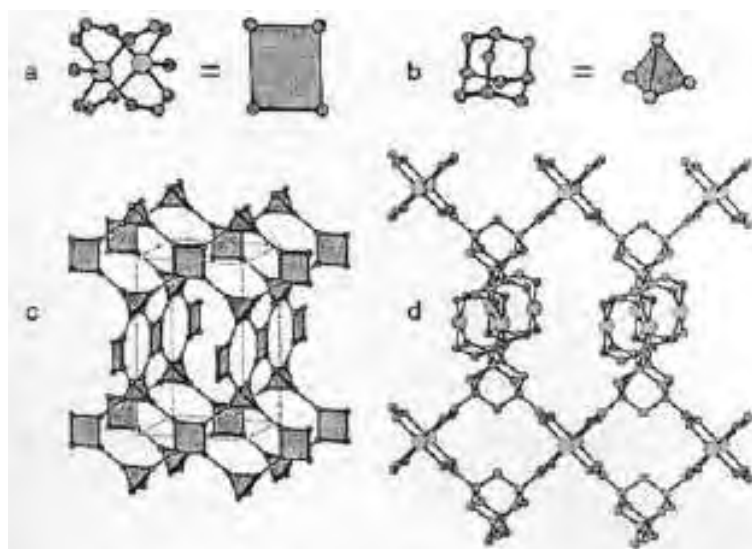


Figura 38: Construcción de un material poroso, una red 3D usando un dímero centrosimétrico de oxalato de cobre y ácido 1,3,5,7-adamantano tetracarboxílico vía enlaces de coordinación

orgánicos vía puentes de hidrógeno. [32, 67, 68] En la estructura cristalina del ácido adamantano-1,2,5,7-tetracarboxílico se forma una estructura 3D tipo diamante, en la cual los motivos del ácido carboxílico se acomodan tetrahedralmente al rededor del centro del adamantil, Figura 39. [69]

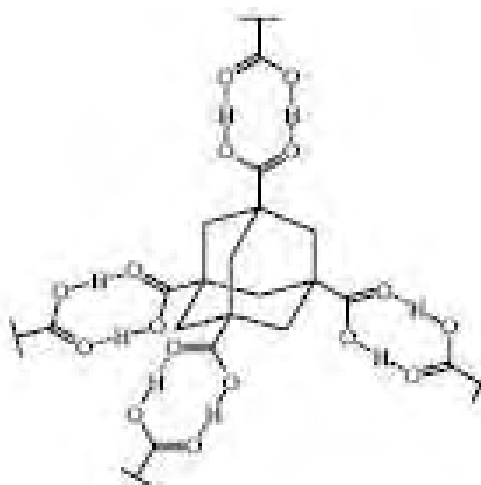


Figura 39: Arquitectura 3D tipo diamante formada de moléculas de ácido adamantano-1,3,5,7-tetracarboxílico conectadas por el sinton ácido carboxílico

También hay casos cuando las arquitecturas 3D se construyen de una combinación de

enlaces de coordinación y puentes de hidrógeno, aunque son raras. [25, 70, 71, 72] Un ejemplo de tales estructuras involucra el uso de iones Ag(I) y ligantes isonicotinamida, en las cuales los iones Ag(I) adoptan una geometría trigonal y cada complejo de Ag(I) se conecta vía puentes de hidrógeno auto-complementarios amida... amida, Figura 40. [72]

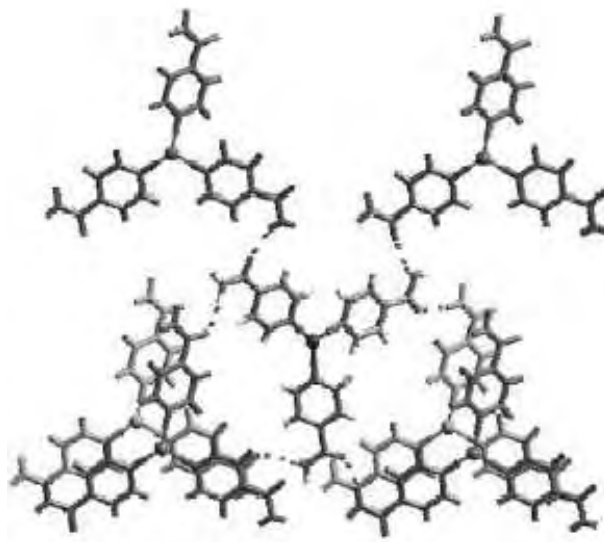


Figura 40: Arquitectura 3D formada por iones Ag(I) trigonales y ligantes isonicotinamida a través de enlaces de coordinación y puentes de hidrógeno

Polímeros de coordinación

Como ya se ha venido mencionando anteriormente, además de las interacciones intermoleculares o no-covalentes como parte principal en la construcción de compuestos supramoleculares, igualmente forman una parte muy importante los enlaces de coordinación metal-ligante.

Los polímeros de coordinación, también conocidos como redes de coordinación metal-orgánicas, son compuestos metal-ligante que se extienden “infinitamente” en una, dos o tres dimensiones (1D, 2D o 3D, respectivamente) vía enlaces metal-ligante más o menos covalentes, ver Figura 41.

El ligante puede ser un grupo conector orgánico. Por lo menos en una dimensión, los átomos del metal solamente pueden conectarse por estos ligandos orgánicos. Además, por lo menos un átomo de carbono debe estar colocado entre los átomos donadores. El último

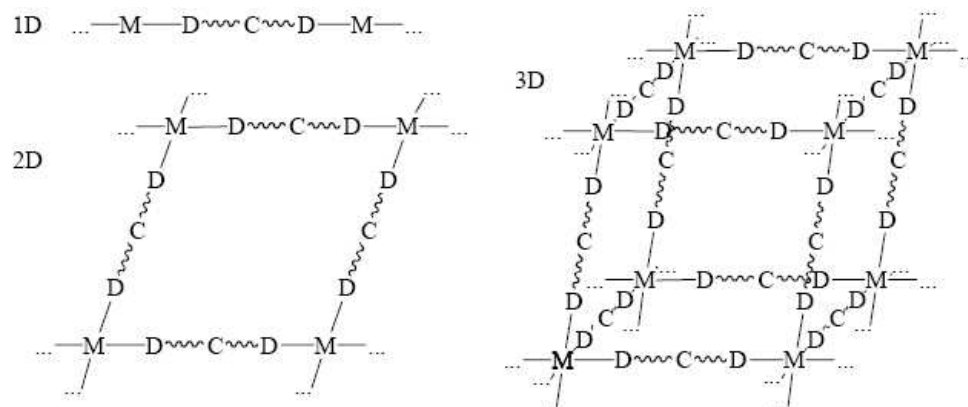


Figura 41: Polímeros de coordinación 1D, 2D y 3D con ligantes conectores orgánicos
Los átomos donadores pueden ser O, N, S, etc.

requisito excluye grupos tales como óxidos orgánicos (RO^-), organofosfonatos (RPO_3^{2-}) o organosulfonatos (RSO_3^-), los cuales se conectan con su único grupo terminal “inorgánico”, de dar origen a polímeros de coordinación. A los ensamblajes metal-ligante infinitos donde la conectividad metal-orgánica es interrumpida por conectores “inorgánicos”, tales como $-(\text{R,H})\text{O}-$, $-\text{Hal}^-$, $-\text{CN}-$, $-\text{N}_3-$, $-(\text{R,O})\text{PO}_3^-$, $-(\text{R,O})\text{SO}_3^-$ o donde una red extendida inorgánica metal-ligante es alineada por sólo ligantes orgánicos terminales, se les llama materiales híbridos orgánicos-inorgánicos (Figura 42).

Las interacciones débiles no covalentes, tales como los puentes de hidrógeno o los apilamientos $\pi \cdots \pi$, son importantes para el empaquetamiento cristalino de las cadenas 1D, redes 2D y sistemas 3D. Sin embargo, las arquitecturas supramoleculares multi-dimensionales de complejos metálicos ensamblados por puentes de hidrógeno (ver Figura 42) no se consideran polímeros de coordinación.

Los ligantes en polímeros de coordinación

Los ligantes usados en la construcción de polímeros de coordinación sirven para conectar entre sí a los iones metálicos. Por lo que se requiere de ligantes multi-dentados con dos o más átomos donadores. Tales ligantes conectores se llaman di-, tri-, tetra-tópicos dependiendo del número de átomos donadores. De especial importancia son los ligantes conectores *rígidos* puesto que ellos permiten un cierto control de las consecuencias estéri-

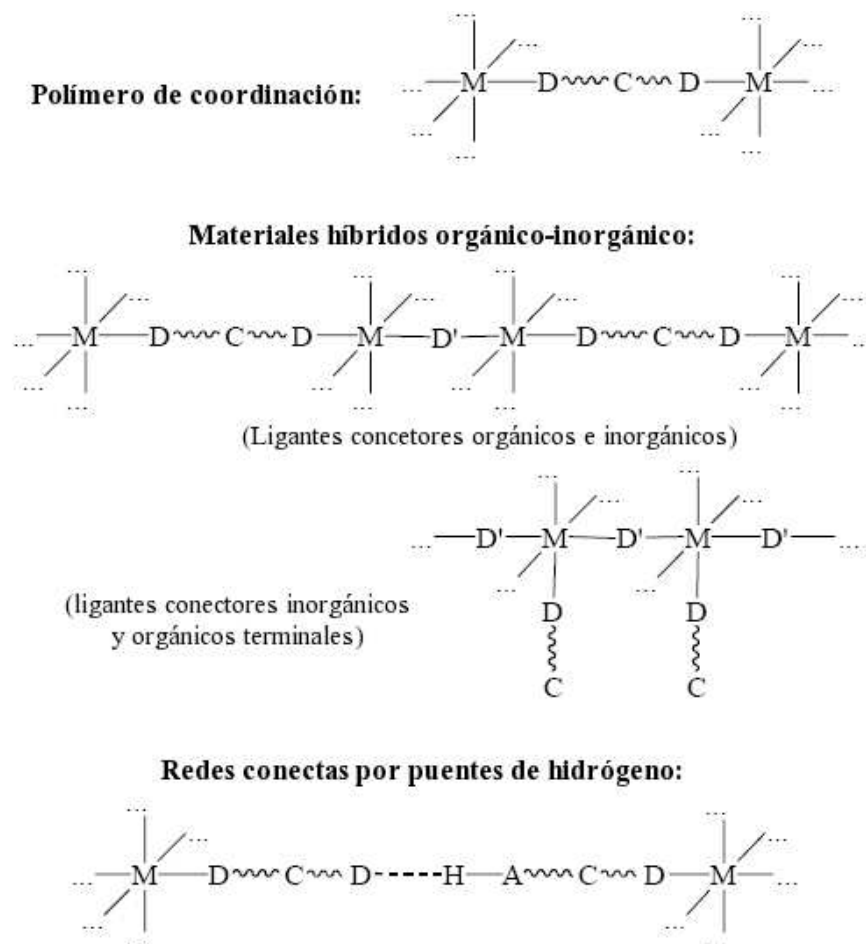


Figura 42: Polímeros de coordinación y otras estructuras extendidas metal-ligante. Solo una dirección es mostrada. Los átomos donadores pueden ser O, N, S, etc.

cas en los procesos de auto-ensamble, forzadas por la geometría del ligante y la geometría de coordinación del átomo central. La diversidad de compuestos orgánicos es, por supuesto, la base para la variedad de las topologías estructurales. Al seleccionar cuidadosamente los ligantes orgánicos se puede aspirar a modular las propiedades físicas y así, generar materiales con aplicaciones en catálisis, conductividad eléctrica, luminiscencia, magnetismo, óptica no-lineal, etc. Los ligantes con nitrógeno y oxígeno como átomos donadores resaltan prominentemente en la construcción de polímeros de coordinación.

Métodos de Síntesis

Los métodos de síntesis para compuestos de coordinación supramoleculares son de esencial interés en el sentido de generar buena calidad de mono cristales estables para mediciones de difracción de rayos-X.

Crecimiento de Cristales

El mayor logro en crecimiento de cristales para un experimento de difracción de rayos-X en monocristal es, obviamente, crecer monocristales del tamaño adecuado. El tamaño óptimo para un cristal es uno cuyas dimensiones estén entre los 0.2-0.4 mm en por lo menos dos de las tres dimensiones. [73]

Los factores que afectan el tamaño durante el crecimiento del cristal son la solubilidad del compuesto en el disolvente elegido para recristalización, el número de sitios de nucleación, la agitación mecánica del sistema y el tiempo. [74]

Disolvente. Elegir un disolvente en donde el compuesto es moderadamente soluble. Si el soluto es demasiado soluble, éste generará un tamaño de cristal pequeño. Evitar disolventes en los cuales el compuesto forme soluciones supersaturadas; las soluciones supersaturadas tienden a generar cristales demasiado pequeños. [74]

Nucleación. Los pocos sitios en los cuales los cristales comienzan a crecer resultarán grandes. Esto es deseable. Mientras que muchos sitios de nucleación generan en promedio un menor tamaño de cristal, lo cual no es deseable. En muchos ambientes de recristalización, el polvo en el ambiente provee sitios de nucleación. Por tal motivo es importante minimizar el polvo u otras partículas extrañas en el ambiente de cristalización. [74]

Agitación. El disturbio mecánico del recipiente donde se lleva a cabo el crecimiento del cristal genera cristales muy pequeños. Es necesario permitir el crecimiento de los cristales con un mínimo de disturbio en un lugar quieto, en un rincón abandonado y, si es posible, olvidarse de él por una semana. [74]

Tiempo. Es relacionado al disturbio. Los cristales completamente reconocen que la paciencia es una virtud y premiará a aquellos que la practiquen. [74]

Técnicas de Crecimiento de Cristales

El crecimiento de cristales es un arte, y pueden existir muchísimas variaciones en las recetas básicas. [74] Las técnicas elegidas dependen mucho de las propiedades químicas del compuesto: su sensibilidad al aire, a la humedad, etc.

Evaporación Lenta. Esta es la más sencilla forma de generar cristales y se trabaja mejor para compuestos no sensibles a las condiciones ambientales. Se prepara una solución saturada o casi saturada del compuesto en un disolvente donde sea estable, luego se transfiere a un recipiente sumamente limpio y se cubre, donde se llevará a cabo el crecimiento del cristal. La cubierta del contenedor no debe estar herméticamente sellada. Papel aluminio con algunos pequeños hoyos hechos por una aguja funciona muy bien, o una delgada pieza de vidrio con tapas de microscopio usadas como un espaciador también es un buen truco que funciona muy bien. Poner el contenedor en un lugar quieto fuera de cualquier área de trabajo y permitir su evaporación. Este método funciona mejor cuando hay suficiente material para saturar por lo menos unos pocos mililitros de disolvente. [74]

Enfriamiento Lento. Esta es una buena técnica para sistemas soluto-disolvente que son un poco menos solubles y el punto de ebullición del disolvente es menor a 100°C. Se prepara una solución saturada del compuesto, se calienta justo hasta llegar a ebullición. Se transfiere al solución a un tubo de ensayo grande y se tapa. El tubo de ensayo se coloca en un frasco *Dewar* con agua caliente (a una temperatura de tan solo un par de grados abajo del punto de ebullición del disolvente). El nivel del agua debe exceder al disolvente en el tubo de ensayo, pero no debe exceder la altura del tubo de ensayo. Se tapa el frasco *Dewar* con un tapón de corcho y se deja reposar el recipiente por una semana. En una versión más elaborada de esta técnica se emplea un horno con termostato en lugar de un frasco *Dewar*. [74]

Difusión de Vapor. Este método es bueno para cantidades en miligramos de material. Se prepara una solución de la sustancia usando un disolvente (S1) y se coloca en un tubo de ensayo. Un segundo disolvente (S2) se coloca en un recipiente cerrado. S2 se elige tal que cuando la mezcla con S1 el soluto se vuelva menos soluble. El tubo de ensayo con S1

es entonces colocado en el recipiente y se sella. La baja difusión de S2 en el tubo de ensayo y S1 en el otro causará la formación de los cristales. Si S2 es más volátil que S1, el nivel del disolvente incrementará e inhibirá aglomerados microcristalinos formados sobre las paredes del tubo. [74]

Difusión de disolvente. Este método también es bueno para cantidades en miligramos de materiales que son sensibles al aire y a la humedad. Se disuelve el soluto en S1 y se coloca en un tubo de ensayo. Se gotea muy lentamente S2 en el tubo tal que S1 y S2 formen una capa discreta. Este método será exitoso sólo si la densidad de S2 < S1 y si la capa del disolvente se hace con sumo cuidado. Una jeringa es la mejor forma de adicionar el segundo disolvente. El tubo delgado facilita la formación de la capa. Tubos de Resonancia Magnética Nuclear de cinco mililitros son excelentes recipientes en esta técnica. Diclorometano/Eter es una buena combinación de disolventes. [74]

Difusión del Reactante. Es similar a los otros métodos de difusión, excepto que las soluciones de los reactantes permiten la difusión de uno en otro. Si el producto de la reacción es insoluble, los cristales del producto se formará donde los reactantes se mezclen. [74]

Sublimación. Ideal para cristales volátiles y sensibles al aire. La primera forma es simplemente sellar una muestra bajo vacío dentro de un tubo de vidrio y colocar el tubo dentro de un horno por unos pocos días o semanas. Grandes cristales tienden a crecer a expensas de los más pequeños. [74]

Un segundo método es sellar un extremo de una larga pieza de tubo de vidrio y ponerla junto con un adaptador de vacío (o una válvula de Young/Ace/Kontes) en el otro lado del tubo. La muestra se coloca en el extremo sellado y se sella con un tapón de madera, el cual limpia el tubo al ser empujado a lo largo de él y sirve para prevenir material con masa cruda golpeando a lo largo del tubo mismo. El tubo entonces se evacua e inserta dentro de un tubo largo de cobre, el cual sirve para producir un gradiente de temperatura. El extremo sellado del tubo (donde se encuentra la muestra) y la chaqueta de cobre se calientan en un baño de aceite. El tubo puede ser removido por vacío. [74]

Convección. Uno puede intentar crecer cristales por convección al crear un gradiente térmico en el recipiente donde se desea generar el cristal. La idea detrás de éste método es

que la solución se vuelva más saturada en la parte caliente del recipiente y se transfiera a la región más fría donde la nucleación y el crecimiento del cristal ocurren. [74]

Contraiones. Si el compuesto es iónico, y no genera cristales estables con un contraión dado, es recomendable realizar una reacción de metátesis para cambiar el contraión. Muy frecuentemente la calidad del cristal puede mejorarse cuando se usa un contraión diferente. Los iones de tamaño similar tienden a empacar a la vez mejor y subsecuentemente generan mejores cristales. Además, también es posible generar propiedades físicas más deseables para el cristal. Por ejemplo, la sal de sodio y el compuesto pudieran ser higroscópicos, pero la sal de tetrametil amonio podría no serlo ó serlo poco menos. Cuando sea posible seleccionar contraiones, se deben evitar iones que contengan grupos voluminosos no rígidos (como tetrabutil amonio). Es recomendable usar iones que tengan flexibilidad conformacional muy limitada. Se debe asegurar que el ion a intercambiar no reaccione con el ion de interés. [74]

Factores determinantes en el arreglo cristalino. Por otro lado, existen ciertos factores en la formación de un cristal que rigen el arreglo estructural, empaquetamiento cristalino o en dado caso, el arreglo supramolecular. Estos factores son enlistados a continuación:

1. Naturaleza del ion metálico

- ☞ Tamaño
- ☞ Geometría de coordinación
- ☞ Ácidos de Lewis

2. Naturaleza del ligante bloqueador

- ☞ Tamaño
- ☞ Flexibilidad conformacional

3. Naturaleza del ligante conector

- ☞ Tamaño

- ☞ Flexibilidad conformacional
- ☞ Posición de los grupos funcionales

4. Naturaleza del contraión

- ☞ Tamaño
- ☞ Geometría
- ☞ Habilidad para coordinarse

5. Condiciones experimentales

- ☞ Técnica de cristalización empleada
- ☞ Temperatura
- ☞ Disolvente o disolventes de cristalización
- ☞ pH
- ☞ Impurezas
- ☞ Presencia o ausencia de un huésped.

Pequeñas modificaciones en cualquiera de estos factores pueden generar cambios significativos en los patrones estructurales del arreglo cristalino.

Bibliografía

- [1] *Supramolecular Chemistry: Concepts and Perspectives*, J.-M. Lehn; VCH: Weinheim, **1995**.
- [2] M. Eigen *Naturwissenschaften*, **1971**, *58*, 465; F. E. Yates *Self-Organizing Systems* (ed) **1987** (New York: Plenum).
- [3] J.-M. Lehn *Proc. Natl Acad. Sci. USA*, **2002**, *99*, 4763; J.-M. Lehn *Science*, **2002**, *295*, 2400.
- [4] *Our Cosmic Habitat*, M. J. Rees, (Princeton, NJ: Princeton University Press), **2003**; *Cosmology: A Very Short Introduction*, P. Coles, (Oxford Paperbacks), **2001**; P. G. Ferreira, *Physics World*, **2003**, (April) 27.
- [5] *Special Feature Proc. Natl Acad. Sci. USA*, **2002**, *99*, 4762; *Viewpoints, Science*, **2002**, *295*, 2400.
- [6] J.-M. Lehn, *Angew. Chem. Int. Edn*, **1988**, *27*, 89; J.-M. Lehn *Angew. Chem. Int. Edn.*, **1990**, *29*, 1304.
- [7] *Comprehensive Supramolecular Chemistry*, J. L. Atwood, J. E. D. Davies, D. D. MacNicol, Vögtle F, J.-M. Lehn (ed), (Oxford: Pergamon), **1996**.
- [8] M. Edelwirth, J. Freund, S. J. Sowerby, W. M. Heckl, *Surface Science*, **1998**, *417*, 201.
- [9] D. Philp, J. F. Stoddart, *Synlett.*, **1991**, 445.

- [10] J. S. Lindsey, *New J. Chem.*, **1991**, *15*, 153.
- [11] B. Alberts, D. Bray, J. Lewis, M. Raff, K. Roberts, J. D. Watson, *Molecular Biology of the Cell*, **1994**, (Garland, New York).
- [12] K. E. Schwiebert, D. N. Chin, J. C. MacDonald, G. M. Whitesides, *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, *118*, 4018.
- [13] L. Schmidt-Mende, A. Fechtenkotter, K. Mullen, E. Moons, R. H. Friend, J. D. MacKenzie, *Science*, **2001**, *293*, 1119.
- [14] C. De Rosa, D. Park, E. L. Thomas, B. Lotz, *Nature*, **2000**, *205*, 433.
- [15] G. M. Whitesides, *Sci. Am.*, **1995**, *273*, (3), 146.
- [16] B. Olenyuk, J. A. Whiteford, A. Fechtenkotter, P. J. Stang, *Nature*, **1999**, *398*, 796.; J. M. Lehn, *NATO ASI Ser. Ser. E*, **1996**, *320*, 511.
- [17] M. Fujita, Y. J. Kwon, S. Washiza, K. Ogura, *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, *116*, 1151.
- [18] *Supramolecular Architecture* (Ed.: T. Bein): ACS Symp. Ser., **1992**, 499.
- [19] O. Ermer, *Adv. Mater.*, **1991**, *3*, 608; K. Inoue, T. Hayamizu, H. Iwamura, D. Hashizume, Y. Ohashi, *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, *118*, 1803.
- [20] *Comprehensive Supramolecular Chemistry*, R. Robson, *Vol. 6* (Eds.: J. L. Atwood, J. E. D. Davies, D. D. MacNicol, F. Vögtle, J.- M. Lehn), Pergamon, New York, **1996**, 733.
- [21] *Crystal Engineering. The Design of Organic Solids*, G. R. Desiraju, Elsevier, Science Publishers B. V.: Amsterdam, **1989**.
- [22] M. C. Etter, *Acc. Chem. Res.*, **1990**, *23*, 120.
- [23] *The Crystal as a Supramolecular Entity*, G. R. Desiraju, John Wiley & Sons, Ltd., **1996**.

- [24] D. N. Reinhoudt, M. C. -Calama, *Science*, **2002**, *295*, 2403.
- [25] C. B. Aakeröy, A. M. Beatty, *Aust. J. Chem.*, **2001**, *54*, 409.
- [26] M. C. T. Fyfe, J. F. Stoddart, *Acc. Chem. Res.*, **1997**, *30*, 393.
- [27] G. M. Whitesides, E. E. Simanek, J. P. Mathias, C. T. Seto, D. N. Chin, M. Mammen, D. M. Gordon, *Acc. Chem. Res.*, **1995**, *28*, 37.
- [28] *Supramolecular Chemistry*, J. W. Steed, J. L. Atwood, John Wiley & Sons, Ltd.: Chichester, **2000**.
- [29] C. B. Aakeröy, *Acta Crystallogr.*, **1997**, *B53*, 569.
- [30] J. A. R. P. Sharma, G. R. Desiraju, *Cryst. Growth Des.*, **2002**, *2*, 93.
- [31] Mir Wais Hosseini, *Cryst. Eng. Comm.* **2004**, *6(56)*, 318.
- [32] G. R. Desiraju, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1995**, *34*, 2311.
- [33] M. C. Etter, *Acc. Chem. Res.*, **1990**, *23*, 120; F.W. Fowler, J. W. Lauher, *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, *115*, 5991; G. Brand, M. W. Hosseini, O. Félix, P. Schaeffer R. Ruppert, in *Magnetism: a supramolecular function*, ed. O. Kahn, Kluwer, Dordrecht, **1995**, 129; M. Simard, D. Su, J. D. Wuest, *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, *113*, 4696; G. M. Whitesides, J. P. Mathias, T. Seto, *Science*, **1991**, *254*, 1312; O. Ermer, *J. Am. Chem. Soc.*, **1988**, *110*, 3747; C. B. Aakeröy, K. R. Seddon, *Chem. Soc. Rev.*, **1993**, *22*, 397; S. Subramanian, M. J. Zaworotko, *Coord. Chem. Rev.*, **1994**, *137*, 357; D. S. Lawrence, T. Jiang M. Levett, *Chem. Rev.*, **1995**, *95*, 2229; J. F. Stoddart, D. Philip, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1996**, *35*, 1155; referencia [5], 565; C. B. Aakeröy, A. M. Beatty, in *Comprehensive Coordination Chemistry II*, ed. J. A. McCleverty, T. J. Meyer, **2004**, *1*, 679; D. Braga, F. Grepioni, *Acc. Chem. Res.*, **2000**, *33*, 601; K. T. Holman, A. M. Pivovar, J. A. Swift, M. D. Ward, *Acc. Chem. Res.*, **2001**, *34*,

- 107; L. Brammer, in *Perspectives in Supramolecular Chemistry*, ed. G. Desiraju, Wiley, **2003**, *7*, 1; M. W. Hosseini, *Coord. Chem. Rev.*, **2003**, *240*, 157.
- [34] S. R. Batten R. Robson, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1998**, *37*, 1461; O. M. Yaghi, H. Li, C. Davis, D. Richardson, T. L. Groy, *Acc. Chem. Res.*, **1998**, *31*, 474; K. Biradha, M. Fujita, in *Perspectives in Supramolecular Chemistry*, ed. G. Desiraju, Wiley, Chichester, **2003**, *7*, 211; A. J. Blake, N. R. Champness, P. Hubberstey, W.-S. Li, M. A. Withersby, M. Schröder, *Coord. Chem. Rev.* **1999**, *183*, 117; L. Carlucci, G. Ciani, D. M. Proserpio, *Coord. Chem. Rev.*, **2003**, *246*, 247; G. F. Swegers, T. J. Malefetse, *Chem. Rev.*, **2000**, *100*, 3483; M. W. Hosseini, in *NATO ASI Series*, ed. D. Braga, F. Grepiono, G. Orpen, Series C, Kluwer, Dordrecht, **1999**, *538*, 181; B. Moulton, M. J. Zaworotko, *Chem. Rev.*, **2001**, *101*, 162.
- [35] M. W. Hosseini, A. De Cian, *Chem. Commun.*, **1998**, 727; J. Martz, E. Graf, A. Decian M. W. Hosseini, in *Perspectives in Supramolecular Chemistry*, ed. G. Desiraju, Wiley, Chichester, **2003**, *7*, 177.
- [36] *Hydrogen Bonding*, M. D. Joesten, L. J. Schaad; Marcel Dekker, Inc.: New York, **1974**.
- [37] *Hydrogen Bonding in Solids*, W. C. Hamilton, J. A. Ibers; ed. W. A. Benjamin, Inc.: New York, **1968**.
- [38] Steiner, T. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **2002**, *41*, 48.
- [39] M. Meot-Ner, *J. Am. Chem. Soc.*, **1984**, *106*, 1257; M. Meot-Ner, C. A. Deakyne, *J. Am. Chem. Soc.*, **1985**, *107*, 469; C. A. Deakyne, M. Meot-Ner, *J. Am. Chem. Soc.*, **1985**, *107*, 474.
- [40] M. C. Etter, *J. Phys. Chem.*, **1991**, *95*, 4601.

- [41] J. Donohue, *J. Phys. Chem.*, **1952**, *56*, 502.
- [42] M. C. Etter, *J. Am. Chem. Soc.*, **1982**, *104*, 1095.
- [43] M. C. Etter, *Acc. Chem. Res.*, **1990**, *23*, 120.
- [44] P. W. Atkins, *Physical Chemistry 6th Ed.*; Oxford University Press, **1998**.
- [45] C. A. Hunter, J. K. M. Sanders, *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, *112*, 5525.
- [46] Esta distancia fue determinada de la solución y estudios en estado sólido de apilamiento de porfirinas, con separaciones interplanares en el intervalo de 3.4-3.6 Å.
- [47] Ver el prefacio de la edición especial de *Organic Solid-State Chemistry* en: *Chem. Mater.* **1994**, *6*, 1086; J. C. MacDonald., G. M. Whitesides, *Chem. Rev.*, **1994**, *94*, 2383.
- [48] En el límite, es estrictamente imposible separar los efectos químicos y geométricos, porque las preferencias geométricas de asociaciones intermoleculares obedecen a factores químicos; ver también A. Gavezzoti, *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, *113*, 4622.
- [49] Sin embargo, los químicos inorgánicos siempre han apreciado las propiedades colectivas de las moléculas y iones, tradicionalmente han visualizado un cristal en términos de su red conectivamente. Ver, por ejemplo, A. F. Wells, *Structural Inorganic Chemistry*, Oxford University Press, Oxford, **1975**. No obstante, estos puntos de vista sobre la “orgánica” e “inorgánica” son solo partes de un todo. Un ejemplo, el cual ilustra que las estructuras cristalinas orgánicas e inorgánicas son regidas por la misma gramática, ver D. S. Reddy, D. D. Craig, G. R. Desiraju, *J. Chem. Soc. Chem. Común.*, **1995**, 339.
- [50] C. V. K. Sharma, *Cryst. Growth Des.*, **2002**, *2*, 465.

- [51] E. J. Corey, *Pure appl. Chem.*, **1967**, *14*, 19.
- [52] Gautam R. Desiraju, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1995**, *34*, 2311.
- [53] J. D. Dunitz, *Pure Appl. Chem.*, **1991**, *63*, 177.
- [54] M. D. Su Simard, J. D. Wuest, *J. Amer. Chem. Soc.*, **1991**, *113*, 4696.
- [55] M. Bailey, C. Brown, *J. Acta Crystallogr.*, **1967**, *22*, 387.
- [56] R. Alcala, S. Martinez-Carrera, *Acta Crystallogr.*, **1972**, *B28*, 1671.
- [57] A. J. Blake, N. R. Champness, M. Crew, S. Larsons, *New J. Chem.*, **1999**, *23*, 13.
- [58] C. B. Aakeröy, A. M. Beatty, *Chem. Commun.*, **1998**, 1067; C. B. Aakeröy, A. M. Beatty, D. S. Leinen, *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, *120*, 7383.
- [59] S. A. Barnett, A. J. Blake, N. R. Champness, *CrystEngComm*, **2003**, *5*, 134; B. Ma, P. Coppens, *Chem. Commun.*, **2003**, 2290; K. K. Arora, V. R. Pedireddi, *J. Org. Chem.*, **2003**, *68*, 9177; C. V. K. Sharma, M. Zaworotko, *J. Chem. Commun.*, **1996**, 2655.
- [60] D. J. Duchamp, R. E. Marsh, *Acta Crystallogr.*, **1969**, *B25*, 5.
- [61] K. Biradha, M. J. Zaworotko, *Chem. Commun.* **1999**, 1327.
- [62] C. B. Aakeröy, A. M. Beatty, K. R. Lorimer, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2000**, 3869.
- [63] C. B. Aakeröy, A. M. Beatty, D. S. Leinen, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1999**, *38*, 1815.
- [64] K. K. Klausmeyer, S. R. Wilson, T. B. Rauchfuss, *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, *121*, 2705; K. K. Klausmeyer, T. B. Rauchfuss, S. R. Wilson, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1998**, *37*, 1694; S. Roche, C. Hasalm, H. Adams,

- S. L. Heath, J. A. Thomas, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1998**, 1681;
D. L. Caulder, K. N. Raymond, *Acc. Chem. Res.*, **1999**, *32*, 975.
- [65] M. Eddaoudi, D. B. Moler, H. Li, B. Chen, T. M. Reineke, M. O’Keeffe, O. M. Yaghi, *Acc. Chem. Res.*, **2001**, *34*; J. Plévert, T. M. Gentz, A. Laine, H. Li, V. G. Young, O. M. Yaghi, M. O’Keeffe, *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, *123*, 12706; H. K. Chae, M. Eddaoudi, J. Kim, S. I. Hauck, J. F. Hartwig, M. O’Keeffe, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, *123*, 11482; M. Eddaoudi, H. Li, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, *122*, 1391; O. M. Yaghi, H. Li, C. Davis, D. Richardson, T. L. Groy, *Acc. Chem. Res.*, **1998**, *31*, 474; O. M. Yaghi, H. Li, T. L. Groy, *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, *118*, 9096.
- [66] B. Chen, M. Eddaoudi, T. M. Reineke, J. W. Kampf, M. O’Keeffe, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.*, *2000*, *122*, 11559.
- [67] C. B. Aakeröy, M. Nieuwenhuyzen, *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, *116*, 10983.
- [68] L. R. MacGillivray, G. S. Papaefstathiou, J. L. Reid, J. A. Ripmeester, *Cryst. Growth Des.*, **2001**, *1*, 373.
- [69] O. Ermer, *J. Am. Chem. Soc.*, **1988**, *110*, 3747.
- [70] A. M. Beatty, *CrystEngComm.*, **2001**, *51*, 1.
- [71] M. Munakata, L. P. Wu, M. Yamamoto, T. Kuroda-Sowa, M. Maekawa, *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, *118*, 3117.
- [72] C. B. Aakeröy, A. M. Beatty, B. A. Helfrich, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1998**, 1943.
- [73] *X-ray Structure Determination A Practical Guide, 2nd edition*, George H. Stout, Lyle H. Jensen, John Wiley & Sons, New York **1989**.

- [74] *Crystals That Will Make Your Crystallographer Happy*, Paul D. Boyle, 2006, <http://www.xray.ncsu.edu/GrowXtal.html>

Justificación del Proyecto

Este trabajo de tesis trata a cerca del diseño y síntesis de estructuras supramoleculares diversas y originales, a partir de compuestos de coordinación de Cu(II), con esfera de coordinación preestablecida cuya geometría es siempre una pirámide de base cuadrada (PBC), generados por sistemas de tipo $[\text{Cu}(\text{N},\text{N},\text{N})]^{2+}$ y distintos ácidos mono- o di-carboxílicos aromáticos. En los cuales, (N,N,N) representa a las aminas tridentadas dietilentriamina (dien), 1,1,4,7,7-pentametildietilentriamina (pMedien), 2,2':6',2''-terpiridina (terpi) y 4'-fenil-2,2':6',2''-terpiridina (fenil-terpi).

Introducción

Los procesos de auto-ensamble basados en el uso de iones metálicos y ligantes orgánicos, son una estrategia que permite la generación de una gran diversidad de redes extendidas con un número infinito de arquitecturas. [1]

En el amplio contexto de los compuestos de coordinación existen innumerables ejemplos donde dos o más ligantes diferentes se coordinan a un centro metálico constituyendo el ámbito de los complejos con mezcla de ligantes.

Un importante tema de estudio con auge en la actualidad, dentro de la Ingeniería de cristales, es el uso de enlaces metal-ligante entre metales de transición y ligantes orgánicos para crear polímeros de coordinación que poseen estructuras extendidas. [2]

La síntesis de compuestos híbridos metal-orgánicos por ensamble dirigido de iones metálicos y bloques constructores orgánicos (es decir, tectones) empleando el concepto de ingeniería supramolecular representa una de las áreas de estudio más activa en química y

en ciencia de los materiales. En años recientes, un importante foco de estudio de la química supramolecular cristalina han sido el de las redes de coordinación, también conocidas como polímeros de coordinación o redes metal-orgánicas. [3]

Uno de los principales retos de la Ingeniería de cristales es encontrar estrategias de ensamble supramolecular reproducibles que permitan la síntesis de redes extendidas. Su aplicación en redes orgánicas ha sido bastante estudiada, [4] pero su uso en el ensamble de compuestos de coordinación está mucho menos estudiado. [5] La adecuada selección de los bloques constructores es de gran relevancia en la construcción deliberada de redes de coordinación y en el diseño de arquitecturas supramoleculares basadas en metales.

Existen numerosas razones para incorporar iones metálicos en redes supramoleculares; [6] una de ellas es el hecho de que los iones metálicos dan la posibilidad de un amplio intervalo de geometrías que usualmente no se presentan en compuestos orgánicos.

Por ejemplo, subunidades que contienen metales con ángulos de coordinación programados pueden emplearse para el auto-ensamble de sistemas estructurales y de polígonos macromoleculares con potencial utilidad en el reconocimiento molecular. Por lo que es posible tener una gran flexibilidad en la construcción de materiales con dimensiones y topologías específicas, a través de los iones metálicos.

La gran diversidad estructural y topológica de los nuevos polímeros de coordinación metal-orgánicos, se debe principalmente a los centros metálicos y a los bloques constructores orgánicos empleados. El ion metálico juega un papel predominante en el diseño estructural durante el proceso de auto-ensamble, tanto en materiales extendidos como en sistemas biológicos; [7] dada la gran variedad de geometrías que puede presentar un centro metálico. El ion Cu(II) resulta especialmente interesante dadas sus características magnéticas, [8] fotoluminiscentes, [9] sus novedosas características estructurales [10] y su relevancia biológica. [11]

Los complejos de cobre(II)-carboxilato son interesantes desde el punto de vista químico y biológico. Los diferentes modos de coordinación del grupo carboxilo permiten la existencia de compuestos con distintas estructuras. Los ácidos piridil-carboxílicos y sus derivados poseen propiedades farmacéuticas muy interesantes, ya que constituyen un importante

grupo de vitaminas. Se sabe que algunos medicamentos actúan vía quelatación [12] o vía inhibición de metaloenzimas [13], no obstante, se sabe poco acerca del mecanismo en que ejercen su actividad biológica.

El estudio estructural de este tipo de compuestos despierta un notable y variado interés, especialmente aquellos casos en donde un ligante al que suele denominarse como ligante “auxiliar”, “conector”, “secundario”, etc. modula o influye decisivamente en la conformación de un ligante quelato, considerado como principal. En este sentido, suscitan particular atención los estudios relativos a quelatos de cobre(II) en presencia de ligantes conectores. Buena parte de los compuestos investigados se deben a que su configuración electrónica d^9 , le confiere una plasticidad singular a sus entornos de coordinación, la cual está determinantemente influenciada por las distorsiones asociadas al efecto Jahn-Teller.

Además, existe especial interés en los complejos dinucleares de cobre(II) μ -oxalato debido a sus propiedades magnéticas, ya que éstos ligantes puente poseen la habilidad de crear una vía para intercambiar acoplamientos entre iones metálicos separados hasta por más de 5 Å. Las interacciones magnéticas de complejos dinucleares puente-oxalato ya han sido discutidas a fondo por Hoffmann [14] y Kahn. [15] Las teorías representadas por estos autores se han usado para racionalizar las interacciones magnéticas observadas para compuestos de cobre puente-oxalato. [16] También, los complejos μ -oxalato-dicobre(II) poseen una riqueza estereoquímica debido a la plasticidad de la esfera de coordinación de este ión metálico, que puede ser tetra-, penta- o hexa-coordinada. [17] La variada complejidad estructural de los compuestos octaédricos se debe a la distorsión de Jahn-Teller. [18]

Un complejo metálico octaédrico que presenta el efecto Jahn-Teller exhibe una estructura molecular distorsionada, en la cual uno de los ejes del octaedro se elonga o comprime (ver Figura 43) [19]. Sin embargo, por razones mecánico-cuánticas, la estructura elongada está muy favorecida. Para los compuestos de ciertos iones metálicos, como cobre(II), cromo(II) y manganeso(III) la distorsión estructural resultante alrededor del centro metálico es severa, los enlaces metal-ligante se alargan un 5-20 %.

Los compuestos de cobre(II) representan los sistemas Jahn Teller mejor estudiados. Las estructuras de los compuestos de cobre(II) obtenidas por rayos-X de polvos o en monocris-

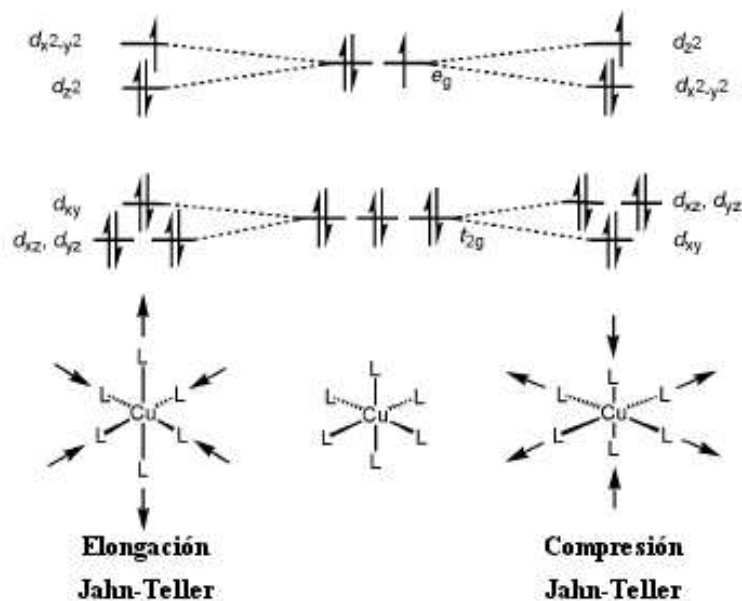


Figura 43: Orbitales moleculares de las dos distorsiones de Jahn-Teller posibles en un complejo octaédrico, y los correspondientes niveles energéticos d en el átomo de Cu(II)

tal, y sus espectros de EPR, usualmente presentan geometrías claramente elongadas.

Por otro lado, la química de coordinación del Cu(II) está también condicionada por el carácter de ácido intermedio de Pearson de éste ion, circunstancia que es común para los otros cationes divalentes en la segunda mitad de la primera serie de transición. Conforme al criterio de Pearson, los cationes metálicos se clasifican como ácidos duros, intermedios o blandos, con afinidad por ligantes con átomos donadores con carácter de base dura, intermedia o blanda, respectivamente. De acuerdo a este criterio, el Cu(II) tiene una marcada afinidad por bases nitrogenadas heterocíclicas, que son desde ese punto de vista, típicas bases intermedias.

Además, se ha demostrado que los iones de cobre(II) y los ligantes piridilcarboxilatos forman muy diversas estructuras metal orgánicas. [20]

Existe un gran número de derivados de coordinación de Cu(II) , sin embargo, hasta el momento ha sido difícil predecir la geometría de los compuestos formados. Por ejemplo, recientemente se demostró que era posible obtener cadenas uni-dimensionales de Cu(II) unidas por puentes de hidrógeno, utilizando complejos de cobre con ácidos carboxílicos e isonicotiamida, [21] sin embargo, se hizo evidente que si bien se logró controlar la estructura supramolecular de estos sistemas, no se obtuvo ningún control sobre la estructura molecular

del centro Cu(II), ver Figura 44 y Figura 45. [21]

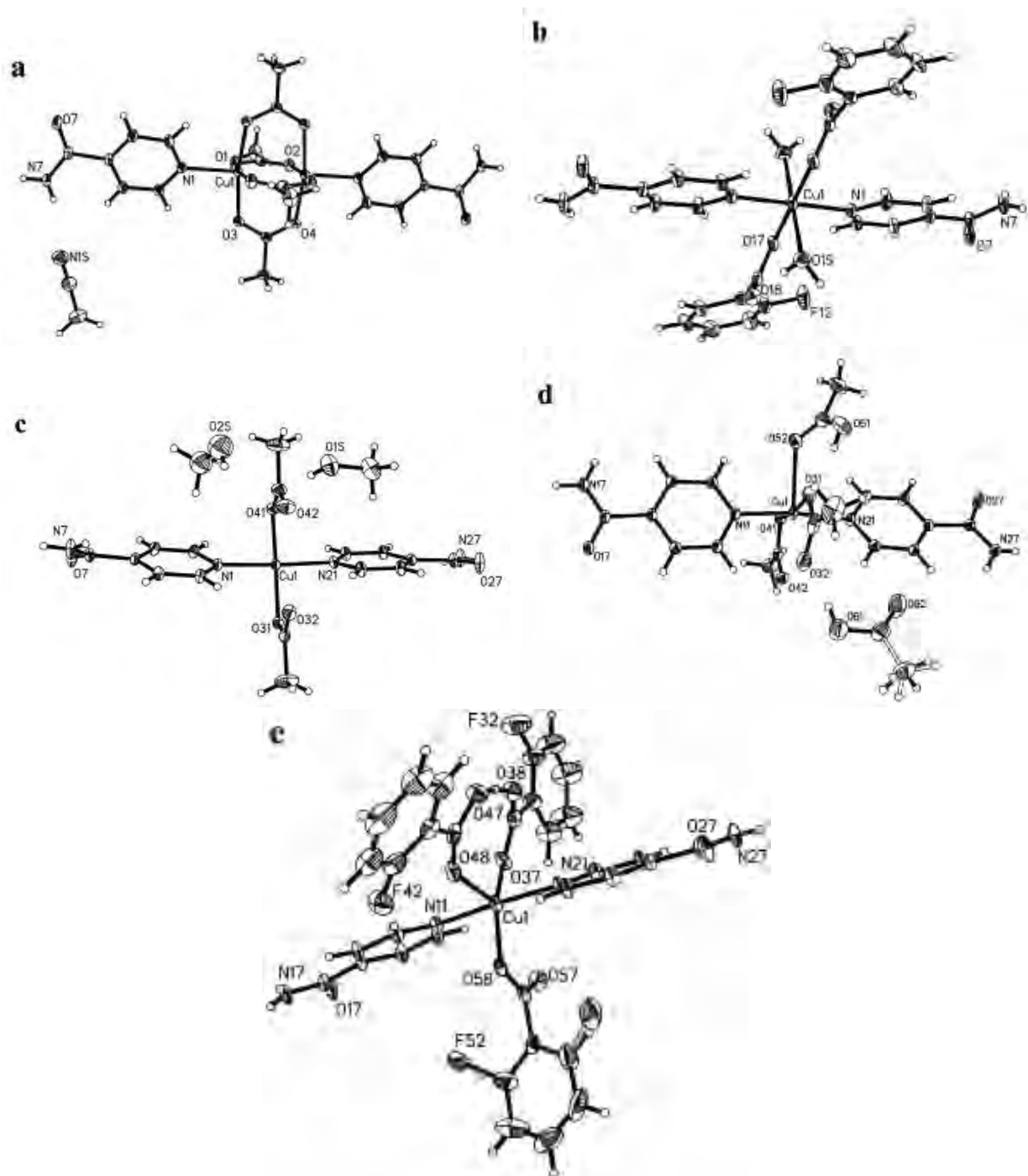


Figura 44: Diferentes geometrías moleculares de carboxilatos dinucleares y mononucleares de Cu(II) con isonicotinamida: a) dinuclear PBC, b) octaedro, c) cuadrado plano, d) PBC y e) BPT [21]

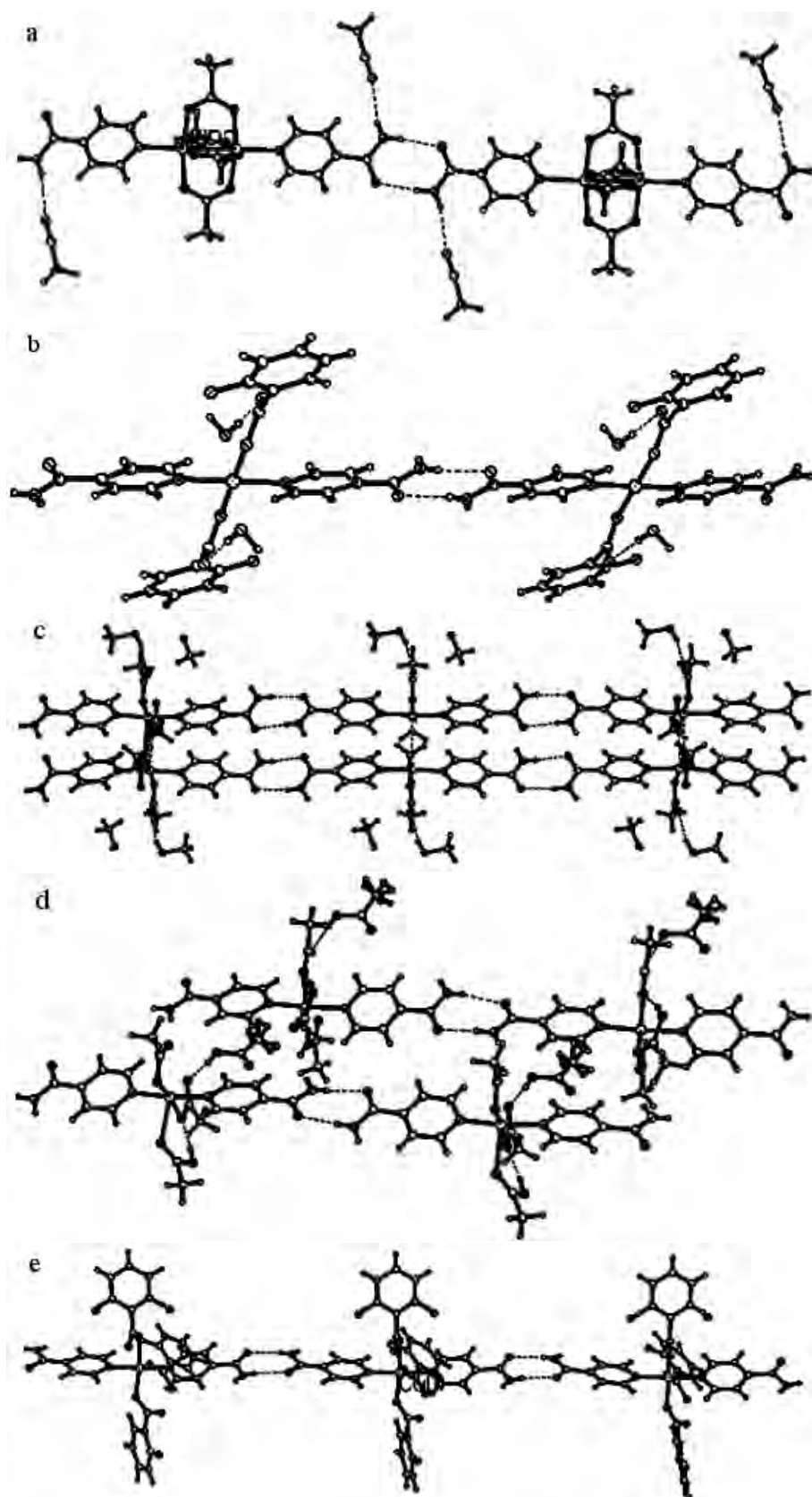


Figura 45: Cadenas 1D enlazadas por puentes de hidrógeno de carboxilatos dinucleares y mononucleares de Cu(II) con isonicotinamida [21]

Con la intención de resolver el problema de escasez de control sobre la geometría alrededor del ion metálico en complejos de Cu(II), se decidió buscar sistemas en los que se pudiera controlar la estructura molecular de los complejos de Cu(II), para posteriormente utilizarlos como tectones en la síntesis de estructuras cristalinas supramoleculares.

Para ello, se propone la síntesis y el estudio estructural supramolecular, con el enfoque en Ingeniería de cristales, de complejos de Cu(II) con ligantes (N,N,N) quelato tridentados (tres átomos de nitrógeno donadores, unidos entre sí, a través de etilos) plano, cuasi-plano, rígido o semi-rígido y un ligante conector mono- o bi-dentado (derivados de ácidos carboxílicos aromáticos).

Objetivos

El objetivo principal es generar tectones que permitan el control molecular y supramolecular en complejos de $[\text{Cu}(\text{N},\text{N},\text{N})]^{2+}$ para el diseño y construcción de redes cristalinas.

Para llevar a cabo este objetivo principal, se plantean los siguientes objetivos específicos:

1. Realizar un estudio estructural y fundamental para:
 - a) Controlar la geometría molecular de los compuestos de coordinación de Cu(II) como una estrategia para la formación de bloques constructores moleculares (tectones) que permitan el diseño y construcción de nuevas y novedosas arquitecturas supramoleculares.
 - 1) Establecer la influencia de aminas tridentadas como ligantes bloqueadores que permitan el control de la geometría del Cu(II)
 - 2) Estudiar diversos ácidos mono y dicarboxílicos aromáticos como ligantes conectores entre los tectones formados.
2. Utilizar estos tectones para el diseño de redes extendidas mediante auto-ensamble.
3. Sintetizar polímeros y poliedros de coordinación de Cu(II) enlazados por puentes de hidrógeno e interacciones $\pi \cdots \pi$.

Estrategia

La estrategia consiste en introducir ligantes “bloqueadores” que dejen sitios disponibles a ligantes entrantes “conectores”, con el ángulo apropiado para obtener una geometría específica, tal como en los trabajos de Fujita, [22] Stang, [23] y otros [24].

En estas estructuras los metales más frecuentemente empleados han sido los complejos de cis-Pd(II) y cis-Pt(II). [25] Donde se pone especial atención en la geometría del metal cuadrado plano, puesto que los ángulos de enlace de 90° no permiten la hibridación de elementos orgánicos. Los complejos de Pd(II) protegidos con etilendiamina actúan como “esquinas”, es decir, ligantes “bloqueadores” que ocupan posiciones adyacentes de coordinación en el metal y favorecen posiciones disponibles a ligantes entrantes “conectores” para generar una geometría específica, ver Figura 46. Este complejo de Pd(II) se incorpora exitosamente en un arreglo tetranuclear cuadrado al complejarlo con el ligantes puente 4,4'-bipiridina, ver Figura 47.

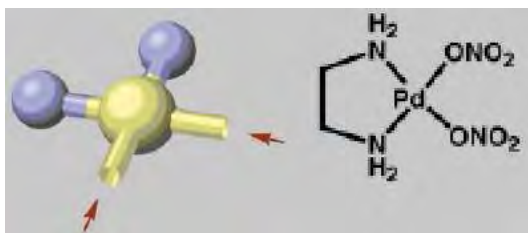


Figura 46: Compuesto de coordinación de Pd(II) con etilendiamina [25]

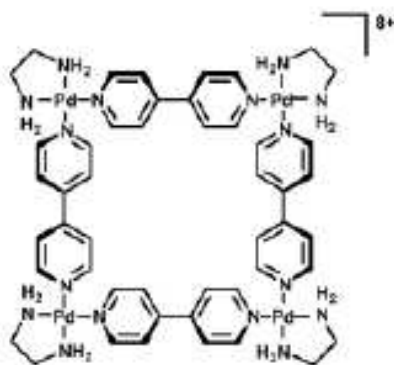


Figura 47: Estructura tetranuclear cuadrada de Pd(II) con etilendiamina [25]

Esta metodología es confiable, ya que los centros metálicos muestran un efecto altamente direccional cuando se le coordinan ligantes bloqueadores.

Por lo que nuestra estrategia consiste en obtener compuestos de Cu(II) con “ligantes bloqueadores” que ocupen tres posiciones ecuatoriales adyacentes, y dejen sitios disponibles para una cuarta coordinación posible en posición ecuatorial y una o ambas en posición axial (ver Figura 48). Estos sitios disponibles pueden ser ocupados por ligantes carboxilatos aromáticos que puedan formar interacciones intermoleculares (puentes de hidrógeno o apilamiento $\pi \cdots \pi$) consigo mismos o con los contraiones o moléculas de disolvente.

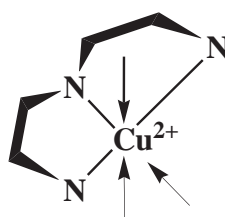


Figura 48: Compuestos de coordinación de Cu(II) con aminas tridentadas

Como ligantes bloqueadores se usarán las aminas tridentadas (N,N,N): dietilentriamina (dien), 1,1,4,7,7-pentametildietilentriamina-*N,N',N''* (pmdien), 2,2':6',2''-terpiridina-*N,N',N''* (terpi) o 4'-fenil-2,2':6',2''-terpiridina-*N,N',N''* (fenil-terpi), ver Figura 49. Para generar compuestos del tipo $[\text{Cu}(\text{N},\text{N},\text{N})]^{2+}$ que actúen como tectones que puedan conservar su geometría al formar parte de los productos.

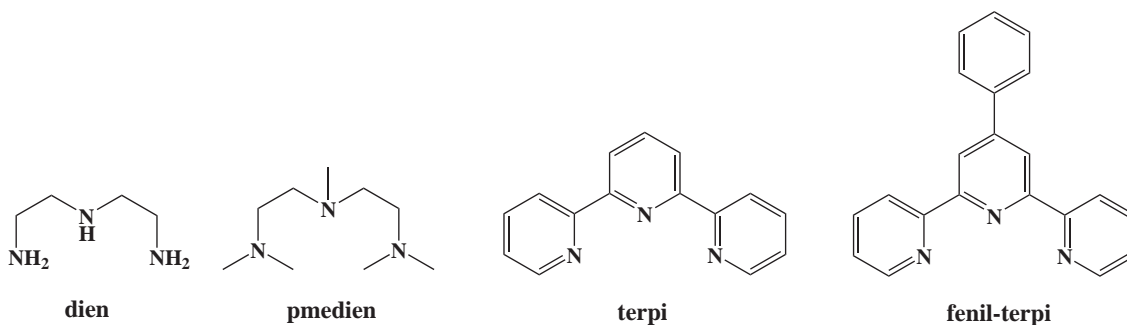


Figura 49: Ligantes bloqueadores empleados

La razón por la cual se usarán estas aminas es porque en el caso de dien es una amina tridentada muy flexible, pmdien es una amina que sigue siendo flexible pero que presenta

un impedimento estérico, la terpi y la fenil-terpi son aminas tridentadas mucho más planas y rígidas que las dos anteriores. La fenil-terpi posee un fenilo más en posición 4', en comparación a terpi, que potencialmente podría participar en interacciones $\pi \cdots \pi$.

Algunas arquitecturas posibles se ilustran en la Figura 50, incluyendo macromoléculas y polímeros, de las cuales (I-IV) muy posiblemente requieran de ligantes puente rígidos, mientras que las restantes (V-VIII) seguramente necesitarán ligantes más flexibles.

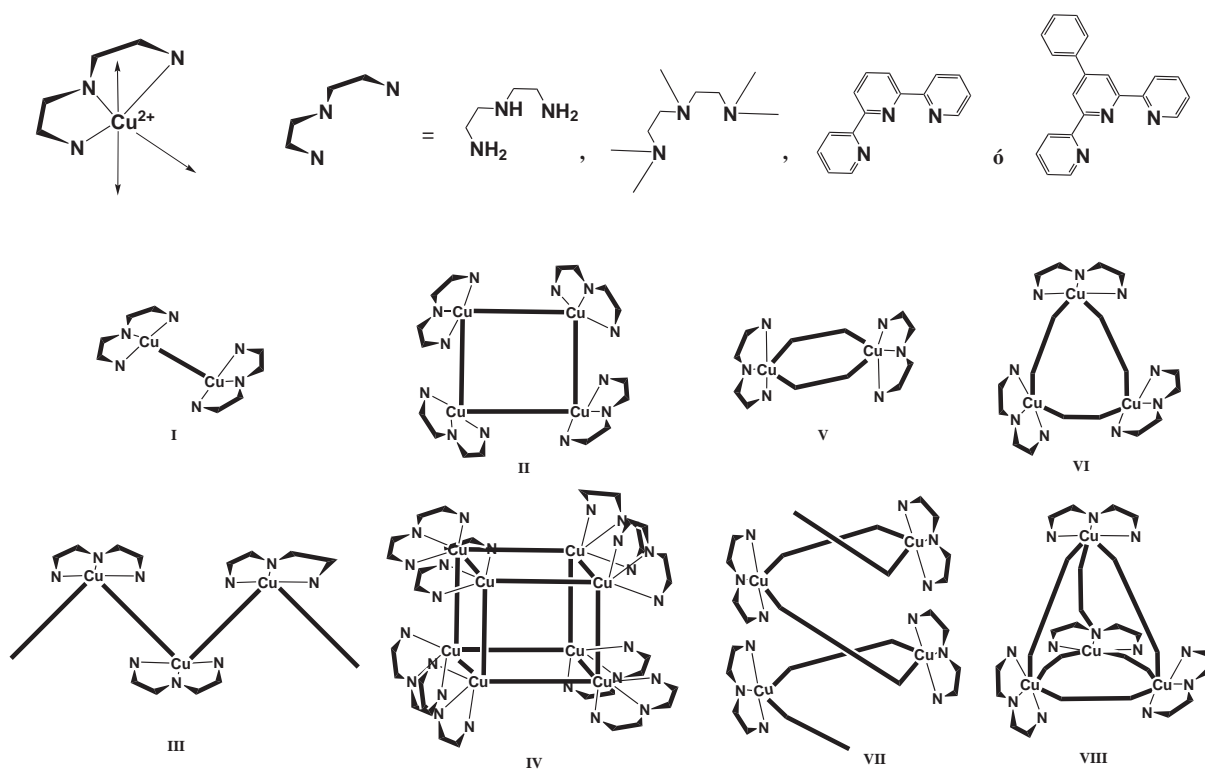


Figura 50: Posibles arquitecturas generadas por compuestos de coordinación de Cu(II) con aminas tridentadas y ligantes conectores

Debido al interés que presentan los compuestos de Cu(II) para obtener materiales con propiedades magnéticas y sabiendo que los ácidos carboxílicos son ligantes que permiten el superintercambio magnético entre iones paramagnéticos, en éste trabajo se utilizan diversos ácidos carboxílicos (ver Figura 51), como ligantes conectores entre los sistemas $[\text{Cu}(\text{N},\text{N},\text{N})]^{2+}$.

Al lograr el auto-ensamble de los componentes integrados (el ligante bloqueador junto con el Cu(II) unidos por el ligante conector), formarán un tectón capaz de generar nuevas y

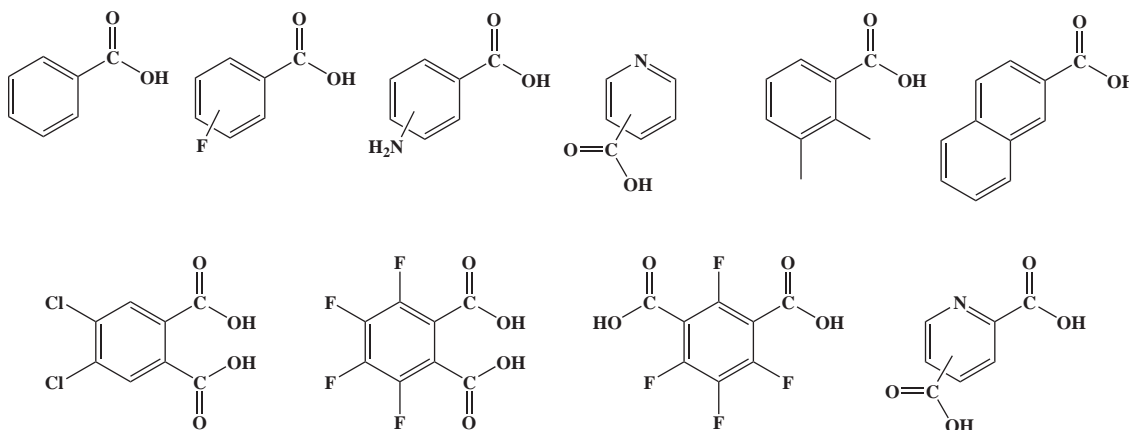


Figura 51: Ligantes conectores utilizados

novedosas estructuras supramoleculares. [26] De acuerdo con esta metodología, los procesos de auto-ensamble molecular de estos tectones generarán estructuras supramoleculares a través de sintones formados por interacciones intermoleculares vía puentes de hidrógeno y apilamiento $\pi \cdots \pi$ entre anillos aromáticos. [27] Persiguiendo el propósito de que la obtención de estas estructuras permita entender más a fondo la formación de redes en fase cristalina. Para que posteriormente sean utilizadas en la síntesis dirigida y racional de estructuras supramoleculares.

Para comprender los factores que permitiran una síntesis dirigida y racional de estos compuestos, es necesaria la obtención de mono-cristales que permitan realizar estudios por medio de difracción de Rayos-X en monocristal, para conocer la estructura cristalina y estudiar las interacciones intermoleculares involucradas en las estructuras supramoleculares generadas.

En cuanto al análisis de las estructuras generadas, tanto a nivel molecular como supra-molecular, los compuestos sintetizados serán caracterizados por las técnicas usuales, pero requerirán en todos los casos, como ya se mencionó anteriormente, de un estudio de difracción de Rayos X en monocristal, ya que esto nos permitirá conocer la estructura cristalina de los compuestos obtenidos.

Bibliografía

- [1] G. F. Swegers, T. J. Malefetse, *Chem Rev.*, **2000**, *100*, 3483; S. R. Batten, R. Robson, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1998**, *37*, 1460.
- [2] M. Zaworotko, *J. Chem. Soc. Rev.* **1994**, 283; O. M. Yaghi, G. Li, H. Li, *Nature*, **1995**, *378*, 6558; R. Atencio, K. Biradha, M. Zaworotko, *J. Cryst. Eng.* **1998**, *1*, 203; S. D. Christie, S. Subramanian, M. Zaworotko, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994** 2563; H. Li, C. E. Davis, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 2186; M. Munakata, L. P. Wu, T. Kuroda-Sowa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1997**, *70*, 1727; C. V. K. Sharma, R. D. Rogers, *Cryst. Eng.* **1998**, *1*, 19; O. M. Yaghi, C. E. Davis, H. Li, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 2861; O. M. Yaghi, H. Li, T. L. Groy, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*; O. M. Yaghi, T. M. Reinke, M. Eddaoudi, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 1651; O. M. Yaghi, H. Li, T. L. Groy, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 9096.
- [3] Como ejemplo: S. L. James, *Chem. Soc. Rev.*, **2003**, *32*, 276; C. Janiak, *Dalton Trans.*, **2003**, 2781; R. Robson, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2000**, 3735; G. J. Halder, C. J. Kepert, B. Moubaraki, K. S. Murray, J. D. Cashion, *Science*, **2002**, *298*, 1762; H. K. Chae, D. Y. Siberio-Perez, J. Kim, Y. B. Go, M. Eddaoudi, A. J. Matzger, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *Nature*, **2004**, *427*, 523; N. L. Rosi, J. Eckert, M. Eddaoudi, D. T. Vodak, J. Kim, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *Science*, **2003**, *300*, 1127; A. J. Blake,

- N. R. Champness, P. Hubberstey, W.-S. Li, M. Schrder, M. A. Withersby, *Coord. Chem. Rev.*, **1999**, *183*, 117.
- [4] J. A. R. P. Sarma, G. R. Desiraju, *J. Chem. Soc., Perkin Trans.*, **1985**, *2*, 1905; C. Huang, L. Leiserowitz, G. M. Schmidt, *J. Chem. Soc., Perkin Trans.*, **1973**, *2*, 503; F. Pan, W. S. Wong, V. Gramlich, C. Bosshard, P. Günter, *Chem. Commun.*, **1996**, 1557; J. A. Zerkowski, J. C. MacDonald, G. M. Whitesides, *Chem. Mater.*, **1997**, *9*, 9; R.-F. Liao, J. W. Lauher, F. W. Fowler, *Tetrahedron*, **1996**, *52*, 3153; N. Shan, A. D. Bond, W. Jones, *Cryst. Eng.*, **2002**, *5*, 9; V. R. Pedireddi, W. Jones, A. P. Chorlton, R. Docherty, *Chem. Commun.*, **1996**, 997; P. Vishweshwar, A. Nangia, V. M. Lynch, *J. Org. Chem.*, **2002**, *67*, 556; C. B. Aakeröy, A. M. Beatty, M. Nieuwenhuyzen, M. Zou, *Tetrahedron*, **2000**, *56*, 6693; C. B. Aakeröy, A. M. Beatty, M. Zou, *Cryst. Eng.*, **1998**, *3/4*, 225; R. D. Bailey Walsh, M. W. Bradner, S. Fleischman, L. A. Morales, B. Moulton, N. Rodriguez- Hornedo, M. J. Zaworotko, *Chem. Commun.*, **2003**, 186; L. R. MacGillivray, J. L. Reid, J. A. Ripmeester, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, *122*, 7817; C. B. Aakeröy, A. M. Beatty, B. A. Helfrich, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2001**, *40*, 3240; C. B. Aakeröy, J. Desper, B. A. Helfrich, *Cryst. Eng. Comm.*, **2004**, *6*, 19.
- [5] M. Beatty, *Coord. Chem. Rev.*, **2003**, *246*, 131; L. Brammer, *Dalton Trans.*, **2003**, 3145; M. Shmilovits, M. Vinodu, I. Goldberg, *New J. Chem.*, **2004**, 223; T. J. Burchell, D. J. Eisler, R. J. Puddephatt, *Chem. Commun.*, **2004**, 944; T. J. Burchell, D. J. Eisler, M. C. Jennings, R. J. Puddephatt, *Chem. Commun.*, **2003**, 2228; S. Ferlay, O. Félix, M. W. Hosseini, J.-M. Planeix, N. Kyritsakas, *Chem. Commun.*, **2002**, 702; D. Braga, L. Maini, F. Grepioni, A. De Cian, O. Felix, J. Fischer, M. W. Hosseini, *New J. Chem.*, **2000**, *24*, 547; L. Brammer, J. C. M. Rivas, R. Atencio, S. Y. Fang, F. C. Pigge, J. C. S. -, *Dalton Trans.*, **2000**, 3855;

- C. L. Schauer, E. Matwey, F. W. Fowler, J. W. Lauher, *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, *119*, 10245.
- [6] C. Janiak, *Dalton Trans.*, **2003**, 2781; S. Kitagawa, R. Kitaura, S. Noro, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**, *43*, 2334.
- [7] W. Lin, O.R. Evans, *Acc. Chem. Res.*, **2002**, *35*, 511.
- [8] S. M. F. Lo, S. S. Y. Chui, L. Y. Shek, Z. Lin, X. Zhang, G. Wen, I.D. Williams, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, *122*, 6293.
- [9] C. M. Che, Z. Mao, V. M. Miskowski, M. C. Tse, C.-K. Chan, K. K. Cheung, D. L. Phillips, K. H. Leung, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **2000**, *39*, 4084.
- [10] L. R. MacGillivray, R. H. Groeneman, J. L. Atwood, *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, *120*, 2676; K. Biradha, Y. Hongo, M. Fujita, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **2000**, *39*, 3843.
- [11] K. R. Williams, D. R. Gamelin, L. B. LaCroix, R. P. Houser, W. B. Tolman, T. C. Mulder, S. De Vires, B. Hedman, K.O. Hodgson, E. I. Solomon, *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, *119*, 613.
- [12] A. Albert, *Selective Toxicity, The Physico-Chemical Basis of Therapy*, 6ta ed., Chapman & Hall, London, **1979**.
- [13] M.N. Hughes, *The Inorganic Chemistry of Biological Processes*, 2da ed., Wiley, New York, **1981**.
- [14] P. J. Hay, J. C. Thibeault, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.*, **1975**, *97*, 4884.
- [15] M. Julve, M. Verdaguer, O. Kahn, A. Gleizes M. Philoche-Levisalles, *Inorg. Chem.*, **1983**, *22*, 368; M. Julve, M. Verdaguer, A. Gleizes, M. Philoche-Levisalles, O. Kahn, *Inorg. Chem.*, **1984**, *23*, 3808.

- [16] N. F. Curtis, I. R. N. McCormick, T. N. Waters, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1973**, 1537; T. R. Felthouse, E. J. Laskowski, D. N. Hendrickson, *Inorg. Chem.*, **1977**, *16*, 1077; J. Kansikas, A. Pajunen, *Acta Crystallogr., Sect. B* **1980**, *36*, 2423; I. Castro, J. Faus, M. Julve, M. Mollar, A. Monge, E. Gutierrez-Puebla, *Inorg. Chim. Acta*, **1989**, *161*, 97; I. Castro, J. Faus, M. Julve, M. C. Munoz, W. Diaz, X. Solans, *Inorg. Chim. Acta*, **1991**, *179*, 59; I. Castro, J. Faus, M. Julve, A. Gleizes, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1991**, 1937; M. Julve, J. Faus, M. Verdager, A. Gleizes, *J. Am. Chem. Soc.*, **1984**, *106*, 8306; A. Bencini, A. C. Fabretti, C. Zanchini, P. Zannini, *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 1445; L. Soto, J. Garcia, E. Escriva, J.-P. Legros, J.-P. Tuchagues, F. Dahan, A. Fuertes, *Inorg. Chem.*, **1989**, *28*, 3378; L. Soto-Tuero, J. Garcia-Lozano, E. E. Escriva-Monto, M. Beneto-Borja, F. Dahan, J.-P. Tuchagues, J.-P. Legros, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1991**, 2619.
- [17] N. F. Curtis, *J. Chem. Soc. A*, **1968**, 1584; D. M. Duggan, E. K. Barfield, D. N. Hendrickson, *Inorg. Chem.*, **1973**, *12*, 985; M. Nonoyama, K. Nonoyama, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **1981**, *43*, 2567; K. Nonoyama, H. Ojima, K. Ohki, M. Nonoyama, *Inorg. Chim. Acta*, **1980**, *41*, 155; L. S. Tuero, J. Garcia-Lozano, E. E. Monto, M. B. Borja, F. Dahan, J.-P. Tuchagues, J. P. Legros, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1991**, 2619.
- [18] O. Castillo, I. Muga, A. Luque, J. M. Gutierrez-Zorrilla, J. Sertucha, P. Vitoria, P. Roman, *Polyhedron*, **1999**, *18*, 1235; L. S. Tuero, J. Garcia-Lozano, E. E. Monto, M. B. Borja, F. Dahun, J. P. Tuchagues, J. P. Legros, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1991**, 2619. 8; R. Vicente, A. Escuer, J. Ferretjans, H. Stoeckli-Evans, X. Solans, M. Font-Bardia, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1997**, 167; L. Zhang, W.-M. Bu, S.-P. Yan, Z.-H. Jiang, D.-Z. Liao, G.-L. Wang, *Polyhedron*, **2000**, *19*, 1105; M. L. Calatayud, I. Castro, J. Sletten, F. Lloret, M. Julve, *Inorg. Chim.*

- Acta*, **2000**, 300-302, 846; J. Glerup, P. A. Goodson, D. J. Hodgson, K. Michelsen, *Inorg. Chem.*, **1995**, 34, 6255; S. Youngme, G. A. van Albada, N. Chaichit, P. Gunnasoot, P. Kongsaree, I. Mutikainen, O. Roubeau, J. Reedijk, U. Turpeinen, *Inorg. Chim. Acta*, **2003**, 353, 119.
- [19] L. R. Falvello, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1997**, 4463.
- [20] *Supramolecular Chemistry*, Jonathan W. Steed, Jerry L. Atwood, John Willey & Sons, Ltd., **2000**, 427.
- [21] Christer B. Aakeröy, Alicia M. Beatty, John Desper, Mick O'Shea, Jesús Valdés-Martínez, *J. Chem. Soc., Dalton Transactions*, **2003**, 20, 3956.
- [22] M. Fujita, K. Ogura, *Coord. Chem. Rev.*, **1996**, 148, 249; M. Fujita, *Acc. Chem. Res.*, **1999**, 32, 53 y referencias ahí incluidas.
- [23] P. J. Stang, *Chem. Eur. J.*, **1998**, 4, 19; S. Leininger, B. Olenyuk, P. J. Stang, *Chem. Rev.*, **2000**, 100,853 y referencias allí incluidas.
- [24] R. -D. Schnebeck, E. Freisinger, F. Glahé, B. Lippert, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, 122, 1381; R. W. Saalfrank, E. Uller, B. Demleitner, I. Bernt, *Struct. Bonding* (Berlin), **2000**, 96, 149; R. W. Saalfrank, I. Bernt, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.*, **1998**, 3, 407 y referencias allí incluidas; P. Baxter, J.-M. Lehn, A. DeCian, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1993**, 32, 69; P. N. W. Baxter, J.-M. Lehn, G. Baum, D. Fenske, *Chem. Eur. J.*, **1999**, 5, 102; P. N. W. Baxter, J.-M. Lehn, B. O. Kneisel, G. Baum, D. Fenske, *Chem. Eur. J.*, **1999**, 5, 113; D. L. Caulder, K. N. Raymond, *Acc. Chem. Res.*, **1999**, 32, 975; C. M. Hartshorn, P. J. Steel, *Chem. Commun.*, 1997, 541; S. R. Batten, R. Robson, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **1998**, 37, 1461; A. Ikeda, M. Yoshimura, H. Udzu, C. Fukuhara, S. Shinkai, *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, 121, 4296.
- [25] Makoto Fujita, Kazuhiko Umemoto, Michito Yoshizawa, Norifumi Fujita, Takahiro Kusukawa, Kumar Biradha *Chem. Commun.*, **2001**, 509.

- [26] A. M. Beatty, *Coordination Chemistry Reviews*, **2003**, *246* 131.
- [27] Jean-Marie Lehn, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1988**, *27* 89; G. R. Desiraju, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1995**, *34*, 2311; G. R. Desiraju, *Nature*, **2001**, *412*, 397. G. R. Desiraju, *Journal of Molecular Structure*, **2003**, *656*, 5; Mir Wais Hosseini, *Coordination Chemistry Reviews*, **2003**, *240*, 157.

Capítulo 1

Control de la geometría en tectones de Cu(II)

En este capítulo se presenta un análisis de las estructuras cristalinas reportadas en la base de datos estructural de Cambridge. Éste estudio sirve de base para los capítulos subsecuentes, y reveló que los complejos de Cu(II) con ligantes tridentados planos y dos ligantes monodentados cualesquiera, por lo general tienden a presentar una geometría de pirámide de base cuadrada.

1.1. Introducción

La síntesis de materiales funcionales diseñados en estado sólido es un importante campo de investigación en la química moderna. Una de las estrategias más exitosas usadas en este campo, comúnmente llamado Ingeniería de Cristales, es la llamada aproximación de Desiraju-Wuest. Ésta requiere por un lado de bloques constructores moleculares confiables con geometrías simples que se mantengan durante el proceso sintético, y por otro lado, de interacciones intermoleculares que organicen los bloques constructores moleculares a través de procesos de auto-ensamble en redes con una conectividad predecible. Los bloques constructores moleculares que contienen los grupos funcionales para su auto-reconocimiento fueron llamados por Wuest [1] tectones.

Los diferentes arreglos geométricos obtenidos a través de las interacciones intermoleculares fueron definidos por Desiraju [2] como sintones supramoleculares. Las interacciones intermoleculares más ampliamente utilizadas son los puentes de hidrógeno, debido a que

son relativamente más fuertes y direccionales que otras interacciones intermoleculares.

En sistemas que contienen metales, los enlaces metal-ligante también son considerados como interacciones intermoleculares. [3] La síntesis de redes de coordinación (o polímeros de coordinación) es en la actualidad un campo de investigación muy activo. Los centros metálicos son introducidos en las redes supramoleculares, principalmente por dos razones, para incorporar propiedades inherentes al ion metálico utilizado, y para proveer características geométricas no encontradas fácilmente en la química orgánica. Así por ejemplo, es posible obtener geometrías de pirámide cuadrado planas y propiedades magnéticas, electrónicas y catalíticas a través de la presencia de iones metálicos de transición. [5]

Una buena síntesis supramolecular requiere control tanto a nivel molecular como supramolecular; usualmente el control a nivel molecular es relativamente fácil de conseguir. No siendo el caso del ion Cu(II), el cuál en un sólo estado de oxidación presenta una mayor diversidad estereoquímica que cualquier otro elemento. [6] El cobre(II) es un ion metálico muy interesante debido principalmente a sus propiedades magnéticas y biológicas, inconvenientemente desde el punto de vista de la consistencia estructural, el Cu(II) presenta una variada y no predecible química de coordinación, lo cuál hace más difícil su incorporación en ensamblajes extendidos con una topología y conectividad predeterminada. Como un ejemplo de esta situación, en un estudio reciente se logró controlar la estructura supramolecular de complejos de Cu(II) con ácidos carboxílicos usando isonicotinamida como segundo ligante con dos funciones; el átomo de nitrógeno de la piridina se coordina al ion Cu(II), y el grupo funcional amida interactúa intermolecularmente formando puentes de hidrógeno auto-complementarios para generar cadenas unidimensionales. Desafortunadamente, la estereoquímica del ion metálico no se logró controlar, y se obtuvo una diversidad de geometrías moleculares. [4] Por tal motivo, es necesario encontrar un sistema donde sea posible tener control de la geometría de éste ion.

Una aproximación exitosa para controlar la geometría de tectones que contienen iones metálicos de transición ha sido el uso de ligandos bloqueadores que dejan sitios de coordinación disponibles a ligandos entrantes. [7] Las aminas tridentadas son posibles ligandos bloqueadores para Cu(II) cuando es requerida la geometría piramidal de base cuadrada. [8]

Por lo que este capítulo trata acerca de un estudio realizado en la base de datos estructural de Cambridge (CSD), con el objetivo de evaluar el posible uso de ligantes tridentados para controlar la geometría de compuestos de Cu(II).

1.2. Sección Experimental

Se llevó a cabo un estudio en la CSD, donde se buscaron estructuras con las siguientes características: complejos de Cu(II) con ligantes tridentados planos y número de coordinación cinco, con el fin de determinar su preferencia geométrica.

1.2.1. Procedimiento Experimental

La búsqueda y el análisis se realizaron usando los programas ConQuest, [9] Mercury y Vista [10] de la CSD, Versión 5.28 (Mayo 2007) que contiene 415246 estructuras. [11] Se seleccionaron estructuras libres de errores, con un factor R menor a 0.75 y con coordenadas en 3D determinadas. Se consideró que un ligante tridentado es plano cuando el ángulo diedral de Cu-X-Y-Z está entre 150 y 180°, donde X, Y y Z representan los tres átomos donadores coordinados. Se tomaron en cuenta sólo los ligantes tridentados que forman dos anillos quelato de cinco miembros.

1.3. Resultados

Los resultados de la búsqueda se presentan en el Cuadro 1.1. Primeramente, se analizó la frecuencia de diferentes números de coordinación (NC) de compuestos de Cu(II), encontrando que $NC = 5$ es el más común en las estructuras cristalinas reportadas.

Después se analizó el porcentaje de estos números de coordinación que poseyeran un ligante tridentado plano cualquiera que forme dos anillos quelato de cinco miembros (ver Cuadro 1.1).

Luego se buscaron estructuras compuestas por un ligante tridentado plano cualquiera capaz de formar dos anillos quelato de cinco miembros con el centro Cu(II) y dos ligantes

Cuadro 1.1: Estructuras encontradas en la CSD de los compuestos de Cu(II)

Estructura	Numero total de estructuras	Estructuras con $R < 0.075$	Numero de fragmentos
Tetra-coordinada	685	534	-
Penta-coordinada	7266	6280	-
Hexa-coordinada	3252	2835	-
Hepta-coordinada	28	22	-
Octa-coordinada	9	6	-
Cu(tridentado) ^a , NC = 4	40	33	48
Cu(tridentado), NC = 5	918	825	1173
Cu(tridentado), NC = 6	275	232	529
Cu(tridentado), NC = 7	0	0	-
Cu(tridentado), NC = 8	0	0	-
Cu(tridentado)(monodentado) ₂ ^b	797	727	994
Cu(tridentado)(monodentado) ₃ ^c	72	67	78

^aComplejos de Cu (II) con cualquier ligante tridentado plano

^bComplejos de Cu (II) con cualquier ligante tridentado plano, con cualquier ligante monodentado y NC = 5

^cComplejos de Cu (II) con cualquier ligante tridentado plano, con cualquier ligante monodentado y NC = 6

monodentados cualesquiera (ver Cuadro 1.1).

Un análisis de la estereoquímica de los complejos con NC = 5 usando el modelo propuesto por Kepert [12] resultó muy complicado debido al gran número de estructuras encontradas. Sin embargo, se propone una simple aproximación para los complejos que tienen un ligante tridentado plano y dos ligantes monodentados. El ángulo entre los dos ligantes monodentados es alrededor de 90° en una estructura piramidal de base cuadrada (PBC). Lo anterior es cierto sólo en el caso de que el ligante tridentado esté en posición basal, y por lo tanto un ligante monodentado está en posición basal y el otro en posición apical. Por otro lado, en una estructura con geometría de bipirámide trigonal (BPT) el ángulo entre ambos ligantes monodentados está alrededor de 120°, sólo cuando ambos se encuentran en posición basal. Un gráfico con todas las estructuras encontradas con NC = 5 y un ligante tridentado indica claramente que la geometría PBC está favorecida, ver Figura 1.1.

Las 797 estructuras, ver Cuadro 1.1, de Cu(II) con cualquier ligante tridentado plano

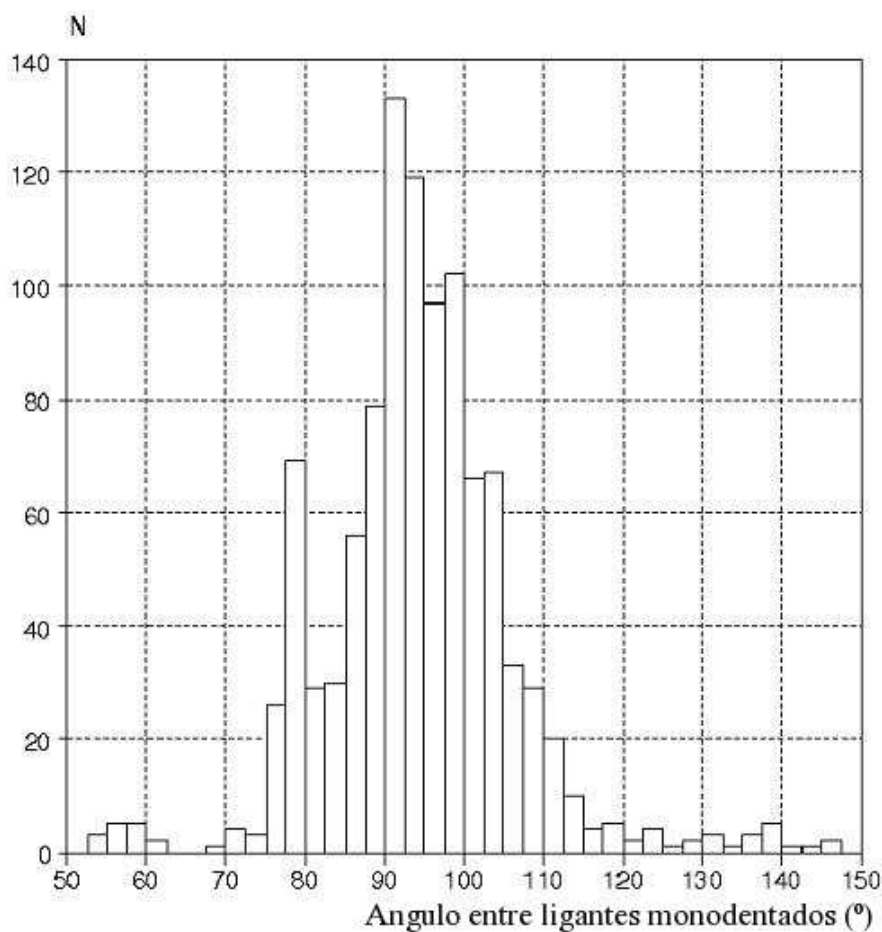


Figura 1.1: Histograma que muestra la distribución de los ángulos entre los ligantes monodentados

y dos ligantes monodentados cualesquiera ($NC = 5$), reportadas en la base de datos de Cambridge, presentan preferentemente una estereoquímica piramidal de base cuadrada, como lo muestra el histograma en la Figura 1.3. La mayoría de estas estructuras presentan un ángulo entre los dos ligantes monodentados alrededor de 90° .

Cabe mencionar que la geometría de penta-coordinación alrededor del Cu(II) puede variar entre la BPT y la PBC. La evolución entre las dos geometrías puede ser cuantificada usando el índice de distorsión τ [16] definido como la Ecuación 1.1:

$$\tau = \frac{(\beta - \alpha)}{60} \quad (1.1)$$

Los ángulos α y β se definen como lo muestra la Figura 1.2

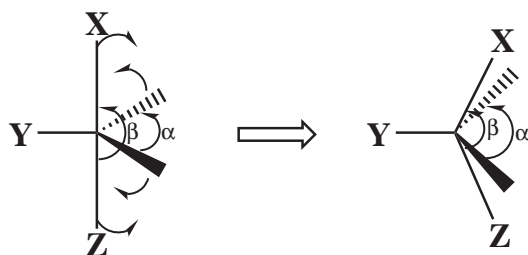


Figura 1.2: Los ángulos α y β que definen la distorsión τ en las geometrías bipirámide trigonal y pirámide de base cuadrada

El factor principal en el índice de distorsión τ es la variación del ángulo α , que en una PBC con simetría C_{4v} , es de $\alpha = 180^\circ$, $\tau = 0$. Mientras que para una BPT regular con simetría D_{3h} , el ángulo $\alpha = 120^\circ$, $\tau = 1$.

Debido al extenso número de estructuras halladas, no fue posible emplear éste parámetro de distorsión trigonal para ser analizadas en cuanto a su más probable geometría presentada. Ya que existe una gran discrepancia al determinar los ángulos α y β , puesto que el programa Vista [10] de la CSD (en el cuál se elaboró el estudio) no es capaz de distinguir uno del otro.

A continuación se muestran tres ejemplos de las estructuras encontradas que representan las tres principales geometrías posibles, la octaédrica, [13] la BPT [14] y la PBC, [15] ver Figura 1.3.

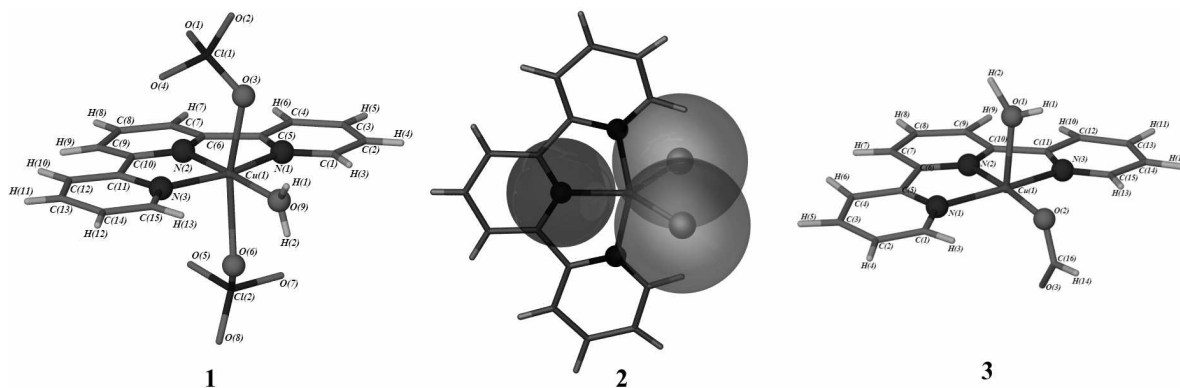


Figura 1.3: Estructuras encontradas en la CSD representando tres geometrías posibles: octaédrica (1), BPT (2) y PBC (3)

1.4. Discusión

Los resultados del análisis de las estructuras encontradas reveló, en términos generales, que cualquier ligante quelato tridentado (con tres átomos donadores) plano, cuasi-planar, rígido o semi-rígido coordinado al centro Cu(II) que forme anillos quelato de cinco miembros, favorece principalmente a la penta-coordinación, con dos geometrías factibles: la PBC ó BPT. Sin omitir las otras dos estructuras posibles: cuadrado plano (NC = 4) y octaédrica (NC = 6), ver Figura 1.4.

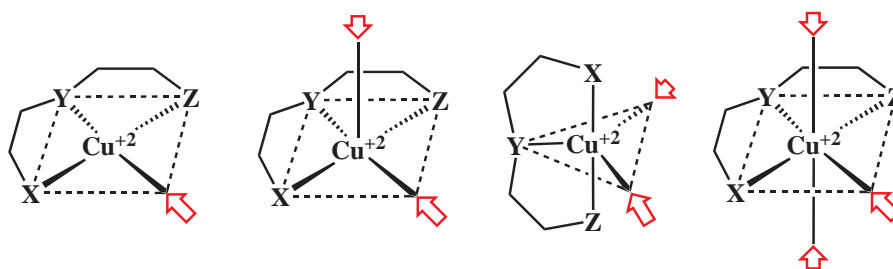


Figura 1.4: Diferentes geometrías de coordinación en estructuras de Cu(II) con un ligante tridentado plano cualquiera: cuadrado plano, PBC, BPT y octaédrica respectivamente de izquierda a derecha. Las flechas indican las posiciones para la posible coordinación de un ligante monodentado

Como se observa en los resultados, Cuadro 1.1, el 64.6 % de todas las estructuras de Cu(II) reportadas son penta-coordinadas.

Encontrándose 40 estructuras con NC = 4, 918 estructuras con NC = 5, y 275 estructuras con NC = 6. De lo cuál, el claro predominio en el NC = 5 resulta ser del 74.5 % (*Observación:* De las 7266 estructuras penta-coordinadas sólo 1233 poseen un ligante tridentado plano cualquiera, y el 74.5 % de ellas presenta NC = 5). Resultando una mayor proporción con respecto a las estructuras en las cuáles no se consideró la presencia de un ligante tridentado plano cualquiera, cuyo porcentaje fue del 64.6 %.

Y finalmente, de las 918 estructuras que cuentan con un ligante tridentado plano, 797 poseen dos ligantes monodentados (NC = 5) y sólo 72 tienen tres ligantes monodentados (NC = 6), lo cuál indica que la penta-coordinación es mucho más común cuando se emplea un ligante tridentado.

El análisis realizado en el párrafo anterior, así como el histograma de la Figura 1.1 demuestran que en los compuestos de Cu(II) penta-coordinados con ligantes tridentados planos, la geometría preferente es la PBC. Considerando las estructuras encontradas, el criterio del ángulo medido entre ambos ligantes monodentados cualesquiera sirve para distinguir entre la geometría PBC y la BPT.

1.5. Conclusiones

El estudio realizado en la Base de Datos Estructural de Cambridge reveló que el mayor número de complejos de Cu(II) prefieren la penta-coordinación.

De estos complejos con número de coordinación cinco, cuando está presente un ligante tridentado plano cualquiera y dos ligantes monodentados cualesquiera, la geometría de pirámide de base cuadrada es la más frecuente.

Por tal motivo, los ligantes tridentados planos favorecen la formación de compuestos de cobre(II) con geometría de pirámide de base cuadrada.

Bibliografía

- [1] M. Simard, D. Su, J. D. Wuest, *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, *113*, 4696; M. Henry, M. W. Hosseini, *New J. Chem.*, **2004**, *28*, 897.
- [2] G. R. Desiraju, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **1995**, *34*, 2311.
- [3] Ian Dance, *New J. Chem.*, **2003**, *27*, 1.
- [4] C. B. Aakeröy, A. M. Beatty, J. Desper, M. O'Shea, J. Valdés-Martínez, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2003**, 3956.
- [5] C. B., Aakeröy, A. M., Beatty, *Aust. J. Chem.*, **2001**, *54*, 409-421.
- [6] *Structural Inorganic Chemistry*, A. F., Wells, **1984**, 5th ed. Oxford: Clarendon Press.
- [7] B. J., Holliday, C. A., Mirkin, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2001**, *40*, 2022-2043.
- [8] T. Rojo, M. I. Arriortua, J. Ruiz, J. Darriet, G. Villeneuve, D. Beltran-Porter, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1987**, 285; M. K. Urtiaga, M. I. Arriortua, R. Cortés, T. Rojo, *Acta Cryst.*, **1996**, *C52*, 3007; J. L. Mesa, M. I. Arriortua, L. Lezama, J. L. Pizarro, T. Rojo, D. Beltran, *Polyhedron*, **1988**, *15*, 1383; R. D. Willet, *Acta Cryst.*, **2001**, *E57*, m605; Javier García Toral, Luis Lezama, José Luis Pizarro, Maite Insausti, María Arriortua, Tiófilo Rojo, *Polyhedron*, **1999**, *18*, 3703; Jesús Valdés-Martínez, Domingo Salazar-Mendoza, Rubén A. Toscano, *Acta Cryst.*, **2002**, *E58*, m712.

-
- [9] ConQuest Version 1.8 Copyright. Cambridge Crystallographic Data Centre (CCDC), **2006**.
- [10] CCDC, **1994**. Vista - A Program for the Analysis and Display of Data Retrieved from the CSD. Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, Cambridge, England.
- [11] (a) F. H. Allen, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.*, **2002**, *58*, 380;
(b) F. H. Allen, W. D. S. Motherwell, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.*, **2002**, *58*, 407.
- [12] D. L. Kepert, E. S. Kucharski, A. H. White, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1980**, 1932.
- [13] *Polyhedron*, 2003, *22*, 1673
- [14] *Inorg. Chem.*, 1988, *27*, 2976
- [15] *Polyhedron*, 1987, *6*, 1533
- [16] A. W. Addison, T. N. Rao, J. Reedijk, J. van Rijn, G. C. Verschoor, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1984**, 1349.

Capítulo 2

Polímeros de coordinación a partir de tectones de Cu(II) con dietilentriamina y ácidos carboxílicos

En este capítulo se presenta la construcción de polímeros 1D de coordinación a partir de compuestos de cobre(II) empleando el ligante quelato tridentado dietilentriamina (dien) y ligantes orgánicos como ácidos mono- y di-carboxílicos aromáticos, donde éstos últimos actúan como ligantes conectores.

2.1. Introducción

En el caso específico de los polímeros de coordinación, se espera que la geometría del metal sea propagada a través de los ligantes conectores. La aproximación al diseño de tales polímeros de coordinación ha sido la de explotar a los ligantes orgánicos de tal manera que ellos, a través de sus geometrías y preferencias de coordinación, impongan una red topológica específica. [1] Mientras que los bloques constructores orgánicos de varias conectividades y geometrías se han utilizado en la preparación de polímeros de coordinación. [2]

Debido a lo anterior, existe un gran interés en sintetizar polímeros de coordinación con ligantes multifuncionales que cuenten con grupos donadores neutros o aniónicos. Por otro lado, es bien sabido que al introducir ligantes conectores conjugados electrónicamente en compuestos de cobre(II), los polímeros de coordinación resultantes tienden a presentar propiedades magnéticas. Los carboxilatos como ligantes conectores en la síntesis de materiales

híbridos son excelentes candidatos para presentar propiedades magnéticas.

Por tal motivo, en este trabajo se reporta la síntesis de polímeros de coordinación a partir de compuestos de coordinación de Cu(II) con el ligante quelato dietilentriamina (dien) y derivados de carboxilatos aromáticos como ligantes conectores.

2.2. Sección Experimental

Se realizó un estudio en la CSD para determinar la preferencia geométrica de las estructuras de los siguientes compuestos: polímeros de coordinación de Cu(II) quelatados con el ligante tridentado (dien) y conectados a través de un ligante mono- o di-carboxilato, de tal manera que el número de coordinación sólo sea de cinco. Para la búsqueda, selección y análisis de estos compuestos se usaron los mismos programas de versiones mencionadas en la Sección Experimental del capítulo anterior.

2.2.1. Procedimiento Experimental

Los compuestos fueron preparados a partir de una mezcla de una disolución acuosa con una concentración de 0.2 M ($\frac{mol}{L}$) del complejo $[Cu(dien)(H_2O)_2](ClO_4)_2$, obtenido a partir de la sal de perclorato de cobre(II) hexahidratado (7.4 g, 20 mmol) y dietilentriamina (2.4 g, 20 mmol) en 100 ml de agua. De la cuál se añadieron 5 ml (401 mg, 1 mmol) al ácido carboxílico correspondiente (2-Naftóico, 4,5-Dicloroftálico o 4-Nitrobenzóico), 1 mmol, disuelto en un volumen mínimo de agua caliente (5 ml) para formar una solución azul. La mezcla de reacción se agitó continuamente por treinta minutos a una temperatura de aproximadamente 40°C. La solución obtenida se cubrió con papel *parafilm*, el cuál se perforó con pequeños orificios, y se dejó evaporar lentamente a temperatura ambiente. Después de algún tiempo (una o dos semanas) se obtuvieron mono-cristales azules estables y de dimensiones adecuadas para la determinación por difracción de rayos-X en monocristal.

Síntesis de [Cu(dien)(2-naftoato)(H₂O)](ClO₄) (1).

Perclorato de (2-naftoato-*O*)-(dietilentriamina-*N,N',N''*)-cobre(II).

A la disolución acuosa de [Cu(dien)(H₂O)₂](ClO₄)₂ se adicionó ácido 2-naftóico (172 mg). Se obtuvieron mono-cristales después de una semana. *Rendimiento*: 360 mg, 82%. *Análisis Elemental. Encontrado*: C, 40.97; H, 4.55; N, 9.72%. *Calc. para C₁₅H₂₀ClCuN₃O₆*: C, 41.20; H, 4.61; N, 9.61%. *Espectro de IR (pastilla con KBr)*: Señales espectroscópicas: a, ancha; d, débil; f, fuerte; h, pequeña adjunta a otra (hombro); m, medio. 3280m (O-H agua), 3233m, 3140h, (C-H anillo aromático), 2876h, 1718d, 1594m (R-NH₂), 1574m (R-NH-), 1471m, 1371m (Ar-CO₂⁻), 1219d, 1116h, 1063f (ClO₄⁻) 764m, 622m cm⁻¹.

Síntesis de [Cu(dien)(Cl₂C₆H₄CO₂)₂(H₂O)](Cl₂C₆H₄CO₂)(H₂O) (2).

4,5-Dicloroftalato de acuo-bis(4,5-dicloroftalato-*O*)-(dietilentriamina-*N,N',N''*)-cobre(II), hidrato.

A la disolución de [Cu(dien)(H₂O)₂](ClO₄)₂ se le agregó ácido 4,5-dicloroftálico (235 mg). Se obtuvieron mono-cristales luego de una semana a temperatura ambiente. *Rendimiento*: 510 mg, 76%. *Análisis Elemental. Encontrado*: C, 35.27; H, 3.51; N, 6.33%. *Calc. para C₂₀H₂₃Cl₄CuN₃O₁₀*: C, 35.81; H, 3.46; N, 6.26%. *Espectro de IR*: 3438a (agua de cristalización), 3283f (H-O agua), 2941f (C-H anillo aromático), 2880h, 1712d, 1638m (Cu²⁺-OH₂), 1598m (R-NH₂), 1576d (R-NH-), 1529d, 1475m, 1375m (Ar-CO₂⁻), 1224d, 1120h, 1083f, 1029d 768 cm⁻¹.

Síntesis de [Cu₂(dien)₂(Cl₂C₆H₄CO₂)(ClO₄)](ClO₄) (3).

Perclorato de *catena*-[(dietilentriamina-*N,N',N''*)-cobre(II)-(μ -4,5-dicloroftalato-*O,O'*)-(dietilentriamina-*N,N',N''*)-cobre(II)-(perclorato-*O*)].

La disolución de [Cu(dien)(H₂O)₂](ClO₄)₂ se agregó en una doble cantidad estequiométrica (10 ml, 2 mmol) y se mezcló con ácido 4,5-dicloroftálico (235 mg). Se obtuvieron mono-cristales después de una semana. *Rendimiento*: 554 mg, 72%. *Análisis Elemental. Encontrado*: C, 25.03; H, 3.74; N, 10.86%. *Calc. para C₁₆H₂₈Cl₄Cu₂N₆O₁₂*: C, 25.11; H, 3.69; N, 10.98%. *Espectro de IR*: 3283f (H-O agua), 2943f (C-H anillo aromático), 2880h, 1760d, 1718d, 1628f, 1598m (R-NH₂), 1577m (R-NH-), 1529d, 1475m, 1376m (Ar-CO₂⁻),

1384m, 1224d, 1120h, 1064f (ClO_4^-), 772m, 625m cm^{-1} .

Síntesis de $[\text{Cu}(\text{dien})(\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CO}_2)(\text{H}_2\text{O})](\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CO}_2)_2$ (**4**).

4-Nitrobenzoato de acuo-(dietilentriamina-*N,N',N''*)-(4-nitrobenzoato-*O*)-cobre(II), 4-nitrobenzónico.

Se adicionó la disolución de $[\text{Cu}(\text{dien})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2$ al ácido 4-nitrobenzoico (167 mg). Se obtuvieron mono-cristales después de una semana. *Rendimiento*: 548 mg, 80 %. *Análisis Elemental. Encontrado*: C, 43.71; H, 4.09; N, 12.16 %. *Calc. para $\text{C}_{25}\text{H}_{28}\text{CuN}_6\text{O}_{13}$* : C, 43.89; H, 4.13; N, 12.29 %. *Espectro de IR*: 3104f (H-O agua), 2941f (C-H anillo aromático), 2880h, 1743d, 1708d, 1637f ($\text{Cu}^{2+}\text{-OH}_2$), 1599m (R-NH₂), 1578m (R-NH-), 1528f, 1473m, 1377m (Ar-CO₂⁻), 1331d, 1223d, 1118h, 1083f, 775m, 628m cm^{-1} .

2.2.2. Análisis Cristalográfico

Los mono-cristales de **1-4** fueron montados en orientación aleatoria sobre fibra de vidrio. Los datos cristalográficos se colectaron en un difractómetro de la marca Bruker SMART APEX base-CCD de tres-círculos usando grafito como radiación mono-cromática Mo-K α ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) a 293(2) K con el *software* SMART. [3] Los datos fueron integrados usando el método analítico SAINT-Plus, [3] aplicando corrección de cara indexada, y el grupo espacial se determinó con XPREP. [3] La estructura se resolvió por métodos directos (SHELXS-97) [4] y refinada con todos los datos por mínimos cuadrados de matriz completa usando SHELXL. [5] Todos los átomos, excepto los hidrógenos fueron localizados a partir de la diferencia del mapa de densidad electrónica y refinándose anisotrópicamente. Los átomos de hidrógeno fueron colocados en posiciones geométricamente idealizadas C-H 0.96 \AA con unión al átomo padre ($U_{iso}(\text{H}) = 1,2 U_{eq}\text{C}$ y $1.5 U_{eq}\text{C}$, refinado usando el modelo montado. Los cálculos geométricos fueron hechos usando Platon.[6] Los gráficos moleculares y supramoleculares fueron realizados usando XP y X-seed. [7]

2.3. Resultados

Los detalles cristalográficos de los compuestos **1-4** se presentan en el Apéndice. Las geometrías junto con su numeración se muestran en elipsoides térmicas al 50 % de probabilidad de cada uno de los compuestos, ver las Figuras 2.1, 2.2, 2.3 y 2.4. Estas figuras sólo presentan la estructura cationica, ya que los aniones no se muestran para mayor claridad.

2.3.1. Descripción molecular de los compuestos **1-4**

A continuación se presenta la descripción para cada una de las estructuras cristalinas obtenidas por difracción de rayos-X en mono-cristal. Dicha descripción se enfoca principalmente en la primera esfera de coordinación alrededor del cobre(II) para analizar la estereoquímica de cada compuesto sintetizado, en la cuál todos los compuestos poseen una geometría pentacoordinada de PBC distorsionada por una elongación de tipo (4 + 1). El plano basal lo forman los átomos de nitrógeno del ligante dietilentriamina y uno de los oxígenos del ligante carboxilato. La posición apical elongada la ocupa el otro oxígeno del mismo ligante carboxilato (las distancias y ángulos de enlace son presentadas en el Cuadro 2.1). A diferencia del compuesto **2**, el cuál posee una esfera de coordinación hexa-coordinada y genera una geometría octaédrica axialmente elongada (4 + 2). En el Cuadro 2.1 se muestran las distancias y ángulos de enlace que describen la geometría de coordinación para cada uno de los compuestos **1-4**.

Con el fin de analizar la estereoquímica alrededor del centro Cu(II) en los compuestos **1-4**, se determinaron los parámetros geométricos (ver Cuadro 2.2) para discernir entre las geometrías BPT y PBC.

El porcentaje de distorsión trigonal τ (ver la sección de resultados del Capítulo 1) confirma que la geometría en todos los compuestos (**1-4**) es una PBC regular de simetría C_{4v} . El ángulo diedral de los compuestos **1-4** entre el plano ecuatorial formado por el ligante dien alrededor del centro de Cu(II) y el ápice de la pirámide se aproxima a la geometría ideal de PBC (90 °). La distancia perpendicular entre el plano basal y el centro Cu(II) en todos los compuestos es muy cercana a cero, indicando que el plano basal de la pirámide es casi

totalmente plano. Ver Cuadro 2.2.

Cuadro 2.1: Distancias de enlace (en Å) y ángulos (en °) de los compuestos **1-4**

1							
Cu1-N1	2.003(4)	Cu1-O1	1.955(3)	O2-Cu1-N1	86.14(12)	O1-Cu1-O2	96.52(9)
Cu1-N2	1.985(3)	Cu1-O2	2.477(2)	O2-Cu1-N2	115.99(9)	N1-Cu1-N3	166.03(18)
Cu1-N3	1.987(3)			O2-Cu1-N3	105.99(13)	N2-Cu1-O2	168.02(10)
2							
Cu-N1	1.962(5)	Cu-O1	2.582(3)	O1-Cu-N1	86.65(13)	O1-Cu-O5	97.77(12)
Cu-N2	2.010(3)	Cu-O3	2.551(3)	O1-Cu-N2	87.27(12)	N1-Cu-N3	167.39(16)
Cu-N3	1.973(5)	Cu-O5	2.004(3)	O1-Cu-N3	84.88(13)	N2-Cu-O5	174.67(15)
3							
Cu1-N1	1.9943	Cu1-O1	1.9901	O1-Cu1-N1	103.87	O1-Cu1-O2	92.92
Cu1-N2	1.9928	Cu1-O2	2.8467	O1-Cu1-N2	111.44	N1-Cu1-N3	166.89
Cu1-N3	1.9853			O1-Cu1-N3	86.19	N2-Cu1-O1	160.77
Cu2-N4	1.9888	Cu2-O3	1.9193	O5-Cu2-N4	92.47	O3-Cu2-O5	87.51
Cu2-N5	1.9938	Cu2-O5	2.6095	O5-Cu2-N5	100.86	N4-Cu2-N6	164.58
Cu2-N6	1.9806			O5-Cu2-N6	79.57	N5-Cu2-O3	170.53
4							
Cu1-N1	2.012(2)	Cu1-O2	1.978(2)	O1-Cu1-N1	91.91(5)	O1-Cu1-O2	107.98(9)
Cu1-N2	1.998(2)	Cu1-O1	2.324(3)	O1-Cu1-N2	90.43(10)	N1-Cu1-N3	167.92(9)
Cu1-N3	2.012(2)			O1-Cu1-N3	91.91(5)	N2-Cu1-O2	161.60(9)

Cuadro 2.2: Parámetros geométricos estructurales de los compuestos **1, 3 y 4**

Estructura	Centro	τ^a	Ángulo diedral ^b	Distancia ^c	Geometría	Simetría
1	Cu1	3.3	90	0.0469	PBC	C_{4v}
3	Cu1	10.2	84	0.1275	PBC	C_{4v}
	Cu2	9.9	85	0.0056	PBC	C_{4v}
4	Cu1	10.5	88	0.2078	PBC	C_{4v}

^a τ (%) El valor ideal para una PBC (simetría C_{4v}) es 0 y para una BPT (simetría D_{3h}) es 100.

^bÁngulo diedral entre el plano ecuatorial alrededor del Cu(II) y el ápice de la pirámide (°).

^cDistancia perpendicular entre el plano basal y el Cu(II) (Å).

Compuesto 1. De acuerdo a la reacción a temperatura ambiente en solución etanolacuosa entre perclorato de cobre(II), dietilentriamina y ácido 2-naftoico, fueron obtenidos por evaporación lenta cristales del compuesto, cuya unidad asimétrica consiste en un complejo catiónico $[\text{Cu}(\text{dien})(2\text{-naftoato-}O)]^{1+}$, mostrado en Figura 2.1, y un anión perclorato

desordenado.

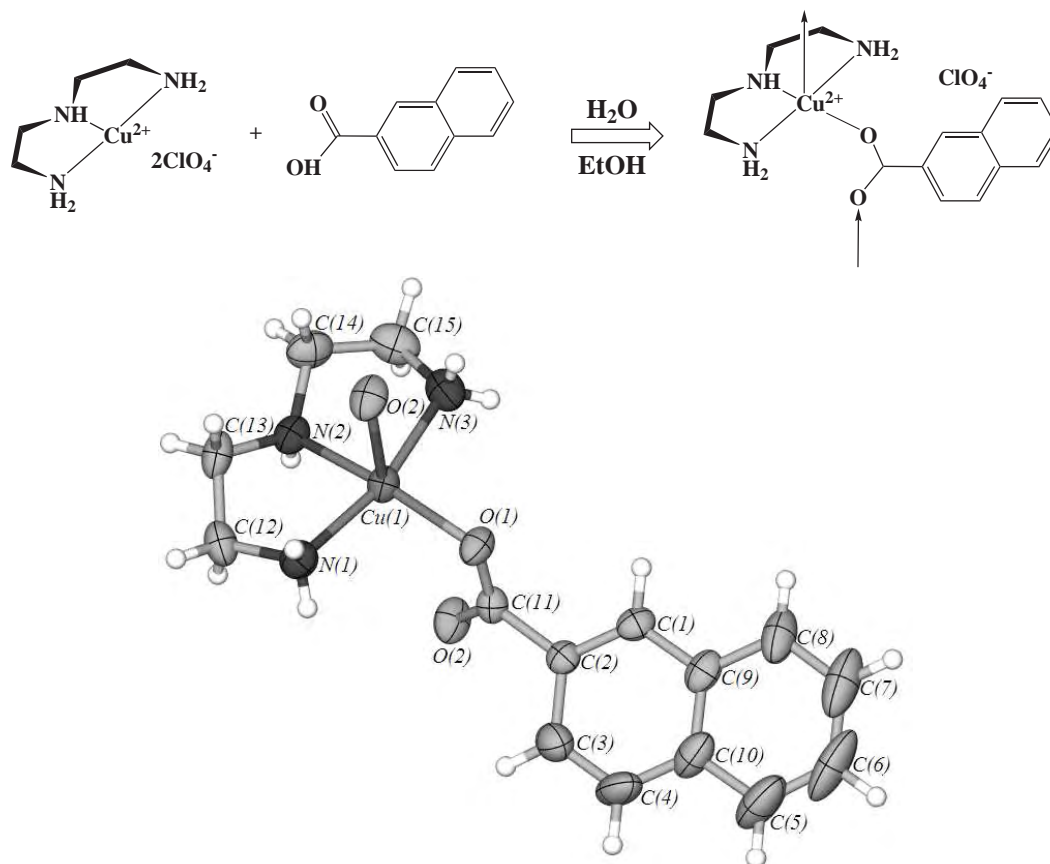


Figura 2.1: Geometría molecular del catión del compuesto **1**

La distancia perpendicular entre el plano basal y el Cu(II) indica que el centro metálico se encuentra ligeramente arriba del plano medio formado por los tres átomos donadores de nitrógeno de la dietilentriamina y el átomo de oxígeno del grupo carboxilato del 2-naftoato. Ver el Cuadro 2.2.

Compuesto 2. La reacción estequiométrica en solución acuo-etanólica de perclorato de cobre (II), dietilentriamina y ácido 4,5-dicloroftálico generó cristales del compuesto **2**, cuya unidad asimétrica está formada por un complejo catiónico $[\text{Cu}(\text{dien})(\text{Cl}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CO}_2)(\text{H}_2\text{O})]^+$, mostrado en la Figura 2.2, y un anión de 4,5-dicloroftalato.

La geometría observada es octaédrica formada por los nitrógenos del ligante dietilentriamina y el ligante acuo en posición ecuatorial. Las posiciones axiales las ocupan los oxígenos de los ligantes 4,5-dicloroftalato, ver Figura 2.2).

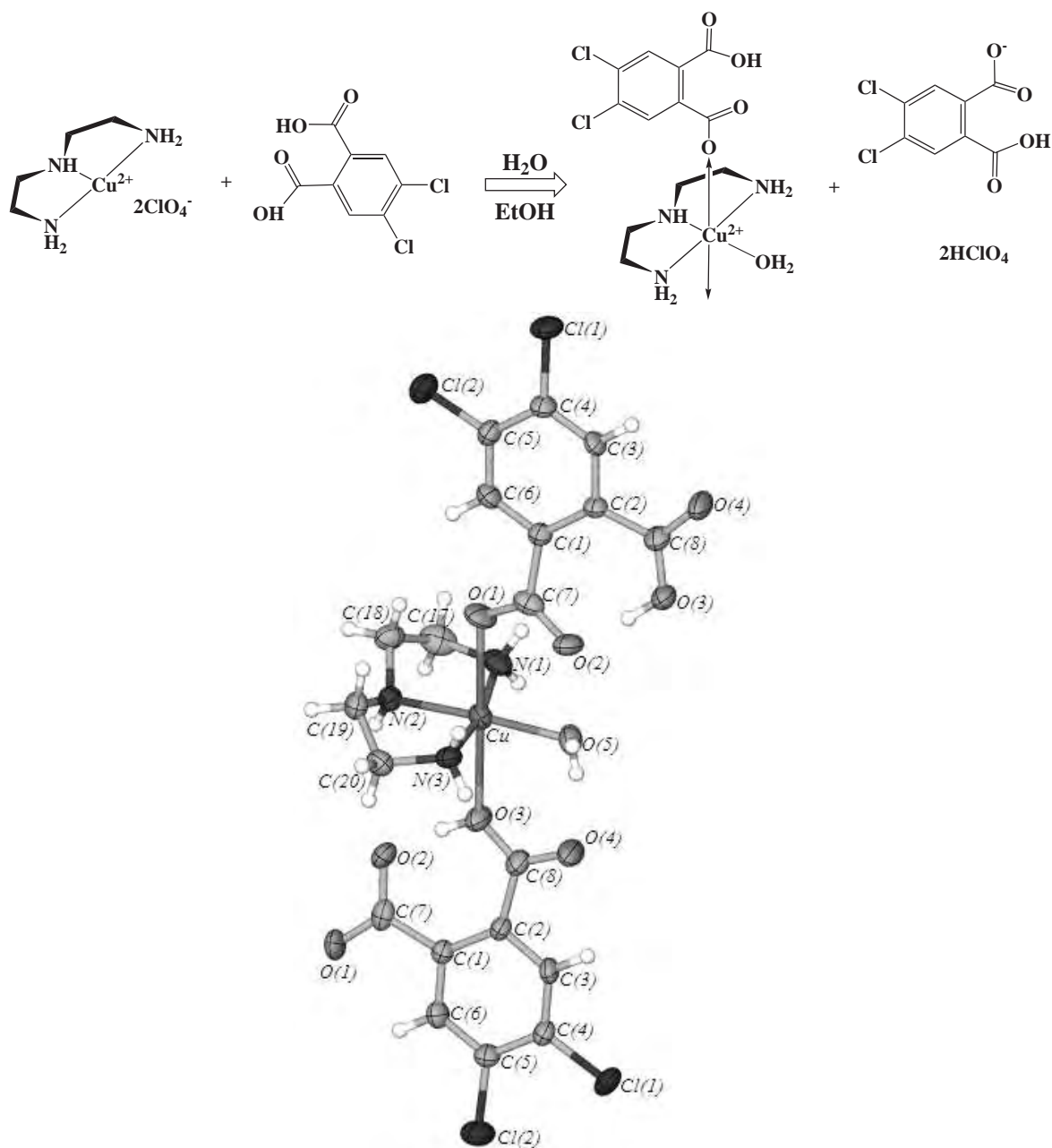


Figura 2.2: Geometría molecular del catión del compuesto 2

Compuesto 3. La reacción del complejo $[\text{Cu}(\text{dien})(\text{H}_2\text{O})(\text{ClO}_4)_2]$ con ácido 4,5-dicloroftálico (2:1), llevada a cabo a un pH mayor que en la mezcla de reacción del compuesto 2 anteriormente mencionado, debido al exceso del complejo catiónico básico (a un pH de entre 10 y 12), condujo a la formación de la estructura del compuesto 3. Formada por una unidad catiónica dinuclear $[\text{Cu}_2(\text{dien})_2(\mu_2\text{-4,5-dicloroftalato-}O,O')(\text{ClO}_4)]^{1+}$, mostrada en la Figura 2.3, y un anión perclorato desordenado.

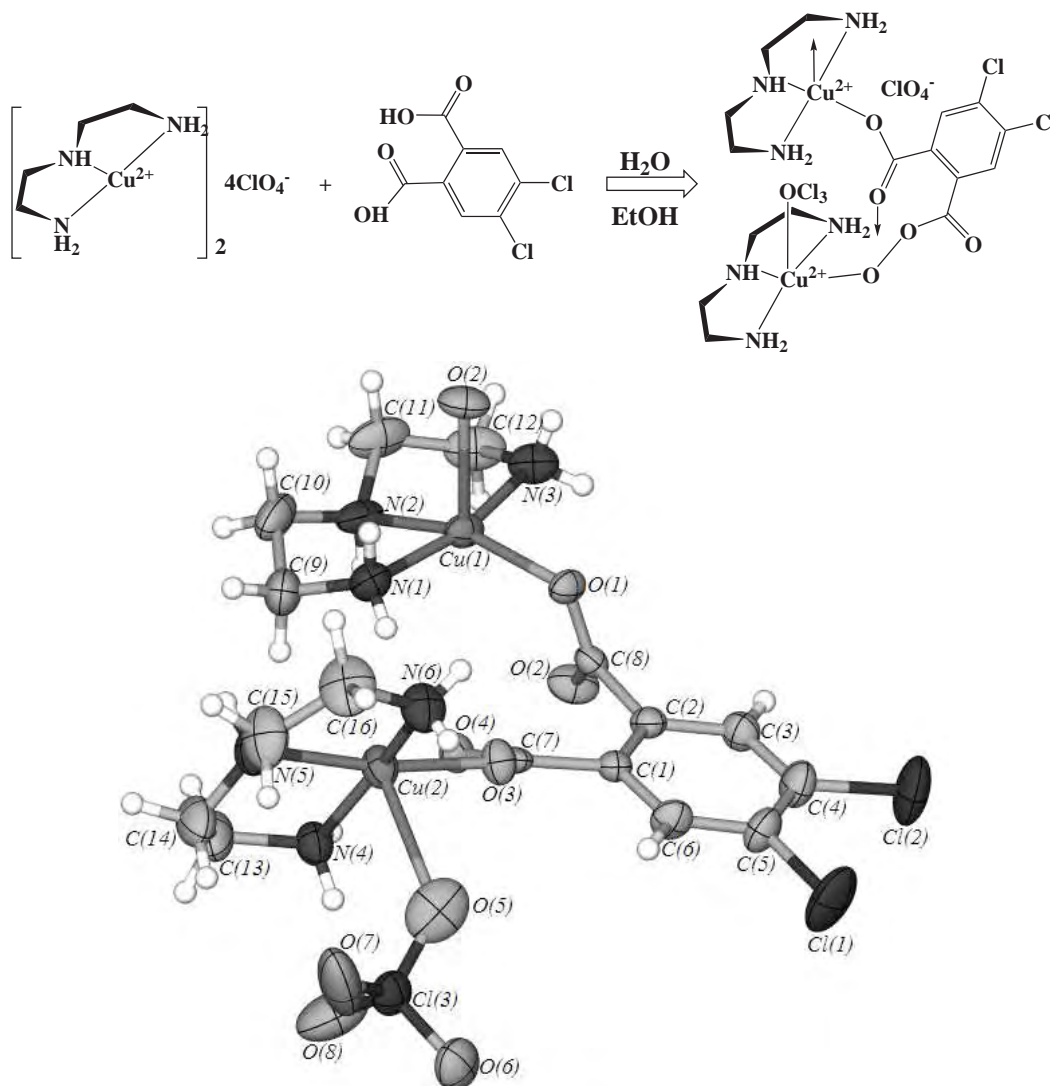


Figura 2.3: Geometría molecular del catión del compuesto **3**

El centro Cu(1) posee un plano basal formado por los nitrógenos del ligante dietilentriamina y un oxígeno del ligante 4,5-dicloroftalato. La posición apical elongada la ocupa el otro oxígeno del 4,5-dicloroftalato. En el centro Cu(2) el plano basal se forma por los nitrógenos del ligante dietilentriamina y un oxígeno del 4,5-dicloroftalato. Mientras que la posición apical la ocupa un oxígeno del ion perclorato.

La distancia perpendicular entre el plano basal y el centro Cu(II) indica que en ambos centros el metal se encuentra ligeramente abajo de la base formada por los tres átomos donadores de nitrógeno de la dietilentriamina y el átomo de oxígeno del grupo carboxilato del 4,5-dicloroftalato.

Compuesto 4. Generado a partir de la reacción en solución acuo-etanólica entre perclorato de cobre(II), dietilentriamina y ácido 4-nitrobenzoico, cuyo cristal posee una unidad asimétrica formada por un complejo catiónico $[\text{Cu}(\text{dien})(4\text{-nitrobenzoato-}O)(\text{H}_2\text{O})]^{1+}$, mostrado en la Figura 2.4, y como anión un dímero formado con ácido 4-nitrobenzoico y 4-nitrobenzoato.

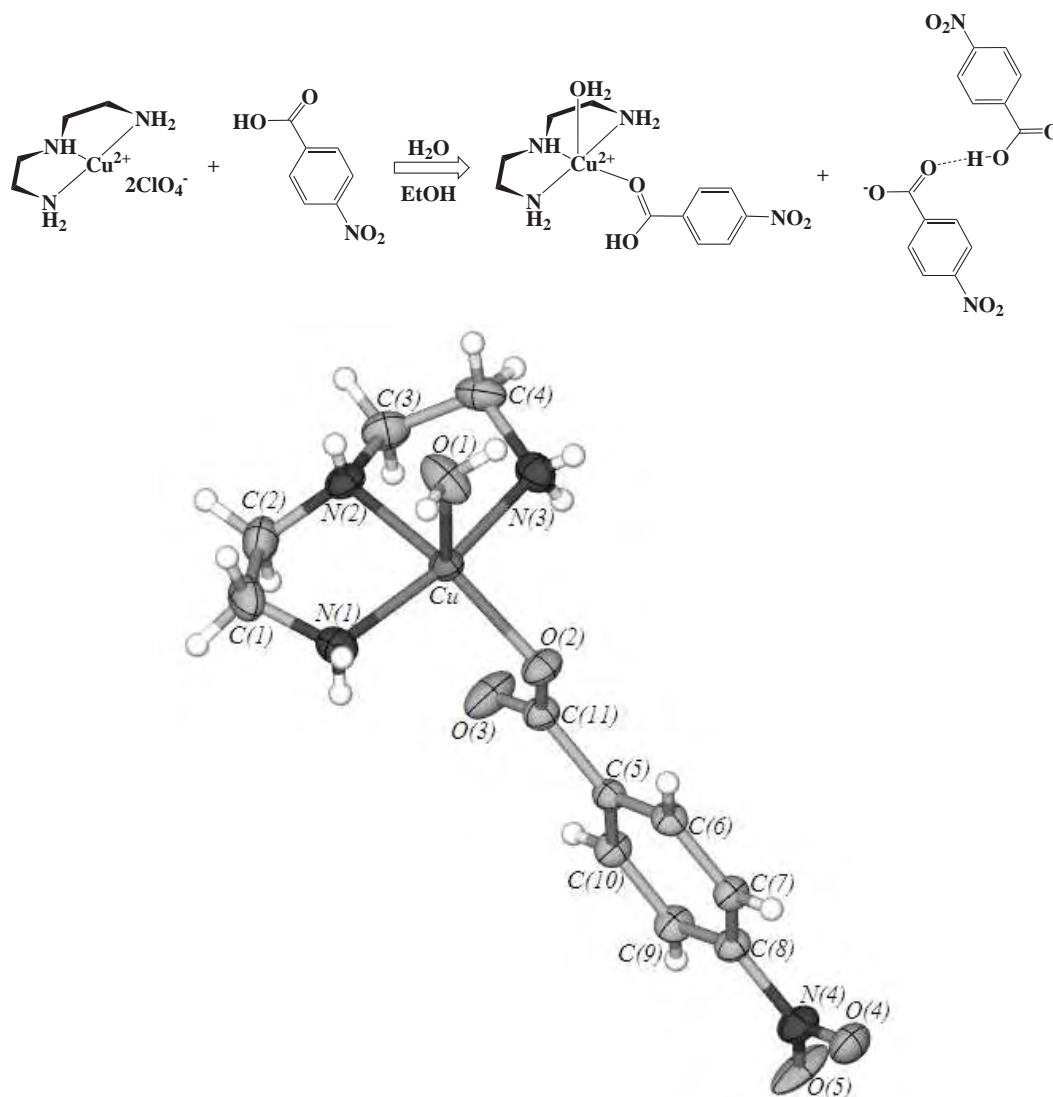


Figura 2.4: Geometría molecular del catión del compuesto 4

El centro metálico Cu(II) se encuentra ligeramente por encima de la base cuadrada formada por los tres átomos donadores de nitrógeno de la dietilentriamina y el átomo de oxígeno del grupo carboxilato del 4-nitrobenzoato.

Los resultados de la búsqueda de compuestos homologos a los aquí presentados, es decir, polímeros de coordinación de Cu(II) con dietilentriamina conectados a través de ligantes mono- o di-carboxilato, realizada en la CSD, reveló nueve compuestos:

1. $(\mu_2\text{-Oxalato-O,O'})\text{-}(\text{dietilentriamina-N,N',N''})\text{-cobre(II)}$,
diperclorato de diacuo- $(1,1,4,4\text{-tetrametiletildiamina-N,N'})\text{-cobre(II)}$ [8]
2. *catena*- $[\mu\text{-Formato-}(\text{dietilentriamina-N,N',N''})\text{-cobre(II)}]$, formato [9]
3. Perclorato de *catena*- $[(\mu_2\text{-acetato-O,O'})\text{-}(\text{dietilentriamina-N,N',N''})\text{-cobre(II)}]$ [10]
4. Perclorato de *catena*- $[(\mu_2\text{-acetato-O,O'})\text{-}(\text{dietilentriamina-N,N',N''})\text{-cobre(II)}]$ [11]
5. *catena*- $[(\mu_2\text{-Ftalato-O,O'})\text{-}(\text{dietilentriamina-N,N',N''})\text{-cobre(II)}]$, metanol [12]
6. Perclorato de *catena*- $[(\text{dietilentriamina-N,N',N''})\text{-cobre(II)}\text{-}(\mu_2\text{-ftalato-O,O',O''})\text{-}(\text{dietilentriamina-N,N',N''})\text{-perclorato-cobre(II)}]$ [13]
7. Diperclorato de *catena*- $(\mu_2\text{-tereftalato})\text{ bis}((\text{dietilentriamina-N,N',N''})\text{-cobre(II)})$ [14]
8. *catena*- $[(\mu_2\text{-Succinato-O,O',O''})\text{-}(\text{dietilentriamina-N,N',N''})\text{-cobre(II)}]$ [15]
9. Diperclorato de *catena*- $[(\mu_6\text{-bencen-1,2,4,5-tetracarboxilato-O,O',O'',O'''})\text{-tris}((\text{dietilentriamina-N,N',N''})\text{-acuo-cobre(II)})]$, monohidrato. [16]

De los cuales únicamente cuatro poseen carboxilatos aromáticos (los compuestos 5, 6, 7 y 9). Un análisis estereoquímico alrededor del centro de Cu(II) muestra que en todos ellos la geometría del Cu(II) es una PBC regular.

2.3.2. Descripción supramolecular de los compuestos 1-4

Al utilizar como bloque constructor el tectón $[(\text{dien})\text{Cu}(\text{R-COO}^-)]$, donde dien representa al ligante tridentado dietilentriamina-N,N',N'' y R-COO⁻ a cualquier ligante carboxilato, se generaron preferentemente polímeros de coordinación 1D.

Compuesto 1. Su estructura cristalina forma auto-complementariamente un polímero de coordinación 1D. La cadena 1D formada se encuentra unida a través de enlaces de coordinación de ambos átomos de oxígeno pertenecientes al grupo carboxilato del ligante puente 2-naftoato, uno coordinando en posición basal y el otro coordinando en posición apical, de tal manera que se forma una cadena 1D infinita, como se puede apreciar en la Figura 2.5. Por claridad, no se presentan los átomos de hidrógeno ni tampoco los contraiones perclorato en el arreglo supramolecular.

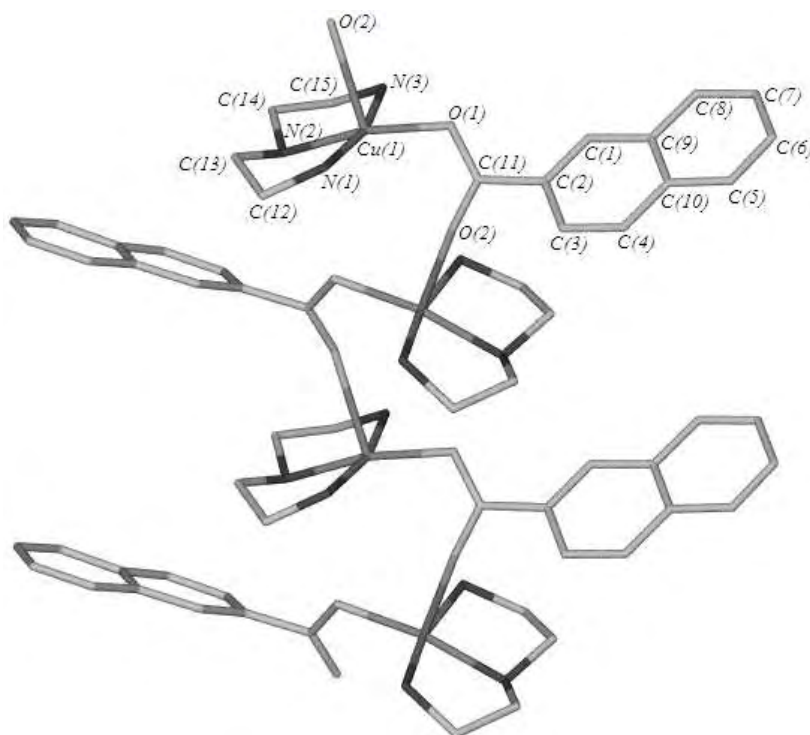


Figura 2.5: Polímero de coordinación 1D del compuesto **1**

La asociación auto-complementaria entre las cadenas 1D formadas por el compuesto **1**, también genera un arreglo supramolecular a través de la interacción $C-H \cdots \pi$, ver Figura 2.6.

La interacción, generada por la operación de simetría $-x, \frac{1}{2}+y, \frac{3}{2}-z$, $C(7)-H(7) \cdots Cg$, donde Cg corresponde al centroide del anillo π de seis miembros [$C(1)-C(2)-C(3)-C(4)-C(9)-C(10)$], posee una distancia del $H(7)$ al centroide Cg de 3.010 Å, la distancia perpendicular de $H(7)$ al plano de Cg es 2.867 Å, la distancia de $C(7)$ a Cg es 3.876(6) Å y el ángulo

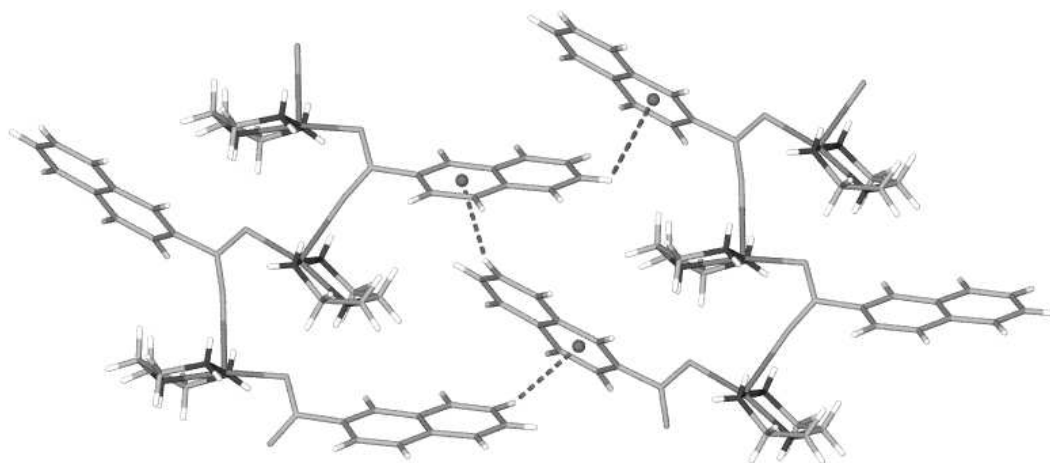


Figura 2.6: Empaquetamiento $C-H-\pi$ del compuesto **1**

entre $C(7)-H(7)-C_g$ es 155.34° .

Compuesto 2. Su estructura cristalina presenta un arreglo supramolecular, en el cuál forma un polímero de coordinación 1D. Las cadenas 1D se encuentran unidas a través de enlaces de coordinación de átomos de oxígeno pertenecientes a los grupos carboxilato del ligante 4,5-dicloroftalato. Dicho ligante ocupa ambas posiciones axiales del quelato, actuando como puente entre ellos, tal como se muestra en la Figura 2.7. Para una mejor ilustración del arreglo supramolecular, no se muestran las moléculas de 4,5-dicloroftalato, que actúan como contraiones.

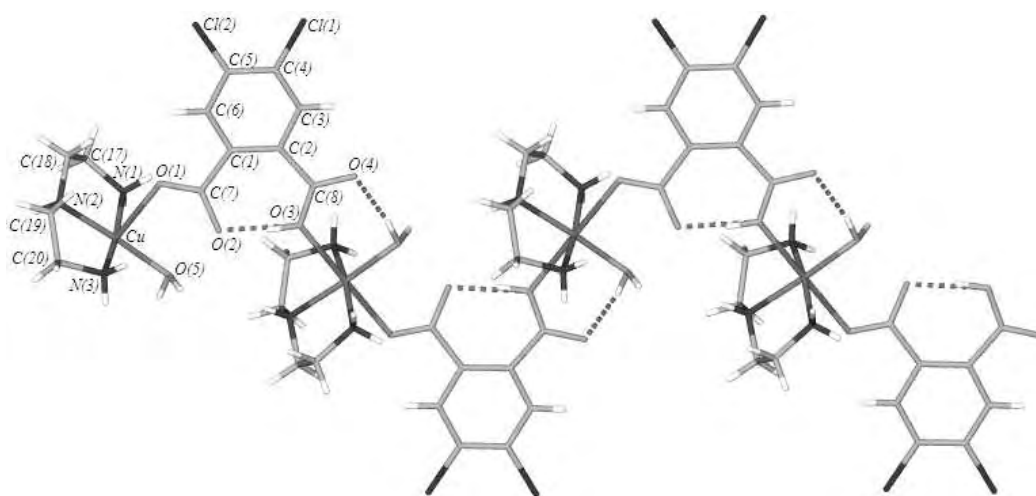


Figura 2.7: Polímero de coordinación 1D del compuesto **2**

También se presentan en la Figura 2.7 las interacciones intramoleculares por puentes de hidrógeno entre los ligantes acuo en posición ecuatorial a los quelatos y los átomos de oxígeno no coordinados de los carbonilos del ligante 4,5-dicloroftalato, generadas por la operación de simetría $2-x, -\frac{1}{2}+y, \frac{1}{2}-z$. Esta interacción intramolecular forma un anillo de seis miembros en donde se involucra el quelato, la cuál puede ser representada mediante notación gráfica (ver la sección: Estrategias empleadas en Ingeniería de cristales, en los Antecedentes) como $R_1^1(6)$, donde el átomo donador es el oxígeno $O(5)$ del agua y el aceptor es el oxígeno $O(4)$ del carbonilo; la distancia intermolecular $O(5)-H(9B)\cdots O(4)$ es $2.629(5)$ Å y el ángulo de $167(5)^\circ$.

Otra interacción intramolecular formada es un anillo de seis miembros vía puentes de hidrógeno entre los grupos 4- y 5-carboxilato del ligante 4,5-dicloroftalato, generada por la operación de simetría $2-x, -\frac{1}{2}+y, \frac{1}{2}-z$. Dicha interacción se representa por notación gráfica $R_1^1(6)$, donde el átomo donador es el oxígeno $O(3)$ y el aceptor es el oxígeno $O(2)$, estos dos corresponden a uno y otro carbonilos de ambos grupos carboxilatos, ver Figura 2.8; la distancia intermolecular $O(3)-H(3A)\cdots O(2)$ es $2.378(4)$ Å y el ángulo de $172(7)^\circ$.

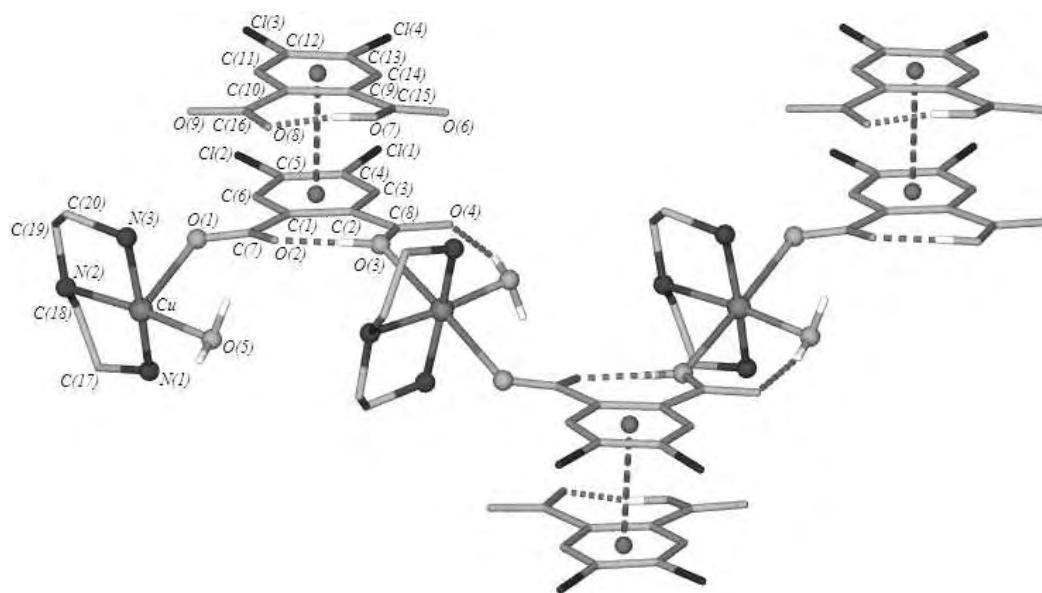


Figura 2.8: Empacotamiento $\pi\cdots\pi$ del compuesto **2**

La asociación auto-complementaria de las cadenas poliméricas de coordinación 1D formadas por el compuesto **2** genera un arreglo supramolecular a través del apilamiento $\pi\cdots\pi$

entre el anillo del ligante 4,5-dicloroftalato y el anillo del contraion 4,5-dicloroftalato, ver Figura 2.8. La interacción entre $Cg_1 \cdots Cg_2$, donde Cg_1 es el centroide del anillo π de seis miembros [$C(1)-C(2)-C(3)-C(4)-C(5)-C(6)$] y Cg_2 es el centroide del anillo π de seis miembros [$C(9)-C(10)-C(11)-C(12)-C(13)-C(14)$], generada por la operación de simetría 1-x, 2-y, -z, exhibe una distancia de 3.797 Å, de centroide Cg_1 a centroide Cg_2 ; la distancia perpendicular entre Cg_1 y el plano del anillo Cg_2 es 3.543 Å, y el ángulo diedral entre los planos Cg_1 y Cg_2 de 0.58°.

Compuesto 3. Su estructura cristalina genera un polímero de coordinación 1D, formado por quelatos $[Cu(dien)]^{2+}$ conectados por ambos átomos de oxígeno, $O(1)$ y $O(2)$, pertenecientes al grupo carbonilo $C(8)$ del ligante 4,5-dicloroftalato. Éstos oxígenos coordinan a dichos quelatos ocupando la posición basal y apical, actuando como puente entre ellos, tal como se muestra en la Figura 2.9. Para mayor claridad, no se muestran las moléculas del contraion perclorato ni los átomos de hidrógeno.

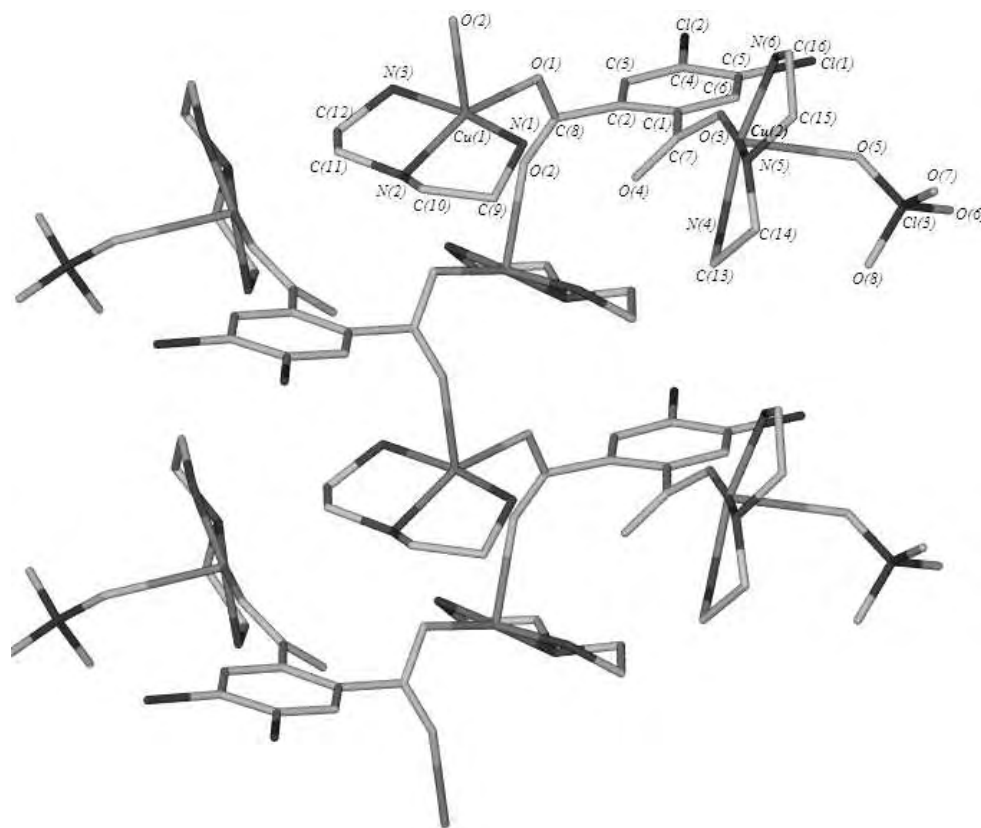


Figura 2.9: Polímero de coordinación 1D del compuesto 3

Un segundo tectón está presente en esta estructura; compuesto por el otro oxígeno del carbonilo correspondiente al $C(7)$, el $O(3)$, del ligante 4,5-dicloroftalato, coordinado basalmente a un segundo quelato, el cuál a su vez, se encuentra coordinado apicalmente por uno de los oxígenos, el $O(5)$, de un ion perclorato. Este tectón funge como una extensión (ó *brazo*) presentándose en ambos lados, en forma alternada, de la cadena principal descrita en el párrafo anterior, como se puede apreciar en la misma Figura 2.9.

Compuesto 4. Su estructura cristalina forma una red 2D vía puentes de hidrógeno. La Figura 2.9 muestra esta red vista sobre el eje cristalográfico a . Una cadena está formada por tectones de $[(\text{dietilentriamina})\text{Cu}(\text{4-nitrobenzoato})(\text{H}_2\text{O})]^{1+}$ conectados vía puentes de hidrógeno a través del oxígeno del grupo nitro correspondiente al ligante 4-nitrobenzoato de un tectón y el hidrógeno del nitrógeno central, $N(2)$, del ligante dietilentriamina perteneciente a otro tectón, para así formar una cadena 1D a lo largo del eje cristalográfico b , como se muestra en la Figura 2.11. La interacción $N(2)-H(2A)\cdots O(5)$, generada por la operación de simetría $1-x, \frac{1}{2}+y, z$, presenta una distancia intermolecular donador \cdots aceptor de $2.867(3)$ Å, y un ángulo de $145(3)^\circ$. Se describe por notación gráfica como $C(4)$.

Éstas cadenas 1D formadas a lo largo del eje cristalográfico b están conectadas entre sí a través de dímeros de ácido 4-nitrobenzónico y 4-nitrobenzoato, vía puentes de hidrógeno formados por los hidrógenos de las moléculas de agua coordinadas en el ápice de cada tectón y los oxígenos del carbonilo en éstos dímeros. La interacción generada por la operación de simetría $1-x, \frac{1}{2}+y, \frac{1}{2}-z$ de $Ow(1)-H(1A)\cdots O(6)$ presenta un distancia intermolecular donador \cdots aceptor de $2.7734(19)$ Å y ángulo $155(3)^\circ$. Descrita además por la notación gráfica como $C_2^1(5)$, ver Figura 2.11.

También se muestra en la Figura 2.11 la interacción vía apilamiento $\pi\cdots\pi$ entre los anillos aromáticos de los dímeros formados por ácido 4-nitrobenzónico y 4-nitrobenzoato, generada por operación de simetría $1-x, 1-y, 1-z$ de $Cg\cdots Cg$, donde Cg corresponde a los centroides del anillo π de seis miembros [$C(11)-C(12)-C(13)-C(14)-C(15)-C(16)$], cuya distancia de centroide a centroide es 3.794 Å, la distancia perpendicular entre Cg y el plano del otro anillo es 3.369 Å, y el ángulo diedral entre los planos de ambos anillos es 0.00° . Además, se observa una interacción $C-H\cdots\pi$ entre el carbono $C(15)$ de uno del dímero y

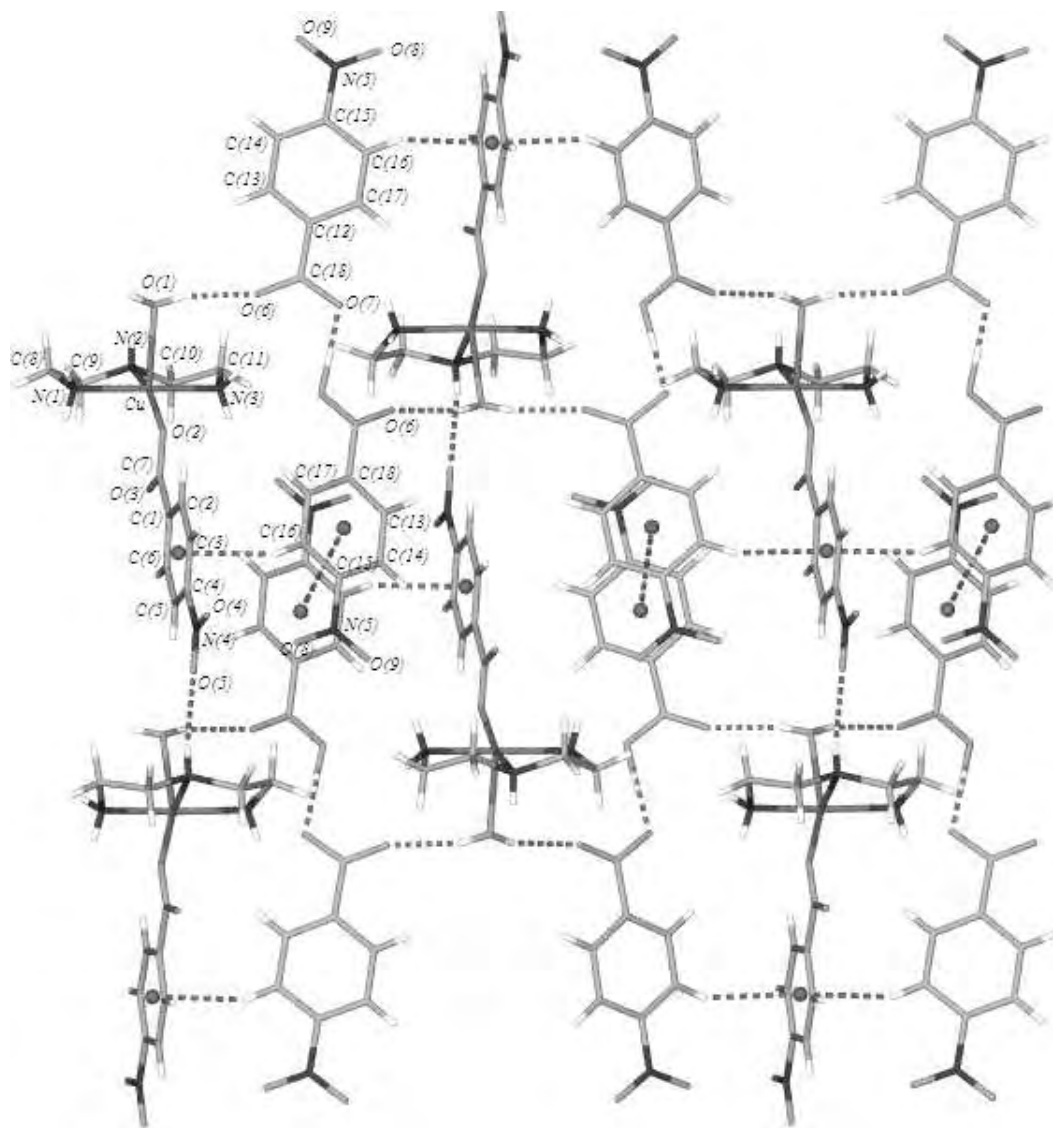


Figura 2.10: Red 2D del compuesto 4

el anillo aromático del ligando 4-nitrobenzoato, generada por la operación de simetría 1-x, 1-y, 1-z, de $C-H \cdots C_g$, donde C_g corresponde al centroide del anillo π de seis miembros [C(1)-C(2)-C(3)-C(4)-C(5)-C(6)], cuya distancia es 2.62 Å, la distancia perpendicular de H(15) al plano de C_g es 2.233 Å, la distancia de C(15) a C_g es 3.452(2) Å y el ángulo entre C(15)-H(15)- C_g es 149°.

El análisis estructural de los nueve compuestos hallados en la CSD, reveló que cada uno de ellos forma supramolecularmente polímeros de coordinación 1D.

2.4. Discusión

Los compuestos **1**, **3** y **4**, al igual que los nueve hallados en la CSD presentan una geometría de PBC regular. Mientras que el compuesto **2** exhibe una geometría octaédrica, en la cuál, se coordinó una molécula de agua en posición basal, a diferencia del resto de las estructuras. Obteniéndose un 92 % (es decir, 12 de 13 estructuras) de rendimiento para la geometría de PBC. Lo cuál, es considerable tratándose del un centro metálico con gran diversidad geométrica.

De acuerdo con el parámetro τ , los compuestos **1**, **3** y **4** aquí sintetizados presentan un porcentaje entre el 3.3 y 10.5 %, lo que básicamente corresponde a una geometría PBC, ver Cuadro 2.2.

Con respecto al arreglo supramolecular, cabe destacar que cuando se emplea el ácido 4-nitrobenzóico en el compuesto **4** se genera una red 2D vía puentes de hidrógeno y empaquetamiento cristalino a través de apilamiento $\pi \cdots \pi$ y $C-H \cdots \pi$. A diferencia de los compuestos **1**, **2**, **3** y los encontrados en la CSD, los cuales generan polímeros de coordinación 1D.

Inclusive, un análisis más detallado mostró que la estructura del compuesto **3** reprodujo casi de manera idéntica el arreglo supramolecular de las estructuras reportadas en la CSD (compuestos 5 y 6), con la diferencia de que estos compuestos poseen el ligante ftalato en lugar de 4,5-dicloroftalato. La Figura 2.11 presenta el arreglo supramolecular del compuesto 6 (el contraión perclorato desordenado no se muestra para mejor claridad), el cuál es equivalente al arreglo estructural del compuesto **3**, ver Figura 2.9.

La formación de polímeros de coordinación 1D, a partir de Cu(II), dietilentriamina y un ácido carboxílico cualquiera, se debió principalmente, a que el ligante tridentado, al ser muy flexible y poco voluminoso, permite la coordinación de dos ligantes carboxilato en un mismo centro Cu(II), uno en posición basal y otro en posición apical. El esquema presentado en la Figura 2.12 muestra la construcción de estos polímeros, lograda en los compuestos **1**, **2** y **3**, así como también, en los nueve encontrados en la CSD.

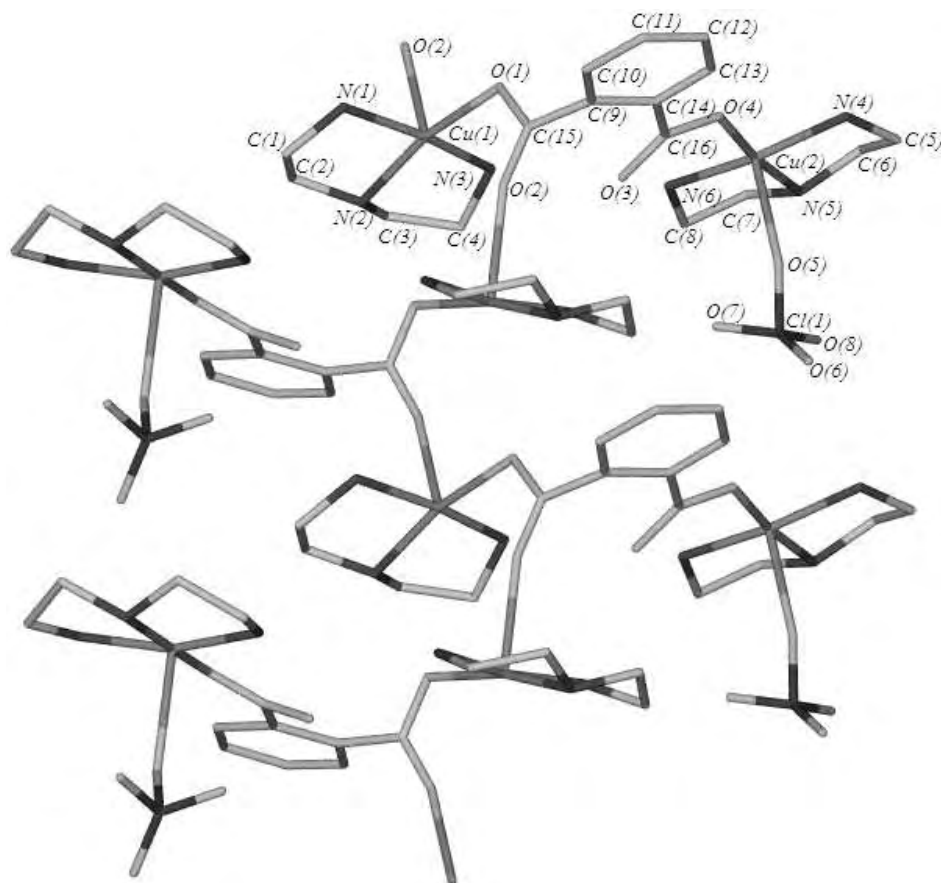


Figura 2.11: Polímero de coordinación 1D del compuesto 6 encontrado en la CSD

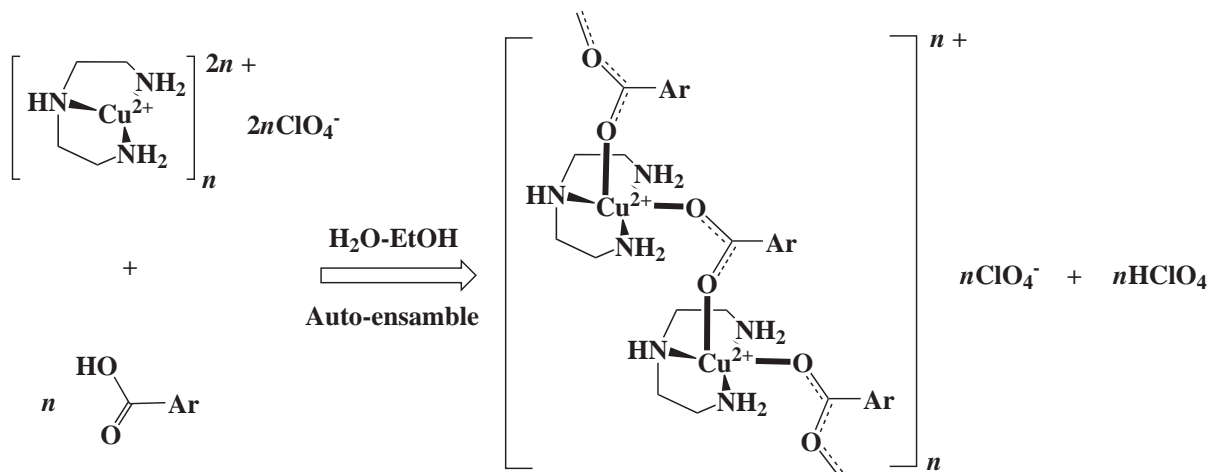


Figura 2.12: Construcción esquemática de polímeros de coordinación 1D

2.5. Conclusiones

Se logró la síntesis de cuatro compuestos cristalinos a partir del tectón Cu(II) acompañado con el ligante tridentado dietilentriamina y ácido 2-naftóico, 4,5-dicloroftálico

4-nitrobenzoico (compuestos **1-4** respectivamente, **2** y **3** con ácido 4,5-dicloroftálico). Todos poseen una geometría penta-coordinada de pirámide de base cuadrada, a excepción de la estructura número **2**, la cuál presentó una geometría hexa-coordinada octaédrica. Se encontraron nueve compuestos con las mismas características que los compuestos **1**, **3** y **4** en la Base de Datos Cristalográfica de Cambridge (CSD). Todos presentaron una geometría piramidal de base cuadrada.

Los compuestos **1**, **2**, **3** y **4** aquí sintetizados, junto con los nueve encontrados en la CSD, consiguieron un control geométrico del 92 %, es decir, 12 de 13 estructuras poseen una geometría piramidal de base cuadrada. Lo cuál es considerable tratándose del un centro metálico con gran diversidad geométrica.

Por otro lado, cada uno de los compuestos aquí sintetizados presentó un arreglo supramolecular. Los tres primeros formaron polímeros de coordinación 1D a través del carbonilo del ligante carboxilato, el cuál, conecta linealmente los quelatos de dietilentriamina-Cu(II). El cuarto compuesto exhibió un arreglo 2D vía puentes de hidrógeno y empaquetamiento cristalino a través de apilamiento $\pi \cdots \pi$ y $C-H \cdots \pi$.

Tres de los cuatro compuestos aquí obtenidos generaron polímeros de coordinación 1D. Los tres compuestos **1**, **2** y **3** aquí sintetizados, junto con los nueve compuestos hallados en la CSD, es decir, 12 de 13 generaron polímeros de coordinación 1D. Además, dos generaron un polímero en forma idéntica al aquí sintetizado.

De lo cuál, se concluye que los compuestos aquí sintetizados contribuyen con un considerable número de estructuras supramoleculares, que forman polímeros de coordinación de Cu(II) con ligantes conectores carboxilato; y además, presentan la misma geometría molecular alrededor del centro metálico, pirámide de base cuadrada, debido al ligante quelato tridentado dietilentriamina. Por lo tanto, se tiene una estructura predecible y confiable tanto a nivel molecular como supramolecular.

Bibliografía

- [1] J. M. Lehn, *Pure Appl. Chem.*, **1994**, *66*, 1961.
- [2] *Comprehensive Supramolecular Chemistry*, R. Robson, *Vol. 6* (Eds.: J. L. Atwood, J. E. D. Davies, D. D. MacNicol, F. Vögtle, J.- M. Lehn), Pergamon, New York, **1996**, 733.
- [3] SMART (Version 6.625), SAINT-Plus (Version 6.23C), SADABS and XPREP, Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA.
- [4] G. M. Sheldrick, SHELXS-97, *Program for Structure Solution, Acta Crystallogr. Sect.*, **1990**, *A46*, 467.
- [5] G. M. Sheldrick, SHELXL-97, *Program for Crystal Structure Refinement*, University of Göttingen, Germany, 1998.
- [6] A. L. Spek, *J. Appl. Cryst.*, **2003**, *36*, 7.
- [7] J. L. Barbour, *J. Supramol. Chem.*, **2001**, *1*, 189.
- [8] M. Julve, M. Verdaguer, A. Gleizes, M. Philoche-Levisalles, O.Kahn, *Inorg. Chem.*, **1984**, *23*, 3808.
- [9] G. Davey, F. S. Stephens, *J. Chem. Soc. A*, **1971**, 103.
- [10] D. K. Towle, S. K. Hoffmann, W. E. Hatfield, P. Singh, P. Chaudhuri, *Inorg. Chem.*, **1988**, *27*, 394.
- [11] Bao-Hui Ye, Liang-Nian Ji, Feng Xue, T. C. W. Mak, *Polyhedron*, **1998**, *17*, 2687.

- [12] E. G. Bakalbassis, D. G. Paschalidis, C. P. Raptopoulou, V. Tangoulis, *Inorg. Chem.*, **1998**, *37*, 4735.
- [13] S. K. Shakhatareh, E. G. Bakalbassis, I. Brudgam, H. Hartl, J. Mrozinski, C. A. Tsipis, *Inorg. Chem.*, **1991**, *30*, 2801.
- [14] E. G. Bakalbassis, C. A. Tsipis, A. Bozopoulos, W. Dreissig, H. Hartl, J. Mrozinski, *Inorg. Chim. Acta*, **1991**, *186*, 113.
- [15] A. Pajunen, S. Pajunen, J. Kivikoski, J. Valkonen, *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.*, **1996**, *52*, 2689.
- [16] Jian-Zhong Zou, Qi Liu, Zheng Xu, Xiao-Zeng You, Xiao-Ying Huang, *Polyhedron*, **1998**, *17*, 1863.

Capítulo 3

Compuestos de coordinación a partir tectones de Cu(II) con pentametildietilentriamina y ácidos carboxílicos

En este capítulo se presenta la síntesis de compuestos de coordinación de Cu(II) utilizando pentametildietilentriamina (pmedien) como ligante quelato tridentado y ácidos mono-carboxílicos aromáticos como ligantes conectores.

3.1. Introducción

Los compuestos de coordinación de cobre(II) con carboxilato empleando ligantes donadores de átomos de nitrógeno como grupos bloqueadores han sido estudiados ampliamente en el pasado. En estos sistemas la presencia de aminas tridentadas tiende a inducir la pentacoordinación alrededor del metal. [1]

Como ya se ha demostrado en el capítulo 1, la geometría del cobre(II) con esfera de coordinación pentacoordinada varía de PBC a BPT, y los ligantes tridentados planos que forman dos anillos quelato de cinco miembros favorecen la geometría de PBC.

En el capítulo anterior (Capítulo 2) se utilizó a la dietilentriamina como ligante bloqueador, la cuál es una triamina flexible y poco voluminosa, y carboxilatos como ligantes conectores. Los compuestos obtenidos presentan en su mayoría de los casos, geometrías de PBC y forman polímeros de coordinación. Por tal motivo, decidimos investigar un ligante semejante a la dietilentriamina, como lo es la pentametildietilentriamina (pmedien), la

cuál es menos flexible y más voluminosa que la dien, con el fin de averiguar si también es posible construir estructuras supramoleculares.

3.2. Sección Experimental

Se realizó un estudio en la CSD analizando a las estructuras reportadas con las siguientes características: complejos de Cu(II) con el ligante tridentado plano 1,1,4,7,7-pentametildietilentríamina (pmedien) y dos ligantes monodentados (uno acuoso y otro derivado de carboxilato), de tal manera que el número de coordinación sólo sea cinco. Para determinar la preferencia geométrica de estos complejos. Estos compuestos se buscaron y seleccionaron con las mismas restricciones mencionadas en la Sección Experimental del Capítulo 1, y también se analizaron usando los programas allí citados.

3.2.1. Procedimiento Experimental

Los compuestos fueron sintetizados a partir de una disolución acuoso-etanolica (1:1) del complejo $[\text{Cu}(\text{pmedien})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2$, preparada con la sal de perclorato de cobre(II) hexahidratado (7.4 g, 20 mmol) y 1,1,4,7,7-pentametildietilentríamina (3.5 g, 20 mmol) en 50 ml de agua y 50 ml de etanol (concentración = 1 mmol/ 5ml). Se mezclaron 5 ml (472 mg 1 mmol) de este complejo con el ácido carboxílico (1 mmol) correspondiente (2,3-dimetilbenzoico, 2-naftóico o 4-aminobenzoico) disuelto en un volumen mínimo de agua caliente (5 ml). La mezcla de reacción se agitó continuamente por treinta minutos a 40°C aproximadamente. Luego, la solución azul se cubrió con papel *parafilm*, el cual se perforó con pequeños orificios, y se dejó evaporar lentamente a temperatura ambiente. Después de algún tiempo (una o dos semanas) se obtuvieron mono-cristales azules estables y de dimensiones adecuadas para la determinación por difracción de rayos-X en mono-cristal.

Síntesis de [Cu(pmedien)(2,3-dimetilbenzoato)(H₂O)](ClO₄) (5).

Perclorato de acuo-(2,3-dimetilbenzoato-*O*)-(1,1,4,7,7-pentametildietilentriamina-*N,N',N''*)-cobre(II).

Después de dos semanas de mezclar el complejo [Cu(pmedien)(H₂O)₂](ClO₄)₂ con el ácido 2,3-dimetilbenzoico (150 mg), se obtuvieron mono-cristales. *Rendimiento*: 372 mg, 74 %. *Análisis Elemental. Encontrado*: C, 42.74; H, 7.05; N, 8.27 %. *Calc. para C₁₈H₃₅ClCuN₃O₇*: C, 42.85; H, 6.99; N, 8.33 %. *Espectro de IR*: 3298f (H-O agua), 2960f (C-H anillo aromático), 2872m, 1634m (Cu²⁺-OH₂), 1603f, 1564f (R-NH-), 1465m (R-NH-), 1387f (Ar-CO₂⁻), 1085f, 1063f (ClO₄⁻) 773m, 617m cm⁻¹.

Síntesis de [Cu(pmedien)(2-naftoato)(H₂O)](ClO₄) (6).

Perclorato de acuo-(2-naftoato-*O*)-(1,1,4,7,7-pentametildietilentriamina-*N,N',N''*)-cobre(II).

Al agregar el ácido 2-naftóico (172 mg, 1 mmol) al complejo [Cu(dien)(H₂O)₂](ClO₄)₂ luego de una semana se obtuvieron mono-cristales. *Rendimiento*: 382 mg, 73 %. *Análisis Elemental. Encontrado*: C, 45.67; H, 6.09; N, 7.96 %. *Calc. para C₂₀H₃₂ClCuN₃O₇*: C, 45.71; H, 6.14; N, 8.00 %. *Espectro de IR*: 3292f (H-O agua), 2975m (C-H anillo aromático), 1631m (Cu²⁺-OH₂), 1561f (R-NH-), 1466f (R-NH-), 1389f (Ar-CO₂⁻), 1086f, 1061m (ClO₄⁻), 781m, 621m cm⁻¹.

Síntesis de [Cu(pmedien)(4-aminobenzoato)(H₂O)](ClO₄)(7).

Perclorato de acuo-(4-aminobenzoato-*O*)-(1,1,4,7,7-pentametildietilentriamina-*N,N',N''*)-cobre(II).

Luego de dos semanas de haber mezclado el complejo [Cu(pmedien)(H₂O)₂](ClO₄)₂ con el ácido 4-aminobenzoico se obtuvieron mono-cristales. *Rendimiento*: 348 mg, 71 %. *Análisis Elemental. Encontrado*: C, 39.12; H, 6.43; N, 11.39 %. *Calc. para C₁₆H₃₁ClCuN₄O₇*: C, 39.18; H, 6.37; N, 11.42 %. *Espectro de IR*: 3286f (H-O agua), 2972m (C-H anillo aromático), 2995d, 1633m (Cu²⁺-OH₂), 1557f (R-NH-), 1464m (R-NH-), 1387f (Ar-CO₂⁻), 1343h, 1078f, 1063 (ClO₄⁻), 782m, 623m cm⁻¹.

3.3. Resultados

3.3.1. Análisis Cristalográfico

Las estructuras de los mono-cristales de los compuestos **5-7** fueron determinadas de acuerdo al análisis cristalográfico descrito en la sección homóloga del capítulo anterior. Los datos cristalográficos se presentan en el Apendice.

3.3.2. Descripción molecular de los compuestos **5, 6 y 7**

Todos los compuestos poseen una estructura iónica, cuya unidad asimétrica la forman un complejo catiónico y un anión perclorato. El complejo es pentacoordinado con una geometría de PBC ligeramente distorsionada por una elongación (4 + 1). El plano basal lo forman los nitrógenos del ligante pmedien y un oxígeno del ligante carboxilato, y un ligante acuo en la posición apical elongada. En el Cuadro 3.1 se muestran las distancias y ángulos de enlace que describen la geometría de coordinación para cada uno de los compuestos. El porcentaje de distorsión trigonal τ , ver la sección de resultados del Capítulo 1, confirma que la geometría molecular en los compuestos **5, 6 y 7** es una PBC regular. El ángulo diedral, entre el plano basal alrededor del Cu(II) y el ápice de la pirámide es cercano al ideal (90°). La distancia perpendicular entre el plano basal y el Cu(II) de los compuestos **5 y 6** indica que el centro Cu(II) se encuentra ligeramente por abajo del plano basal medio formado por los nitrógenos de la pmedien y el oxígeno del ligante carboxilato. Y en el compuesto **7** se encuentra ligeramente por debajo del plano medio basal formado por los nitrógenos de la pmedien y del ligante 4-aminobenzoato. Ver Cuadro 3.2.

Adicionalmente, se observa en todos los compuestos una interacción intramolecular vía puente de hidrógeno entre el ligante acuo en posición apical y el oxígeno del carbonilo no coordinado del ligante carboxilato en posición basal. Los parámetros correspondientes a estos puentes de hidrógeno son presentados en el Cuadro 3.3. Esta interacción forma un anillo de seis miembros bastante estable, que se puede describir por notación gráfica (ver la sección: Estrategias empleadas en Ingeniería de cristales, en los Antecedentes) como $R_1^1(6)$.

La Figura 3.1 muestra la reacción que generó los cristales del compuesto **5**, así como la geometría molecular en elipsoides térmicas al 50 % de probabilidad del catión del compuesto junto con su numeración.

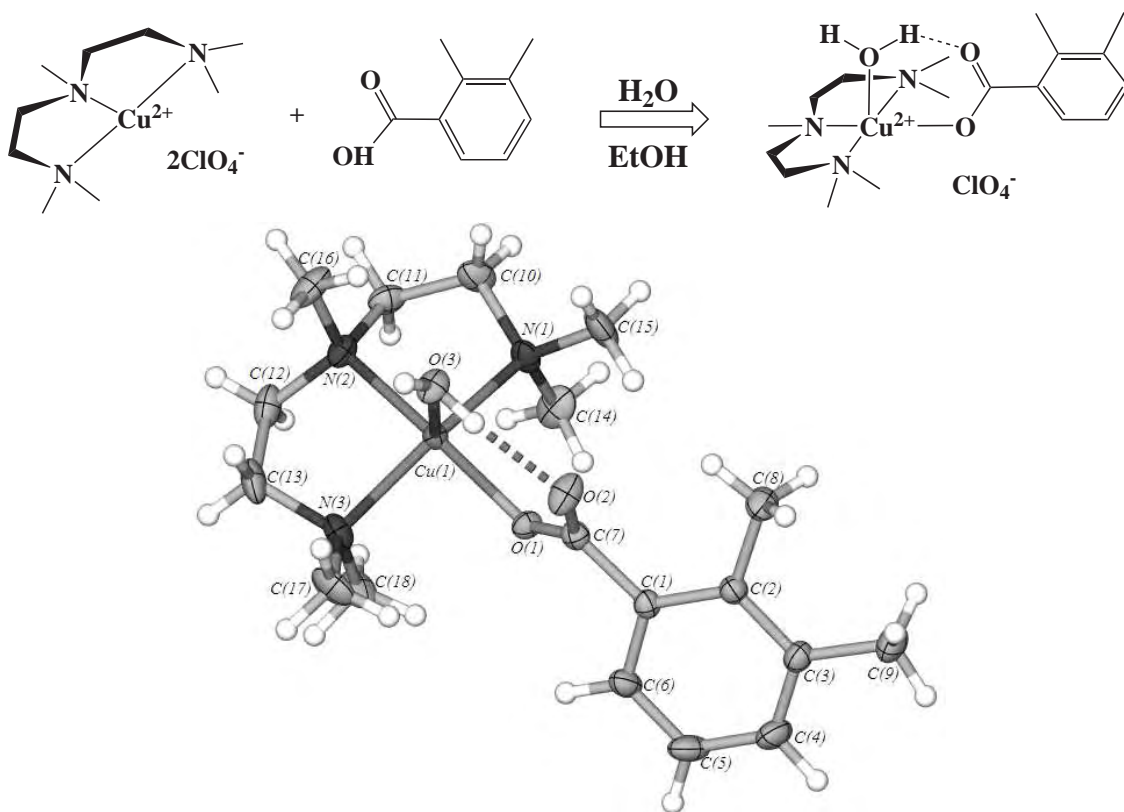


Figura 3.1: Geometría molecular del catión del compuesto **5**

Cuadro 3.1: Distancias de enlace (en Å) y ángulos (en °) de los compuestos **5-7**

5							
Cu1-N1	2.0473	Cu1-O1	1.9512	O3-Cu1-N1	103.84	O3-Cu1-O1	94.82
Cu1-N2	2.0348	Cu1-O3	2.2282	O3-Cu1-N2	96.09	N1-Cu1-N3	151.65
Cu1-N3	2.0544			O3-Cu1-N3	104.15	N2-Cu1-O2	169.05
6							
Cu-N1	2.054(3)	Cu-O1	1.958(3)	O3-Cu-N1	109.43(12)	O1-Cu-O3	94.05(12)
Cu-N2	2.034(5)	Cu-O3	2.205(3)	O3-Cu-N2	97.49(14)	N1-Cu-N3	150.00(12)
Cu-N3	2.062(3)			O3-Cu-N3	100.19(12)	N2-Cu-O1	168.43(14)
7							
Cu1-N1	2.046(5)	Cu1-O1	1.950(4)	O3-Cu1-N1	111.3(2)	O1-Cu1-O3	94.82(17)
Cu1-N2	2.030(5)	Cu1-O3	2.203(5)	O3-Cu1-N2	94.8(2)	N1-Cu1-N3	146.4(2)
Cu1-N3	2.069(6)			O3-Cu1-N3	101.8(2)	N2-Cu1-O1	170.4(2)

En la Figura 3.2 se presenta la reacción entre el perclorato de cobre(II), pmedien y el ácido 4-aminobenzóico en solución etanol-acuosa que generó los cristales del compuesto **6** junto a su geometría molecular en elipsoides térmicas al 50 % de probabilidad del catión.

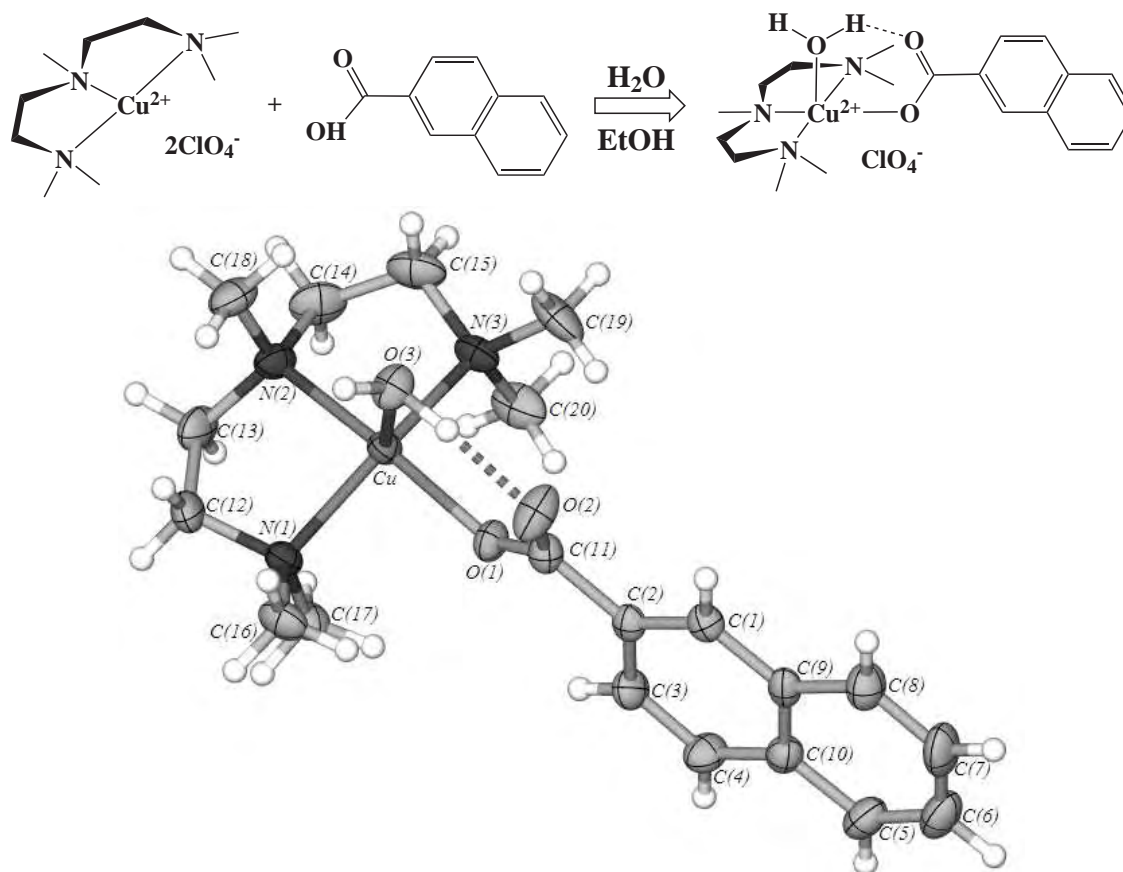


Figura 3.2: Geometría molecular del catión del compuesto **6**

Cuadro 3.2: Parámetros geométricos estructurales de los compuestos **5-7**

Estructura	Centro	τ^a	Ángulo diedral ^b	Distancia ^c	Geometría	Simetría
5	Cu1	29.0	89	0.3419	PBC	C_{4v}
6	Cu	30.7	87	0.3621	PBC	C_{4v}
7	Cu1	40.0	86	0.3755	PBC	C_{4v}

^a τ (%) El valor ideal para una PBC (simetría C_{4v}) es 0 y para una BPT (simetría D_{3h}) es 100.

^bÁngulo diedral entre el plano ecuatorial alrededor del Cu(II) y el ápice de la pirámide (°).

^cDistancia perpendicular entre el plano basal y el Cu(II) (Å).

La Figura 3.3 muestra la reacción en solución etanol-acuosa entre el perclorato de cobre(II), pmedien y el ácido 2-naftóico que generó cristales del compuesto **7**, y en la parte inferior se muestra la geometría molecular del catión.

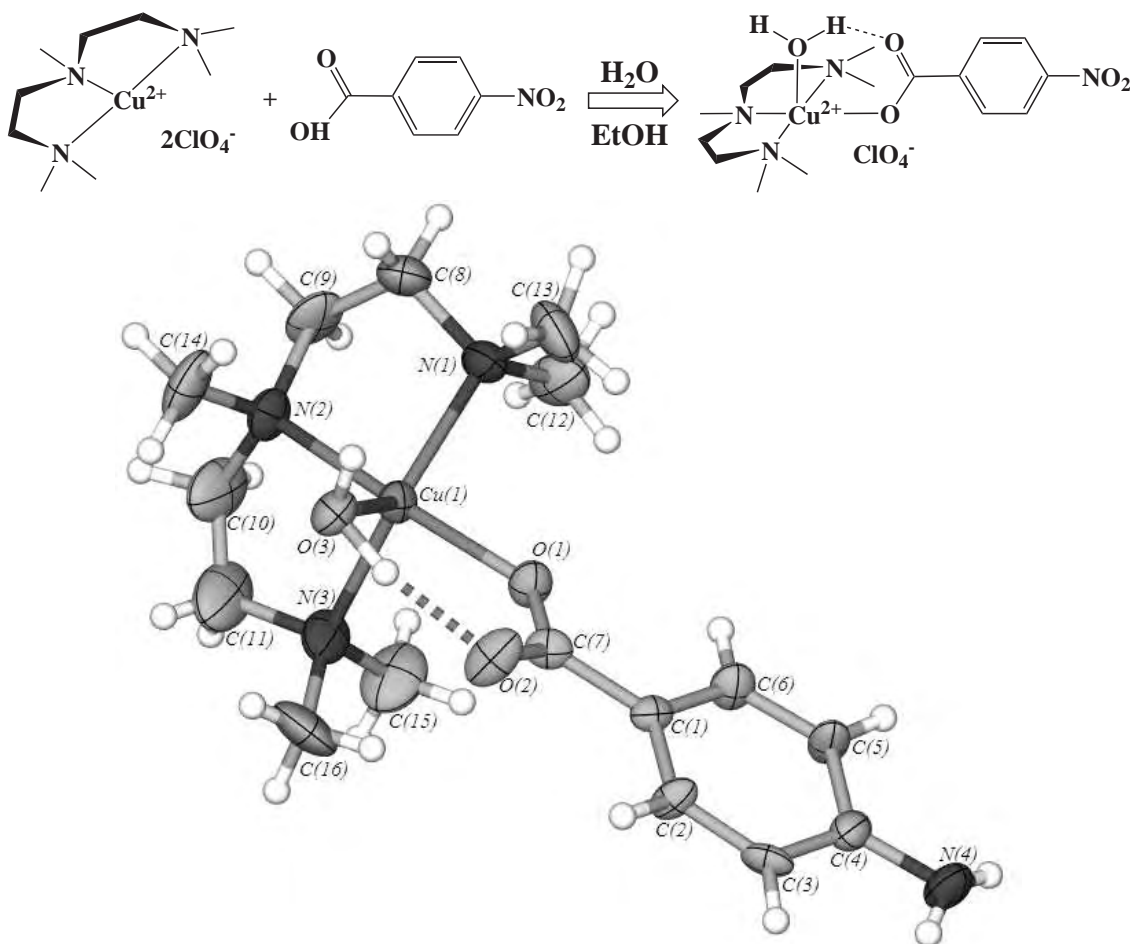


Figura 3.3: Geometría molecular del catión del compuesto **7**

Cuadro 3.3: Puentes de hidrógeno intramoleculares de los compuestos **5-7**

Estructura	$D-H \cdots A$	$H \cdots A$ (Å)	$D \cdots A$ (Å)	$\angle D-H \cdots A$ (°)	Operación de Simetría
5	O3-H1 \cdots O2	1.7800	2.5949	174.00	
6	O3-H3B \cdots O2	1.67(4)	2.631(5)	177(3)	
7	O3-H3B \cdots O2	2.08(5)	2.921(14)	157(5)	

Un estudio elaborado en la CSD, en donde se realizó la búsqueda de estructuras que poseyeran el mismo tectón que los compuestos aquí sintetizados (el centro Cu(II) con esfera de coordinación pentacoordinada por pentametildietilentriamina, un átomo de oxígeno de algún grupo carboxilato cualquiera y un átomo de oxígeno cualquiera) se encontraron solamente cinco estructuras:

1. Diperclorato de (μ_2 -tereftalato)-bis(acuo-(1,1,4,7,7-pentametildietilentriamina- N,N',N'')-cobre(II)) [2]
2. Diperclorato de (μ_2 -tiodiglicolato)-bis(acuo-(1,1,4,7,7-pentametildietilentriamina- N,N',N'')-cobre(II)) [3]
3. Perclorato de acetato-acuo-(1,1,4,7,7-pentametildietilentriamina- N,N',N'')-cobre(II) [4]
4. Perclorato de acuo-(ferrocencarboxilato-O)-(1,1,4,7,7-pentametildietilentriamina- N,N',N'')-cobre(II) [5]
5. Perclorato de formato-metanol-(1,1,4,7,7-pentametildi-etilentriamina- N,N',N'')-cobre (II) [6]

De las cuales, únicamente la primera posee un carboxilato aromático y las dos primeras son dinucleares. El análisis de la geometría molecular para cada una de estas estructuras, reveló la misma estereoquímica que presentaron los compuestos **5**, **6** y **7** aquí sintetizados, es decir, una esfera de coordinación pentacoordinada con geometría piramidal de base cuadrada.

3.3.3. Descripción supramolecular del compuesto **7**

Las estructuras cristalinas de los compuestos **5** y **6** no presentaron ninguna interacción intermolecular.

En el caso de la estructura del compuesto **7**, además de presentarse la formación intramolecular del anillo de seis miembros $R_1^1(6)$ semejante a las estructuras **5** y **6**, se observaron puentes de hidrógeno entre el nitrógeno del grupo amina correspondiente al ligante

4-aminobenzoato y el oxígeno del carbonilo no coordinado del mismo ligante. De igual forma se advierten puentes de hidrógeno a través del oxígeno del ion perclorato, el cuál actúa como puente entre y el oxígeno del ligante acuo por un extremo, y el nitrógeno del grupo amina del ligante 4-aminobenzoato por el otro. Ambas interacciones vía puentes de hidrógeno generan una cadena doble 1D, como se puede apreciar en la Figura 3.4.

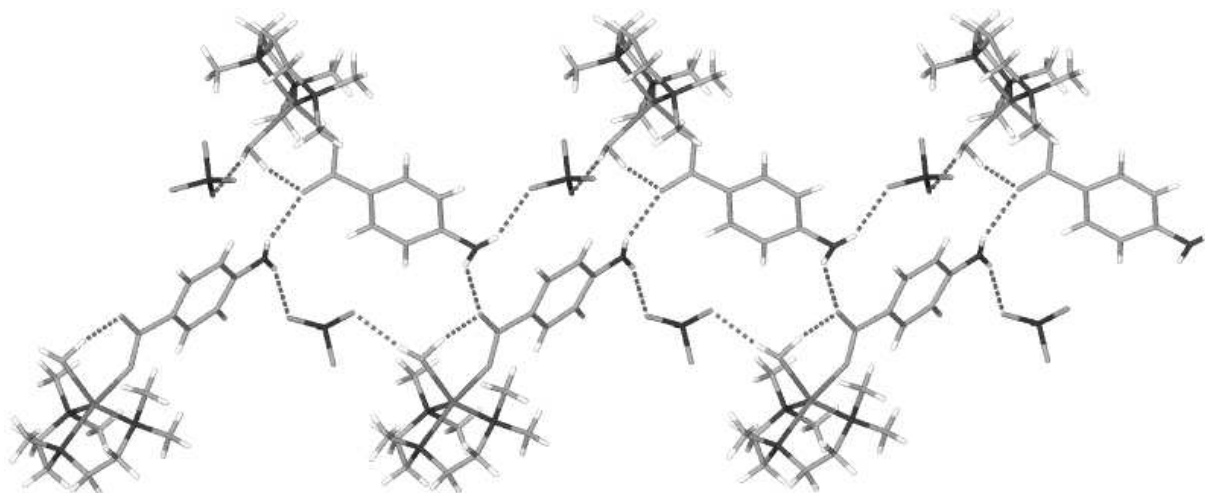


Figura 3.4: Cadena 1D vía puentes de hidrógeno del compuesto **7**

Los parámetros principales de los puentes de hidrógeno se muestran en el Cuadro 3.4

Cuadro 3.4: Puentes de hidrógeno del compuesto **7**

Estructura	$D-H \cdots A$	$H \cdots A$ (Å)	$D \cdots A$ (Å)	$\angle D-H \cdots A$ (°)	Operación de Simetría
7	N4-H4B \cdots O2	2.19(6)	2.902(8)	141(6)	$-x, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} - z$
	N4-H4B \cdots O5	2.15(6)	2.890(16)	154(6)	$x, 1 + y, z$

Las estructuras de los cinco compuestos encontrados en la CSD, al igual que las aquí reportadas, no forman arreglos supramoleculares, únicamente se observó la misma interacción intramolecular a través de puentes de hidrógeno, entre el oxígeno en posición apical y el oxígeno no coordinado del carbonilo perteneciente al ligante carboxilato en posición basal, observada en los compuestos aquí sintetizados.

La estructura del compuesto **7** adicionalmente se auto-ensambla vía puentes de hidrógeno a través del grupo amino del ligante 4-aminobenzoato y el oxígeno no coordinado del

carbonilo del mismo ligante.

3.4. Discusión

Los compuestos **5**, **6** y **7**, junto con los cinco encontrados en la CSD, poseen una geometría molecular de pirámide de base cuadrada. Formada por el centro Cu(II) coordinado al ligante tridentado pentametilendietilentriamina, un carboxilato cualquiera en posición basal y una molécula de agua en posición apical. Con excepción de la última estructura hallada en la DSC (la estructura **5**), en lugar de encontrarse una molécula de agua en la posición apical, se ubica el oxígeno del ligante metanol.

De acuerdo con el parámetro τ , los compuestos aquí sintetizados presentan un porcentaje entre el 29 y 40 %, lo que prácticamente corresponde a una geometría PBC, ver Cuadro 3.2. Además se observa que estos porcentajes de τ son mayores que los vistos en el capítulo anterior, donde se utilizó dien en lugar de pmedien, como ligante tridentado.

Todas las estructuras sintetizadas en este capítulo, y las encontradas en la DSC, poseen una interacción intramolecular entre el ligante acuo en posición apical y el segundo oxígeno no coordinado del carbonilo correspondiente al ligante carboxilato en posición basal.

El siguiente esquema mostrado en la Figura 3.5 representa la construcción sistemática, tanto de los compuestos de coordinación sintetizados en este capítulo, como los hallados en la CSD.

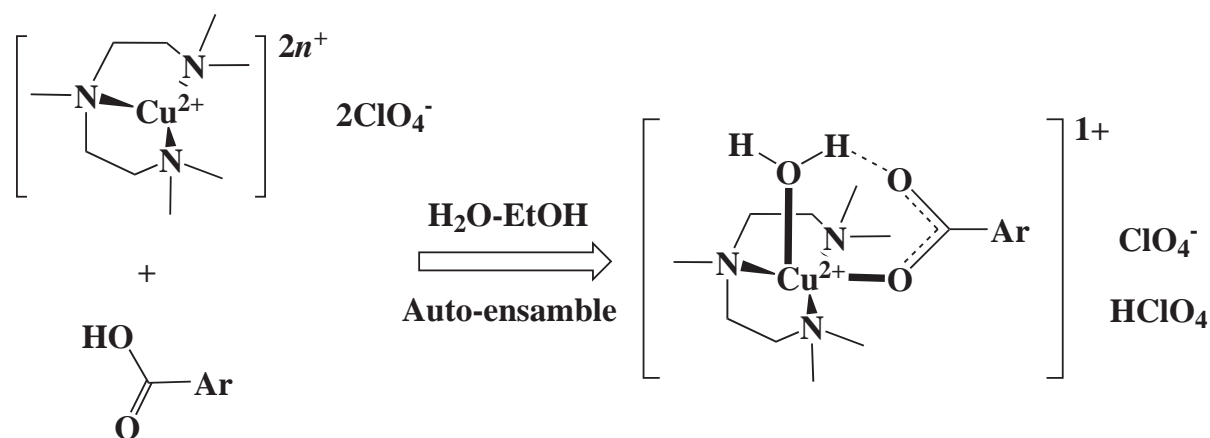


Figura 3.5: Construcción esquemática de compuestos de coordinación con pmedien

Esta interacción intramolecular presente en cada uno de los compuestos es favorecida por el impedimento estérico debido a los grupos metilo del ligante quelato 1,1,4,7,7-pentametildietilentríamina, el cual presenta un impedimento estérico mucho mayor que la dietilentríamina cuando se encuentra coordinado. Por lo que una molécula de agua como ligante acuo en posición apical, en lugar de coordinarse una segunda molécula del ligante carboxilato (como sucede en el capítulo 2, utilizando dietilentríamina en lugar de 1,1,4,7,7-pentametildietilentríamina).

La coordinación del ligante acuo en posición apical, aunado a ésta interacción intramolecular, impidió la formación de polímeros de coordinación uni-dimensionales, los cuáles se formaron al emplearse dietilentríamina como ligante quelato.

Únicamente el compuesto **7**, cuyo bloque constructor o tectón posee un grupo funcional adicional (amino), en posición *para* al grupo carboxilato del ligante 4-aminobenzoato participa en la formación auto-complementaria de puentes de hidrógeno entre los tectones, para generar una cadena uni-dimensional, mostrada en la sección anterior, ver Figura 3.4.

3.5. Conclusiones

A nivel molecular los compuestos de Cu(II) acomplejados con pentametildietilentríamina generaron el cien por ciento del control geométrico, ya que todas las estructuras presentan una geometría de pirámide de base cuadrada ligeramente distorsionada.

La utilización del ligante tridentado pentametildietilentríamina, que una vez coordinado presenta un importante impedimento estérico, impide la formación de estructuras supramoleculares, como las obtenidas cuando se utiliza la dietilentríamina. Sin embargo, esto favorece la formación de un enlace intramolecular entre la molécula de agua coordinada en posición apical y el oxígeno libre del ligante carboxilato en posición basal.

Bibliografía

- [1] T. R. Felthouse, E. J. Laskowski, D. N. Hendrickson, *Inorg. Chem.*, **1977**, *16*, 1077; R. Costa, A. García, J. Ribas, T. Mallah, Y. Journaux, J. Sletten, X. Solans, V. Rodriguez, *Inorg. Chem.*, **1993**, *32*, 3733.
- [2] M. Verdaguer, J. Gouteron, S. Jeannin, Y. Jeannin, O. Kahn, *Inorg. Chem.*, **1984**, *23*, 4291.
- [3] P. Kopel, Z. Travnicek, J. Marek, M. Korabik, J. Mrozinski, *Polyhedron*, **2003**, *22*, 411.
- [4] M. J. Scott, C. A. Goddard, R. H. Holm, *Inorg. Chem.*, **1996**, *35*, 2558.
- [5] R. Costa, C. Lopez, E. Molins, E. Espinosa, J. Perez, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2001**, 2833.
- [6] M. J. Scott, C. A. Goddard, R. H. Holm, *Inorg. Chem.*, **1996**, *35*, 2558.

Capítulo 4

Cadenas uni-dimensionales vía puentes de hidrógeno de tectones de Cu(II) con terpiridina y ácidos carboxílicos

En este capítulo se reporta la construcción de cadenas 1D de compuestos de Cu(II) a través de puentes de hidrógeno, vía interacciones entre ligantes carboxilo y moléculas de agua coordinada. El contenido de este capítulo fué reportado en el artículo titulado “Controlling the geometry of Cu(II) tectons to build one-dimensional hydrogen bonded chains”. [1]

4.1. Introducción

Los estudios en Ingeniería de cristales de nuevos polímeros de coordinación han puesto especial atención en la selección de los centros metálicos de transición, así como de los bloques constructores orgánicos. Las estructuras metal-orgánicas han mostrado fascinantes arquitecturas derivadas de las preferencias en las geometrías coordinantes de los diferentes centros metálicos y sus interacciones con ligantes orgánicos. Además, los centros metálicos juegan un papel clave en los procesos de reconocimiento molecular.

Sin embargo, una potencial desventaja de los polímeros de coordinación es que la fuerza de los enlaces metal-ligante es típicamente al lo menos un orden de magnitud mayor que la de los puentes de hidrógeno. Consecuentemente, las estructuras supramoleculares de algunos polímeros de coordinación pueden ser demasiado inertes, desde el punto de vista de

la reversibilidad, así como también cinéticas muy rápidas para la nucleación y crecimiento de cristales, dando polvos microcristalinos insolubles [2]

En cuanto a la obtención de estos compuestos se refiere, ya se ha logrado emplear una estrategia sintética supramolecular que cuenta con una combinación de la habilidad del metal para coordinar la piridina y la capacidad auto-complementaria para formar puentes de hidrógeno fuertes que posee el grupo funcional amida. [3] Este estudio permitió la construcción de motivos infinitos 1D en forma consistente a partir de complejos de coordinación de cobre(II) con amplia diferencia geométrica y ligantes orgánicos.

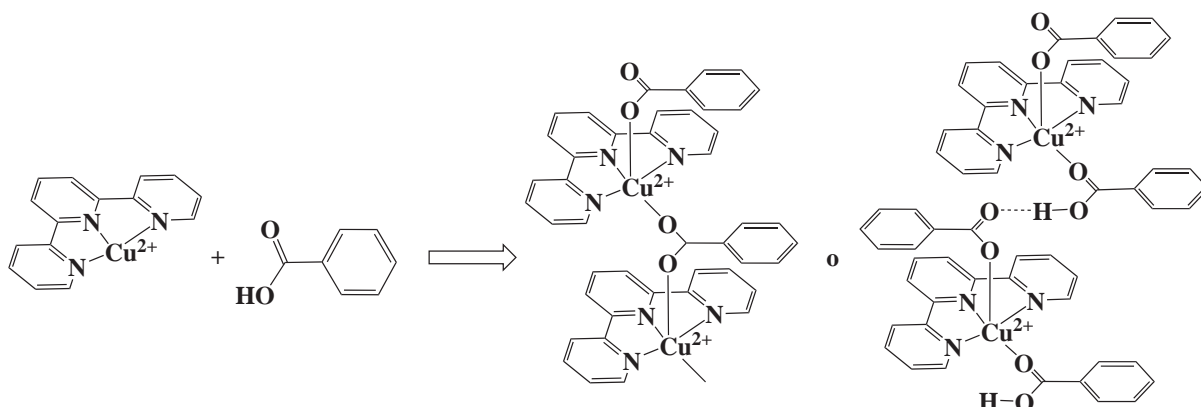
Desafortunadamente, en este estudio no fue posible controlar la diversidad geométrica alrededor del ión metálico; encontrándose que notoriamente la química de coordinación del Cu(II) es muy difícil de predecir.

Debido a lo anteriormente mencionado, éste trabajo propone la síntesis de compuestos de cobre(II) con aminas tridentadas planas (como ligantes bloqueadores) que permitan controlar la diversidad geométrica del metal, y diversos ligantes carboxilato aromáticos (como ligantes puente o conectores), buscando con éstos últimos involucrar puentes de hidrógeno entre los quelatos como elementos de diseño que dirijan el ensamble molecular. Con el fin de construir estructuras supramoleculares predecibles.

El uso de diferentes unidades tectónicas, como $[\text{Cu}(\text{terpi})]^{2+}$, donde terpi representa a los ligantes tridentados planos terpi y fenil-terpi, los cuales ocupan tres sitios de coordinación ecuatoriales alrededor del Cu(II) en forma de quelatos, permite generar sitios posibles de subsecuente coordinación; dos en posición axial y uno ecuatorial, en caso de la hexacoordinación, viables a coordinar otros ligantes.

Por lo tanto, la hipótesis consiste en que el tectón molecular $[\text{Cu}(\text{terpi})]^{2+}$ (cuya esfera de coordinación puede ser penta-coordinada, BPT o PBC, o hexa-coordinada, octaédrica) al coordinarse con derivados de ácidos carboxílicos aromáticos como ligantes conectores, generará una geometría alrededor del Cu(II) controlada (específicamente PBC). Con el propósito final de que estas estructuras, con geometría de PBC, formen arreglos supramoleculares como polímeros de coordinación o cadenas formadas por puentes de hidrógeno a través de los grupos ácido carboxílicos.

Representación esquemática de la formación de estructuras propuestas en la hipótesis:



4.2. Sección Experimental

Se realizó un estudio en la CSD para determinar la preferencia geométrica de los compuestos reportados de Cu(II) con un ligante tridentado plano, un ligante carboxilato y uno acuoso. Se consideró que un ligante tridentado es plano cuando el ángulo diedral de Cu-X-Y-Z está entre 150° y 180° , donde X, Y y Z representan los tres átomos donadores. Se tomaron en cuenta sólo los ligantes tridentados que forman dos anillos quelato de cinco miembros.

Los compuestos se buscaron y seleccionaron de igual forma que en la Sección Experimental del Capítulo 1, y para analizarlos se usaron los mismos programas allí mencionados.

4.2.1. Procedimiento Experimental

Los compuestos fueron preparados agregando 0.10 mmol de la terpi (23.3 mg) o la fenil-terpi (30.9 mg) disuelta en etanol (10 ml) a una solución acuosa (5 ml) en agitación continua de $\text{CuClO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (37.0 mg, 0.10 mmol), para formar una disolución azul con terpi y verde con fenil-terpi. Finalmente se adicionó el correspondiente ácido carboxílico (0.10 mmol) disuelto en un mínimo volumen de agua caliente (5 ml). La fenil-terpi [4] se obtuvo de acuerdo al procedimiento descrito en la referencia. La mezcla de reacción se agitó calentado a 40°C aproximadamente por treinta minutos. Luego de enfriarse, la solución azul se cubrió con papel *parafilm* perforado algunas veces con una aguja. Se dejó evaporar

lentamente a temperatura ambiente, y después de algún tiempo (una o dos semanas) se obtuvieron mono-cristales azules estables de dimensiones adecuadas para la determinación por difracción de rayos-X en mono-cristal.

Síntesis de $[\text{Cu}(\text{terpi})(2\text{-F-C}_6\text{H}_4\text{CO}_2)(\text{H}_2\text{O})]\text{ClO}_4$ (**8**).

Perclorato de acuo-(2-fluorobenzoato-*O*)-(2,2':6',2''-terpiridina-*N,N',N''*)-cobre(II).

Luego de una semana de haberse preparado la disolución con la terpi, el $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y el ácido 2-fluorobenzoico (14.0 mg), de acuerdo al procedimiento general anteriormente descrito, se obtuvieron mono-cristales. *Rendimiento*: 40.9 mg, 74%. *Análisis Elemental. Encontrado*: C, 47.36; H, 3.16; N, 6.85%. *Calc. para $\text{C}_{22}\text{H}_{17}\text{ClCuFN}_3\text{O}_7$* : C, 47.75; H, 3.10; N, 7.59%. *Espectro de IR*: 3416a (H-O agua), 3039m (C-H anillo aromático), 1956d, 1644m ($\text{Cu}^{2+}\text{-OH}_2$), 1573f (C=C anillo aromático), 1463m (terpi), 1364m (Ar-CO_2^-), 1097m (terpi) 1062m (ClO_4^-), 772m, 617m cm^{-1} .

Síntesis de $[\text{Cu}(\text{terpi})(4\text{-F-C}_6\text{H}_4\text{CO}_2)(\text{H}_2\text{O})]\text{ClO}_4$ (**9**).

Perclorato de acuo-(4-fluorobenzoato-*O*)-(2,2':6',2''-terpiridina-*N,N',N''*)-cobre(II).

Se preparó integrando el ácido 4-fluorobenzoico (14.0 mg), y después de una semana se obtuvieron mono-cristales. *Rendimiento*: 39.8 mg, 74%. *Análisis Elemental. Encontrado*: C, 47.75; H, 3.15; N, 7.42%. *Calc. para $\text{C}_{22}\text{H}_{17}\text{ClCuFN}_3\text{O}_7$* : C, 47.75; H, 3.10; N, 7.59%. *Espectro de IR*: 3419a (H-O agua), 3090m (C-H anillo aromático), 2008d, 1701m, 1662m ($\text{Cu}^{2+}\text{-OH}_2$), 1602f y 1572f (C=C anillo aromático), 1474f (terpi), 1448m (Ar-CO_2^-), 1360m, 1218f, 1150f y 1104m (terpi), 1056f (ClO_4^-), 780f, 618m cm^{-1} .

Síntesis de $[\text{Cu}(\text{terpi})(\text{Cl}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{CO}_2)_2\text{H})(\text{H}_2\text{O})](\text{Cl}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{CO}_2)_2\text{H})$ (**10**).

4,5-Diclorobiftalato de acuo-(4,5-diclorobiftalato-*O*)-(2,2':6',2''-terpiridina-*N,N',N''*)-cobre(II).

Se obtuvo a partir del ácido 4,5-dicloroftálico (47.0 mg, 0.2 mmol) después de dos semanas. *Rendimiento*: 51.3 mg, 64%. *Análisis Elemental. Encontrado*: C, 47.23; H, 2.15; N, 5.07%. *Calc. para $\text{C}_{31}\text{H}_{21}\text{Cl}_4\text{CuN}_3\text{O}_{10}$* : C, 46.49; H, 2.64; N, 5.25%. *Espectro de IR*: 3421a (H-O agua), 3080m (C-H anillo aromático), 3039m, 1956d, 1702m, 1644m ($\text{Cu}^{2+}\text{-OH}_2$), 1627m (Ar-CO_2^-), 1602f y 1573f (C=C anillo aromático), 1489f (terpi), 1451f (Ar-CO_2^-), 1330f, 1225m, 1163m y 1099f (terpi), 1042m (ClO_4^-), 1021m, 923d, 778f, 619f cm^{-1} .

Síntesis de $[\text{Cu}(\text{terpi})(\text{C}_6\text{F}_4(\text{CO}_2)_2\text{H})(\text{H}_2\text{O})]\text{ClO}_4 [\text{Cu}(\text{terpi})(\text{C}_6\text{F}_4(\text{CO}_2)_2)(\text{H}_2\text{O})], 3\text{H}_2\text{O}$ (11).

Perclorato de acuo-(tetrafluorobifalato-*O*)-(2,2':6',2''-terpiridina*N,N',N''*)-cobre(II), acuo-(tetrafluorofalato-*O*)-(2,2':6',2''-terpiridina*N,N',N''*)-cobre(II), tri-hidrato.

Se obtuvo tras una semana de haber realizado la mezcla de reacción con el ácido tetrafluorofthalico (37.2 mg). *Rendimiento*: 173 mg, 68 %. *Análisis Elemental. Encontrado*: C, 43.59; H, 2.64; N, 6.51 %. *Calc. para $\text{C}_{46}\text{H}_{35}\text{ClCu}_2\text{F}_8\text{N}_6\text{O}_{18}$* : C, 43.36; H, 2.77; N, 6.59 %. *Espectro de IR*: 3417a (H-O agua), 3047m (C-H anillo aromático), 2002d, 1716m, 1639m ($\text{Cu}^{2+}\text{-OH}_2$), 1580f (C=C anillo aromático), 1411m (Ar- CO_2^-), 1338m, 1236m y 1106f (terpi), 1037m (ClO_4^-), 9021d, 774f, 623m cm^{-1} .

Síntesis de $[\text{Cu}(\text{Ph-terpi})(\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2)(\text{ClO}_4)], \text{H}_2\text{O}$ (12).

Perclorato-(benzoato-*O*)-(4'-fenil-2,2':6',2''-terpiridina*N,N',N''*)-cobre(II), hidrato.

Se obtuvo mezclando la fenil-terpi, el $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y el ácido benzoico (12.2 mg) para luego de una semana. *Rendimiento*: 42.2 mg, 69 %. *Análisis Elemental. Encontrado*: C, 55.03; H, 3.63; N, 6.87 %. *Calc. para $\text{C}_{28}\text{H}_{22}\text{ClCuN}_3\text{O}_7$* : C, 54.91; H, 3.78; N, 6.86 %. *Espectro de IR*: 3423a (H-O agua), 3056m (C-H anillo aromático), 2001d, 1657m ($\text{Cu}^{2+}\text{-OH}_2$), 1604f y 1571f (C=C anillo aromático), 1476f, 1448f, 13232f y 1255m (fenil-terpi), 1108m (ClO_4^-), 1082f (ClO_4^-), 1065m (ClO_4^-), 785f, 625m cm^{-1} .

Síntesis de $[\text{Cu}(\text{Ph-terpi})(4\text{-F-C}_6\text{H}_4\text{CO}_2)(\text{ClO}_4)], \text{H}_2\text{O}$ (13).

Perclorato-(4-fluorobenzoato-*O*)-(4'-fenil-2,2':6',2''-terpiridina*N,N',N''*)-cobre(II), hidrato.

Fue obtenido después de dos semanas de haber formado la disolución a partir de la fenil-terpi, el $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y el ácido 4-fluorobenzoico (14.0 mg). *Rendimiento*: 42.8 mg, 68 %. *Análisis Elemental. Encontrado*: C, 53.59; H, 2.97; N, 6.71 %. *Calc. para $\text{C}_{28}\text{H}_{21}\text{ClCuFN}_3\text{O}_7$* : C, 53.43; H, 3.36; N, 6.68 %. *Espectro de IR*: 3416a (H-O agua), 3076m (C-H anillo aromático), 2003d, 1706m, 1665m ($\text{Cu}^{2+}\text{-OH}_2$), 1604f y 1576f (C=C anillo aromático), 1483m (fenil-terpi), 1434f (Ar- CO_2^-), 1341m y 1167m (fenil-terpi), 1107d (ClO_4^-), 1081f (ClO_4^-), 1064m (ClO_4^-), 923m, 774m, 621m cm^{-1} .

4.2.2. Análisis Cristalográfico

Las estructuras cristalinas de los compuestos **8-13** se determinaron de acuerdo al análisis cristalográfico descrito en la misma sección del capítulo 2. En el caso del compuesto **8** el átomo de fluoruro del anillo bencénico se encuentra deslocalizado en dos posiciones con sitios de ocupación parcial de 0.45 y 0.55. Los datos cristalográficos se presentan en el Apéndice.

4.3. Resultados

4.3.1. Descripción molecular de los compuestos **8-13**

A continuación se presenta una descripción molecular de las estructuras cristalinas para cada compuesto aquí sintetizado.

Todos los compuestos poseen una estructura iónica, excepto los compuestos **12** y **13**, cuya unidad asimétrica la forman un complejo catiónico y un anión perclorato, salvo el compuesto **10**, cuyo anión es el 4,5-diclorobiftalato.

Se analiza con especial detalle la estereoquímica de la esfera de coordinación alrededor del cobre(II) y se observa que todos los complejos presentan una pentacoordinación con una geometría de PBC ligeramente distorsionada por una elongación (4 + 1). El plano basal lo forman los nitrógenos del ligante tridentado (terpi en **8-11** y fenil-terpi en **12** y **13**) y un oxígeno del ligante carboxilato correspondiente (excepto el compuesto **10**, en el cuál el oxígeno pertenece a un ligante acuo). La posición apical elongada la ocupa un ligante acuo (salvo en **10**, que la ocupa un oxígeno del ligante 4,5-diclorobiftalato, y en **12** y **13** la ocupa un oxígeno del ión perclorato). En el Cuadro 4.1 se muestran las distancias y ángulos de enlace que describen la geometría de coordinación para cada uno de los compuestos.

Ahora se presentan las reacciones que involucran la formación de cada uno de los compuestos y las geometrías moleculares en elipsoides térmicas al 50 % de probabilidad junto con su numeración. Las geometrías moleculares sólo presentan el complejo catiónico, no mostrando el anión para mayor claridad.

Compuesto 8. En la Figura 4.1 se muestra la reacción en disolución etanol-acuosa entre la terpi, el perclorato de cobre(II) y el ácido 2-fluorobenzóico que generó cristales del compuesto, cuya geometría molecular del complejo catiónico $[\text{Cu}(\text{terpi})(2\text{-fluorobenzoato})(\text{H}_2\text{O})]^+$ es presentada abajo.

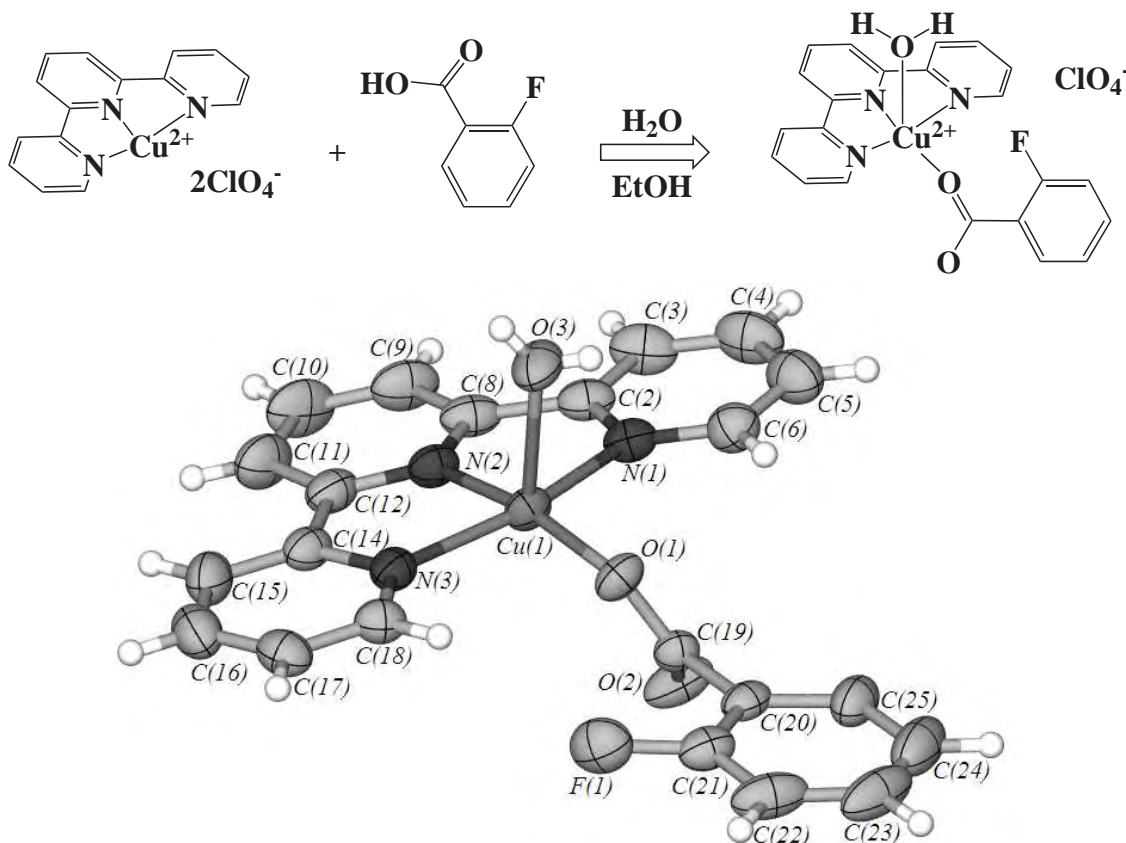


Figura 4.1: Geometría molecular del catión del compuesto **8**

Para analizar la estereoquímica alrededor del centro Cu(II) en los compuestos **8-13**, se determinaron los parámetros geométricos, ver Cuadro 4.2. Estos parámetros básicamente permiten discernir estereoquímicamente entre las geometrías BPT y PBC.

El porcentaje de distorsión trigonal τ , ver la sección de resultados del Capítulo 1, confirma que la geometría en todos los compuestos (**8-13**) es una PBC. Así como el ángulo diedral ϕ_X entre el enlace Cu(II)-oxígeno del agua en posición apical y el eje perpendicular al plano del ligante tridentado se aproxima al ideal (90°). Y la distancia perpendicular entre el plano basal y el centro metálico es muy cercana a cero, lo cual indica que el plano basal de la pirámide es casi plano totalmente. Ver Cuadro 4.2.

Cuadro 4.1: Distancias de enlace (en Å) y ángulos (en °) de los compuestos **8-13**

8							
Cu1-O1	1.916(2)	Cu1-N3	2.011(3)	O1-Cu1-O3	86.91(12)	O3-Cu1-N3	98.30(13)
Cu1-N1	2.034(3)	Cu1-O3	2.276(3)	O3-Cu1-N1	89.84(13)	O1-Cu1-N2	169.01(12)
Cu1-N2	1.933(3)			O3-Cu1-N2	103.98(13)	N1-Cu1-N3	159.65(13)
9							
Cu1-O1	1.897(4)	Cu1-N3	2.024(5)	O1-Cu1-O3	88.54(16)	O3-Cu1-N3	93.10(2)
Cu1-N1	2.030(5)	Cu1-O3	2.291(5)	O3-Cu1-N1	94.00(2)	O1-Cu1-N2	173.39(18)
Cu1-N2	1.927(4)			O3-Cu1-N2	98.00(16)	N1-Cu1-N3	159.60(2)
10							
Cu1-O1	2.168(3)	Cu1-N3	2.035(4)	O1-Cu1-O3	89.94(14)	O3-Cu1-N3	95.42(16)
Cu1-N1	2.033(4)	Cu1-O3	1.938(3)	O3-Cu1-N1	102.16(16)	O1-Cu1-N2	107.30(13)
Cu1-N2	1.941(4)			O3-Cu1-N2	162.36(16)	N1-Cu1-N3	157.80(16)
11							
Cu1-O1	1.928(3)	Cu1-N3	2.022(4)	O1-Cu1-O3	89.46(15)	O3-Cu1-N3	91.46(15)
Cu1-N1	2.027(4)	Cu1-O3	2.218(4)	O3-Cu1-N1	98.04(15)	O1-Cu1-N2	171.98(14)
Cu1-N2	1.937(4)			O3-Cu1-N2	98.53(15)	N1-Cu1-N3	158.67(15)
Cu2-O6	1.912(3)	Cu2-N6	2.015(4)	O6-Cu2-O8	86.69(13)	O8-Cu2-N6	100.86(15)
Cu2-N4	2.044(4)	Cu2-O8	2.301(4)	O8-Cu2-N4	100.86(15)	O6-Cu2-N5	173.34(15)
Cu2-N5	1.934(3)			O8-Cu2-N5	99.96(15)	N4-Cu2-N6	159.09(15)
12							
Cu1-O1	1.904(3)	Cu1-N3	2.024(4)	O1-Cu1-O3	85.39(12)	O3-Cu1-N3	88.94(13)
Cu1-N1	2.029(3)	Cu1-O3	2.469(3)	O3-Cu1-N1	100.15(12)	O1-Cu1-N2	175.67(13)
Cu1-N2	1.935(3)			O3-Cu1-N2	98.52(12)	N1-Cu1-N3	158.31(14)
13							
Cu1-O1	1.907(2)	Cu1-N20	2.018(3)	O1-Cu1-O3B	88.50(10)	O3B-Cu1-N20	90.40(9)
Cu1-N14	2.030(3)	Cu1-O3B	2.400(4)	O3B-Cu1-N14	97.10(9)	O1-Cu1-N8	175.94(10)
Cu1-N8	1.930(2)			O3B-Cu1-N8	95.30(10)	N14-Cu1-N20	158.67(11)

Cuadro 4.2: Parámetros geométricos estructurales de los compuestos **8-13**

Compuesto	Centro	τ^a	Distancia ^b	ϕ_X^c	$L_1CuL_2^d$	ϕ'_X^e	Geometría
8	Cu(1)	15.6	0.1368	80	86.91	-6.27	PBC
9	Cu(1)	23.0	0.1034	90	88.54	1.46	PBC
10	Cu(1)	7.6	0.2407	82	89.98	-7.98	PBC
11	Cu(1)	22.2	0.1379	90	89.47	0.53	PBC
	Cu(2)	23.8	0.1208	89	86.68	2.32	PBC
12	Cu(1)	28.9	0.0937	88	85.39	2.61	PBC
13	Cu(1)	28.8	0.0877	85	88.50	-3.50	PBC

^a τ El valor ideal para una geometría de pirámide de base cuadrada (simetría C_{4v}) es 0 y para un bipirámide trigonal perfecta (simetría D_{3h}) es 100. (%)

^bLa distancia perpendicular entre el plano basal y el átomo de cobre (II) (Å)

^cÁngulo entre Cu-(ligante monodentado) y el eje perpendicular al plano del ligante tridentado (°)

^dÁngulo ente los ligantes monodentados y el centro Cu(II) (°)

^eLa diferencia entre ϕ_X y L_1CuL_2 (°)

En el compuesto **8**, la distancia perpendicular entre el plano basal y del centro Cu(II) indica que el centro se encuentra ligeramente por debajo del plano medio de la base.

Por otra parte, el modelo de Kepert [5] se utiliza para estudiar la geometría de los compuestos pentacoordinados $[\text{Cu}(\text{ligante tridentado})(\text{ligante monodentado})_2]^{2+}$, el cuál define los siguientes parámetros: ϕ_X , como el ángulo entre el vector Cu-(ligante monodentado) y el eje perpendicular al plano del ligante tridentado. $L_1\text{Cu}L_2$ es el ángulo entre los dos ligantes monodentados y el centro Cu(II). Y ϕ'_X es la diferencia entre ϕ_X y $L_1\text{Cu}L_2$. Al graficar ϕ_X contra ϕ'_X se puede diferenciar entre las geometrías ideales PBC y BPT. Dicha gráfica se presenta al final de esta sección, junto con los compuestos encontrados en la CSD.

Compuesto 9. Formado por el complejo $[\text{Cu}(\text{terpi})(4\text{-fluorobenzoato})(\text{H}_2\text{O})]^+$ y un anion perclorato desordenado, ver Figura 4.2.

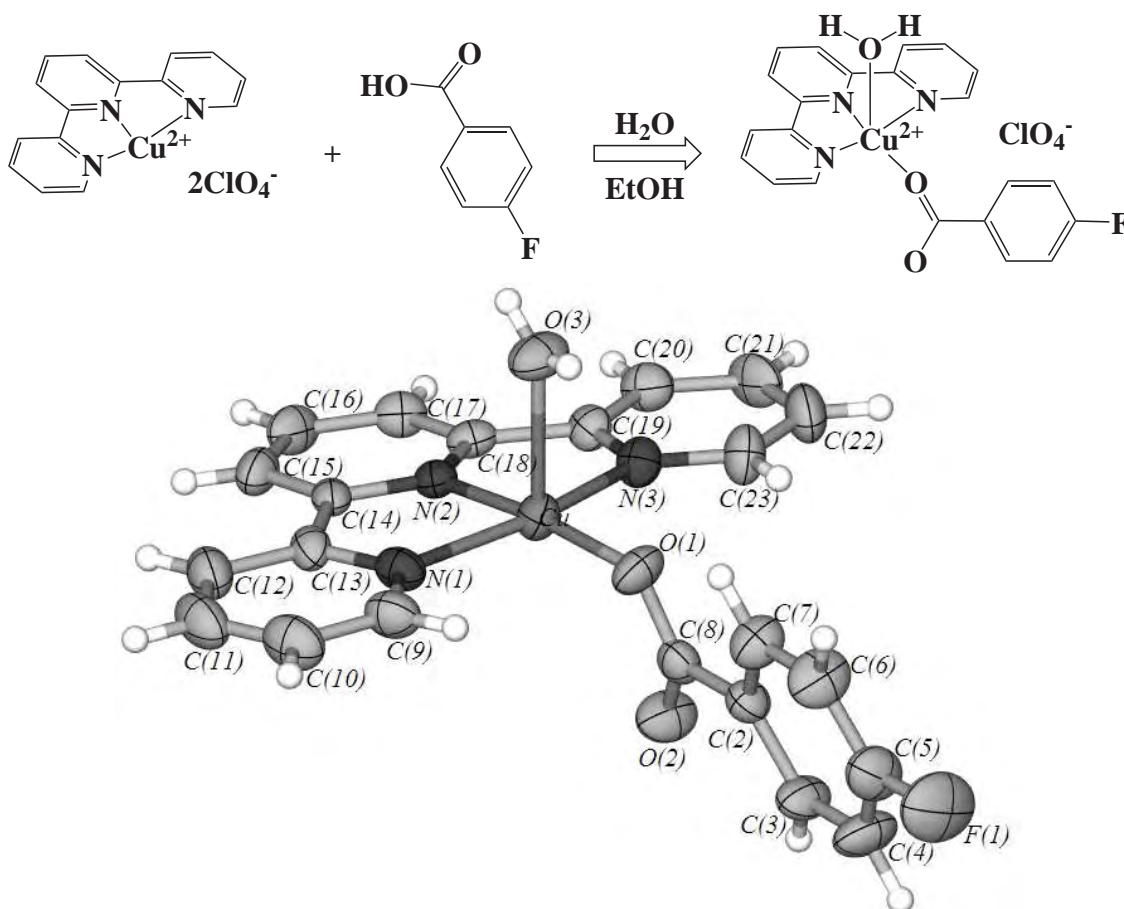


Figura 4.2: Geometría molecular del catión del compuesto **9**

La distancia perpendicular entre el plano basal y el Cu(II) muestra que el centro metálico se encuentra ligeramente por encima del plano medio de la base, ver Cuadro 4.2.

Compuesto 10. La reacción entre terpi, perclorato de cobre(II) y 4,5-dicloroftálico en disolución etanol-acuosa generó al complejo catiónico $[\text{Cu}(\text{terpi})(\text{H}_2\text{O})(4,5\text{-diclorobifitalato})]^+$ y un anión 4,5-diclorobifitalato, no mostrado en la Figura 4.3 para mayor claridad.

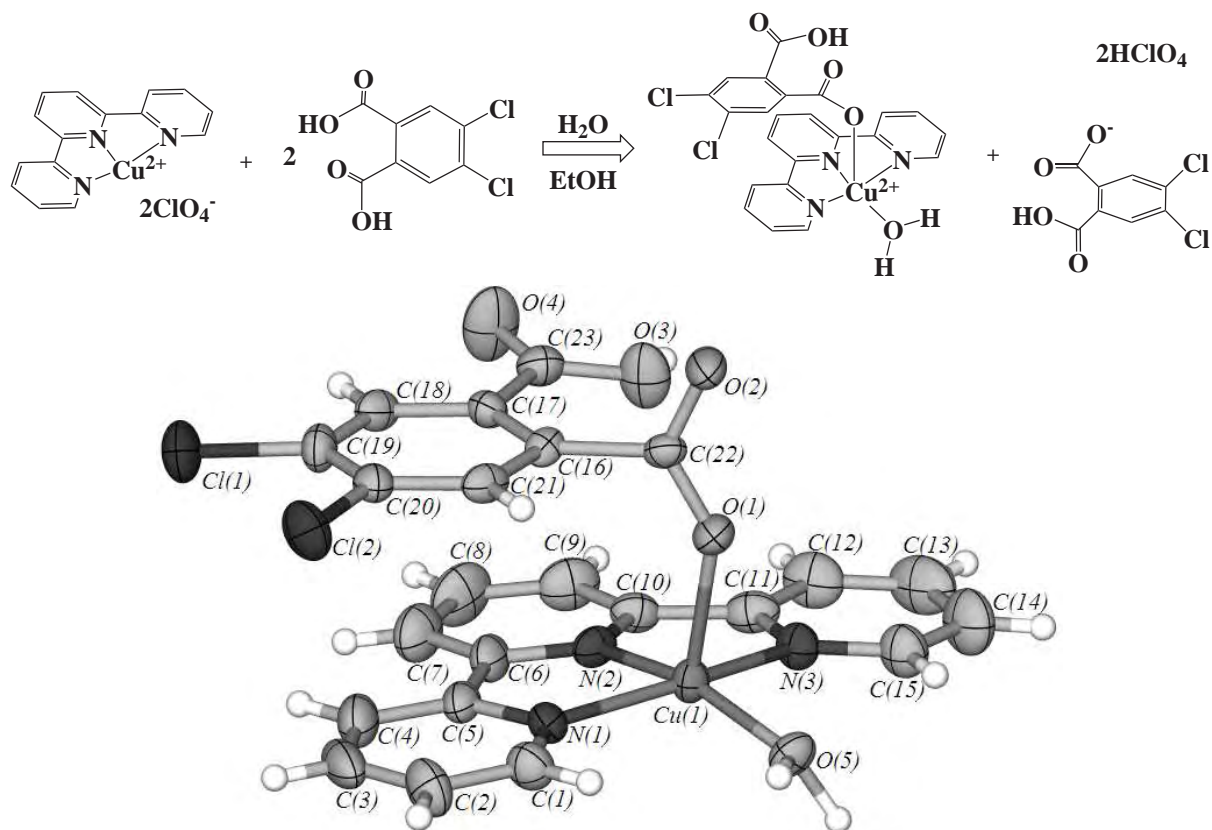


Figura 4.3: Geometría molecular del catión del compuesto **10**

La distancia perpendicular entre el plano basal y el Cu(II) muestra que el centro metálico se encuentra ligeramente por encima del plano medio de la base formada por los tres nitrógenos de la terpiridina y el ligante acuo, ver Cuadro 4.2.

Compuesto 11. La reacción en solución etanol-acuosa entre la terpi, el perclorato de cobre(II) y el ácido tetrafluoroftálico generó dos bloques constructores diferentes: el primero formado por el complejo neutro $[\text{Cu}(\text{terpi})(\text{tetrafluoroftalato})(\text{H}_2\text{O})]$, y el segundo lo forman el complejo catiónico $[\text{Cu}(\text{terpi})(\text{tetrafluorobifitalato})(\text{H}_2\text{O})]^+$, un anión perclorato desordenado y tres moléculas de agua de cristalización, estos últimos no mostrados en la

Figura 4.4 para mayor claridad.

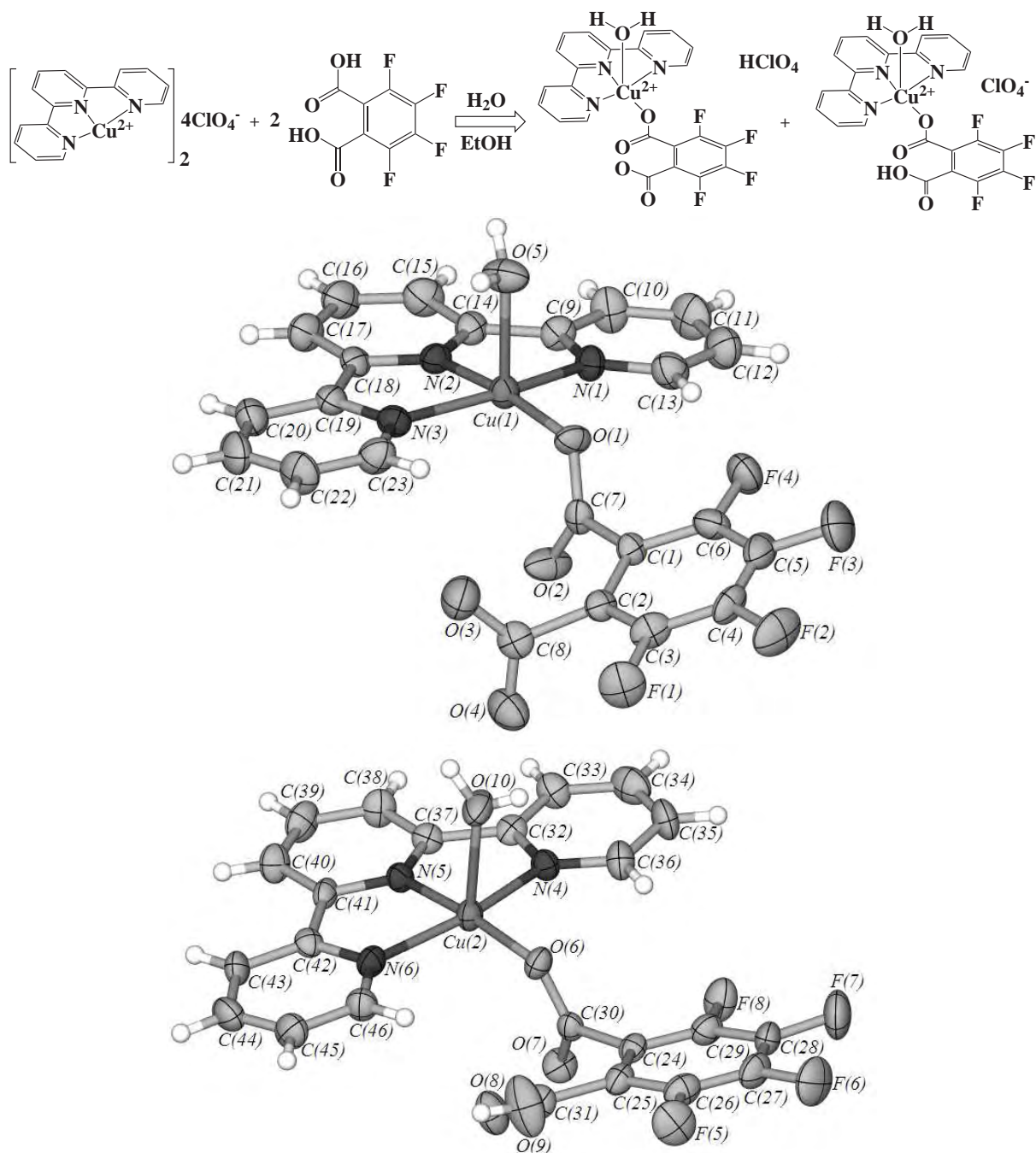


Figura 4.4: Geometría molecular del compuesto **11**

La distancia perpendicular entre el plano basal y el centro Cu(II), en ambos complejos indica que el centro metálico se encuentra ligeramente por debajo del plano medio de la base, ver Cuadro 4.2.

Compuesto 12. En la Figura 4.5 se presenta la reacción entre la fenil-terpi, perclorato de cobre(II) y el ácido benzoico produjón al complejo neutro $[\text{Cu}(\text{Ph-terpi})(\text{benzoato})(\text{ClO}_4)]$ y una molécula de agua de cristalización (no mostrada en la figura para mayor claridad).

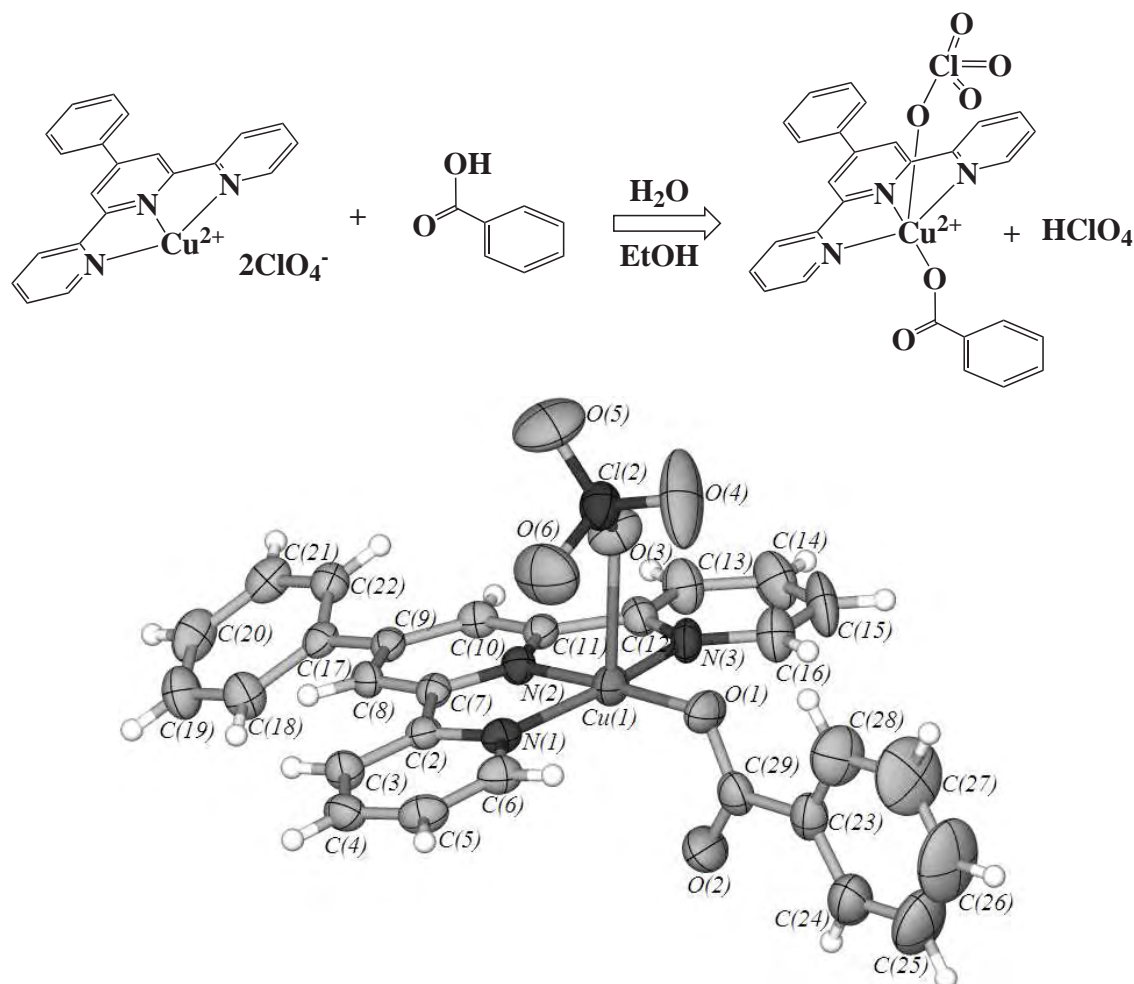


Figura 4.5: Geometría molecular del compuesto 12

La distancia perpendicular entre el plano basal y el centro Cu(II) muestra que el centro metálico se encuentra ligeramente por debajo del plano medio de la base formada por los tres nitrógenos de la 4'-fenil-terpiridina y el oxígeno del benzoato, ver Cuadro 4.2.

Compuesto 13. Su estructura cristalina presenta una unidad asimétrica compuesta por una molécula neutra $[\text{Cu}(\text{Ph-terpi})(4\text{F-benzoato})(\text{ClO}_4)]$ y una molécula del disolvente agua (no mostrada en la figura para mayor claridad), ver Figura 4.6.

La distancia perpendicular entre el plano basal y el centro Cu(II) revela que el centro metálico se encuentra ligeramente por debajo del plano de la base, ver Cuadro 4.2.

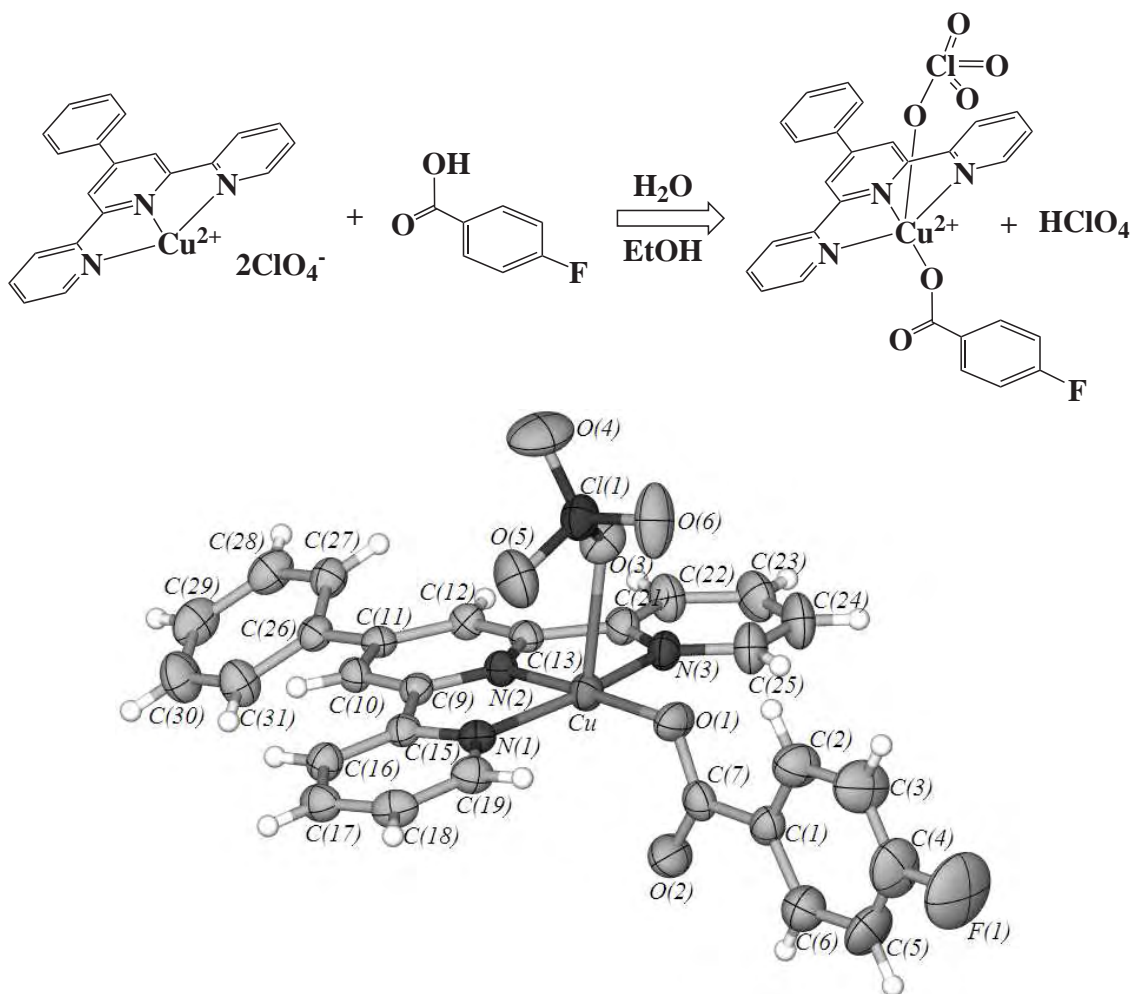


Figura 4.6: Geometría molecular del compuesto **13**

La búsqueda de compuestos comunes a los aquí sintetizados reveló la presencia de veintiséis estructuras reportadas en la CSD, las cuales poseen las siguientes características estereoquímicas: complejos pentacoordinados de Cu(II) con un ligante tridentado plano y dos ligantes monodentados, un derivado carboxílico y uno acuó.

A estas estructuras se les determinaron los mismos parámetros geométricos que a los compuestos **8-13**, ver Cuadro 4.3, para cuantificar la estereoquímica alrededor del Cu(II).

En la Figura 4.7 se presenta un gráfico de las coordenadas angulares según el modelo de Kepert [5], anteriormente mencionado, correspondientes a las 26 estructuras reportadas en la base de datos estructural de Cambridge y las seis estructuras sintetizadas aquí.

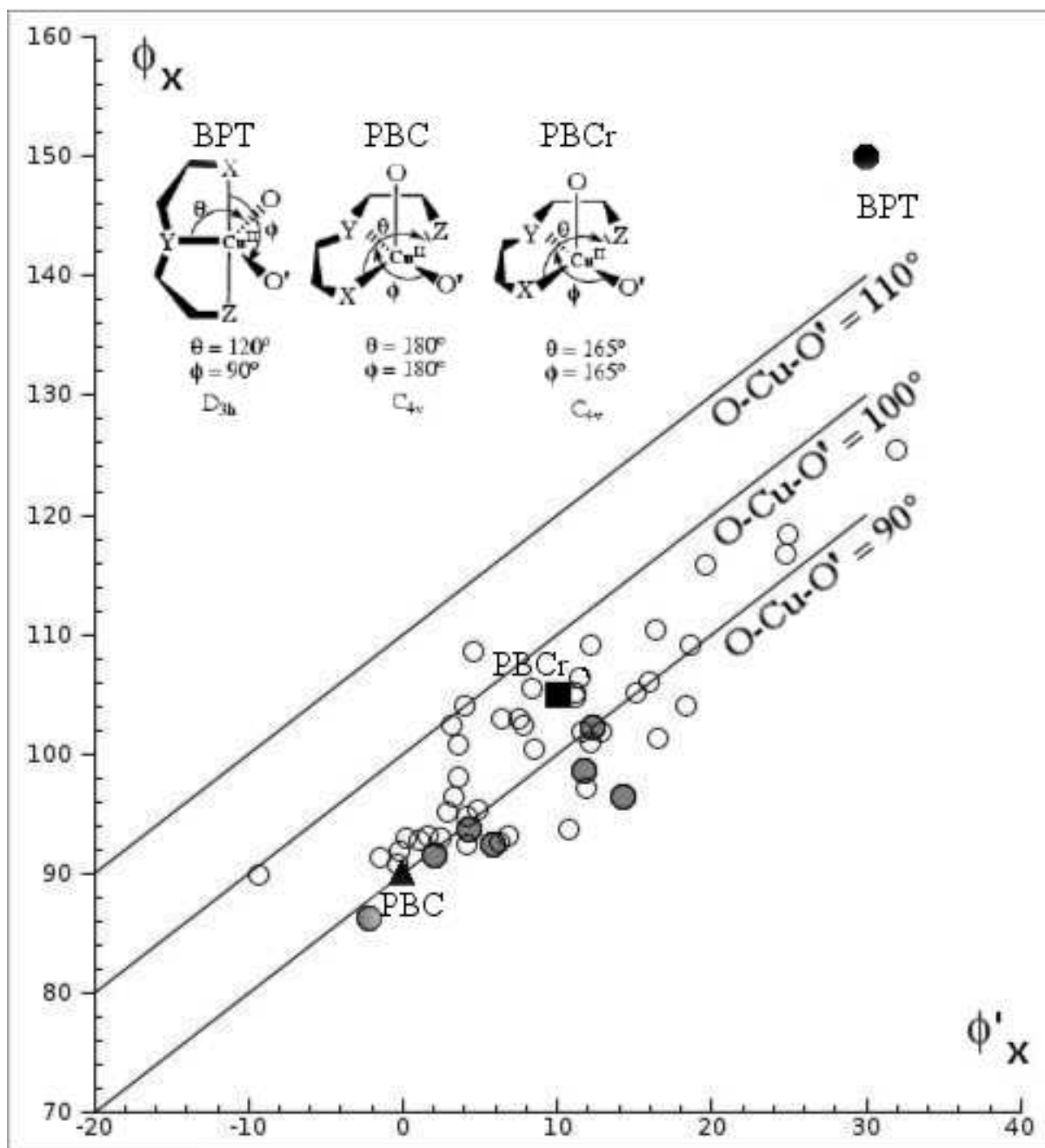


Figura 4.7: Las coordenadas angulares que diferencian entre BPT, PBC y PBC regular (PBCr), los círculos grises representan los compuestos **8-13**

Cuadro 4.3: Parámetros geométricos de las estructuras reportadas en la CSD

Estructura	Centro	τ^a	ϕ_X^b	$L_1CuL_2^c$	ϕ'_X^d	Distancia ^e	Geometría
<i>AGOYEA</i> [6]	Cu(1)	09.1	87.9(2)	92(2)	-4.10	0.2220(10)	PBC
	Cu(2)	16.0	88(99)	93.4(2)	-5.40	0.3181(10)	PBC
	Cu(3)	12.6	89.9(2)	91.9(2)	-2.00	0.2753(10)	PBC
	Cu(4)	23.8	84.1(3)	93.5(3)	-9.40	0.3787(14)	PBC
<i>EJAFAW</i> [7]	Cu(1)	18.3	85(81)	99.31(10)	-14.31	0.1313(5)	PBC
<i>EROQUX</i> [8]	Cu(1)	00.3	88.75(9)	96.99(9)	-8.24	0.0820(4)	PBC
	Cu(2)	01.8	87(99)	94.68(9)	-7.68	0.2608(4)	PBC
<i>ETAWAX</i> [9]	Cu(1)	16.3	90(57)	92.74(9)	-2.74	0.1170(4)	PBC
<i>FEGTAN</i> [10]	Cu(1)	11.7	82(81)	86.34(9)	-4.34	0.1579(3)	PBC
	Cu(2)	09.3	86(99)	90.60(9)	-4.60	0.1509(3)	PBC
	Cu(3)	23.2	87(81)	86.34(11)	0.66	0.1330(4)	PBC
	Cu(4)	23.9	86(81)	83.01(9)	2.99	0.1595(3)	PBC
<i>FETGUH</i> [11]	Cu(1)	01.8	88(57)	97.19(6)	-9.19	0.3111(2)	PBC
<i>GITLOK</i> [12]	Cu(2)	53.3	79(99)	93.9(2)	-14.90	0.3689(18)	BPT-PBC
<i>GITLUQ</i> [12]	Cu(1)	23.5	89.5(2)	91.29(19)	-17.90	0.3320(14)	PBC
	Cu(2)	16.3	89(57)	92.09(19)	-3.09	0.3191(14)	PBC
<i>HUJSOU</i> [13]	Cu(1)	21.4	89(57)	93.55(13)	-4.55	0.04080(5)	PBC
	Cu(2)	03.6	88(81)	103.94(14)	-15.94	-0.0913(5)	PBC
<i>IFODOW</i> [14]	Cu(1)	02.6	87(99)	96.90(10)	-9.90	0.1948(3)	PBC
<i>IFODUC</i> [14]	Cu(1)	06.3	88(57)	97.09(9)	-9.09	-0.0894(3)	PBC
	Cu(2)	06.3	88(81)	97.09(9)	-9.09	0.0894(3)	PBC
<i>IWINEH</i> [15]	Cu(1)	14.2	88(57)	92.33(6)	-4.33	0.0581(2)	PBC
	Cu(1a)	14.2	89(57)	92.33(6)	-3.33	-0.0581(2)	PBC
	Cu(2)	04.0	81(81)	90.02(6)	-9.02	0.1660(2)	PBC
	Cu(2b)	04.0	88(57)	90.02(6)	-2.02	-0.1660(2)	PBC
<i>IWINOR</i> [16]	Cu(1)	07.2	74(81)	83.56(9)	-9.56	0.1697(4)	PBC
	Cu(2)	02.6	83(81)	84.94(9)	-1.94	-0.1241(4)	PBC
<i>JEDOIQ</i> [17]	Cu(1)	23.2	90(81)	88.38(14)	1.62	0.1466(6)	PBC
<i>JEZJAZ</i> [18]	Cu(1)	16.7	88(99)	91.45(11)	-3.45	0.1478(3)	PBC
<i>JOQKAB</i> [19]	Cu(1)	01.3	81(81)	90.0(3)	-9.00	-0.144(6)	PBC
<i>KEBYUL</i> [20]	Cu(1)	04.3	85.91(9)	100.11(4)	-14.20	-0.0347(3)	PBC
	Cu(2)	08.4	86.20(9)	99.25(4)	-13.05	0.00859(3)	PBC
<i>LUBZEN</i> [21]	Cu(1)	06.5	86(81)	95.38(18)	-9.38	-0.0257(7)	PBC
	Cu(2)	01.3	89(57)	94.99(19)	-5.99	0.0595(7)	PBC
<i>NATHAR</i> [22]	Cu(1)	09.0	82.54(8)	90.19(8)	-7.65	0.1531(9)	PBC
	Cu(2)	09.0	83(57)	90.19(8)	-7.19	-0.1531(9)	PBC
<i>NESDOE</i> [23]	Cu(1)	29.0	86(99)	85.7(4)	0.30	0.107(2)	PBC
<i>PAPNAW</i> [24]	Cu(1)	28.5	89(81)	90.62(16)	-1.62	-0.1364(7)	PBC
<i>SISCUS</i> [25]	Cu(1)	27.8	89(81)	96.3(3)	-7.30	0.3585(10)	PBC
	Cu(1a)	27.8	89(81)	96.3(3)	-7.30	-0.3585(10)	PBC
	Cu(1b)	27.8	81(81)	96.3(3)	-15.30	-0.3585(10)	PBC
<i>UCUMOU</i> [26]	Cu(1)	24.1	86(57)	92.95(12)	-6.95	0.3312(5)	PBC
<i>WIPPUG</i> [27]	Cu(1)	02.4	80.0(2)	90.5(2)	-10.50	0.1514(9)	PBC
<i>XAFKUL</i> [28]	Cu(1)	13.4	88(99)	93.06(7)	-5.06	-0.1352(3)	PBC
<i>YOBLIK</i> [29]	Cu(1)	18.8	73(81)	75.6(4)	-2.60	0.0287(16)	PBC

^aEl valor ideal para una geometría de pirámide de base cuadrada (simetría C_{4v}) es 0 y para un bipirámide trigonal perfecta (simetría D_{3h}) es 100 %.

^bÁngulo entre Cu-(ligante monodentado) y el eje perpendicular al plano del ligante tridentado (°)

^cÁngulo ente los ligantes monodentados y el centro Cu(II) (°)

^dLa diferencia entre ϕ_X x y L_1CuL_2 (°)

^eLa distancia perpendicular entre el plano basal y el átomo de cobre (II) (Å)

4.3.2. Descripción supramolecular de los compuestos 8-13

A continuación se presenta la descripción supramolecular de los compuestos aquí sintetizados, en la que todos generaron cadenas uni-dimensionales (1D) a través de puentes de hidrógeno.

En el Cuadro 4.4 se presentan los principales parámetros de las interacciones intermoleculares por puentes de hidrógeno para cada uno de los compuestos supramoleculares obtenidos.

Compuesto 8. En la estructura cristalina de este compuesto se interconectan en forma lineal auto-complementariamente los tectones $[\text{Cu}(\text{terpi})(2\text{-fluorobenzoato})(\text{H}_2\text{O})]^+$, para generar un arreglo supramolecular 1D, ver Figura 4.8. El auto-ensamble de estos tectones se lleva a cabo vía de puentes de hidrógeno entre el ligante acuo, que actúa como donador del átomo de hidrógeno, y como un excelente aceptor el átomo de oxígeno no coordinado del carboxilato correspondiente al ligante 2-fluorobenzoato, ver Cuadro 4.4. Este sintón se puede representar con la notación gráfica (ver la sección: Estrategias empleadas en Ingeniería de cristales, en los Antecedentes) como $C_1^1(6)$.

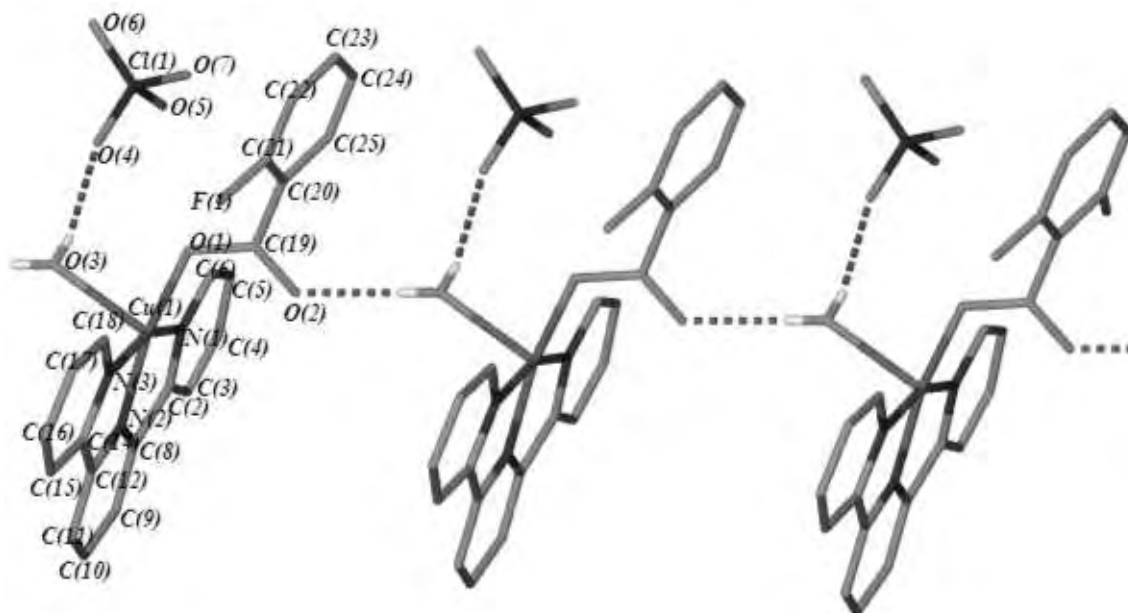


Figura 4.8: Cadena 1D vía puentes de hidrógeno del compuesto 8

También se observan interacciones intermoleculares vía apilamiento $\pi \cdots \pi$ cara a cara de

Cuadro 4.4: Puentes de hidrógeno de los compuestos **8-13**

Estructura	$D-H \cdots A$	$H \cdots A$ (Å)	$D \cdots A$ (Å)	$\angle D-H \cdots A$ (°)	Operación de Simetría
8	O3-H3B \cdots O2	2.04(6)	2.754(5)	165(5)	$-1+x, y, z$
9	O3-H3A \cdots O2	2.00(6)	2.775(6)	172(6)	$\frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}-y, \frac{1}{2}+z$
10	O3-H5A \cdots O2	1.51(4)	2.602(5)	172(4)	$x-1, y, z$
11	O3-H7A \cdots O2	2.08(5)	2.858(5)	155(5)	$x-1, y, z$
	O3-H5B \cdots O4	1.97(5)	2.725(5)	157(6)	$x-1, y, z$
	O8-H10A \cdots O7	1.97(5)	2.827(4)	170(6)	$x-1, y, z$
12	O2-H \cdots O7		2.708(14)		
	O7-H \cdots O4		3.091(15)		
13	O7-H7A \cdots O2	1.92(7)	2.756(6)	160(6)	
	O7-H7B \cdots O6	2.19(8)	2.989(13)	155(8)	$\frac{2}{3}-x, -\frac{1}{2}+y, z$

anillos aromáticos en los compuestos **8-13**. En el Cuadro 4.5 se presentan los principales parámetros, la distancia centroide-centroide, el ángulo entre los planos de los anillos y la distancia perpendicular entre los planos. Dichos parámetros son congruentes con una interacción típica y normal presente en un empaquetamiento cristalino.

Cuadro 4.5: Apilamiento $\pi \cdots \pi$ de los compuestos **8-13**

Estructura	$Cg-Cg^a$	α^b	$Cg-perp.^c$	Operación de Simetría
8	3.835(3)	0.52	3.56	$1-x, -y, 1-z$
9	3.630(4)	2.71	3.43	$1+x, y, z$
	3.804(4)	0.00	3.49	$-x, 1-y, -z$
10	3.675(3)	0.03	3.52	$-x, -y, 2-z$
	3.703(3)	2.24	3.41	x, y, z
11	3.670(3)	0.91	3.48	$1-x, \frac{1}{2}+y, 1-z$
	3.714(3)	3.04	3.48	$1-x, \frac{1}{2}+y, 1-z$
12	3.595(2)	9.52	3.52	$-\frac{1}{2}+x, y, \frac{1}{2}-z$
	3.671(2)	10.91	3.60	$-\frac{1}{2}+x, y, \frac{1}{2}-z$
13	3.5993(19)	12.07	3.53	$\frac{1}{2}+x, y, \frac{2}{3}-z$
	3.6892(18)	10.77	3.42	$-\frac{1}{2}+x, y, \frac{2}{3}-z$

^aDistancia centroide-centroide (Å)

^bÁngulo entre los planos de los anillos (°)

^cDistancia perpendicular entre los planos(°)

Se observan interacciones tipo apilamiento $\pi \cdots \pi$ cara a cara entre los anillos aromáticos de los ligantes terpi y 2-fluorobenzoato, ver Figura 4.9.

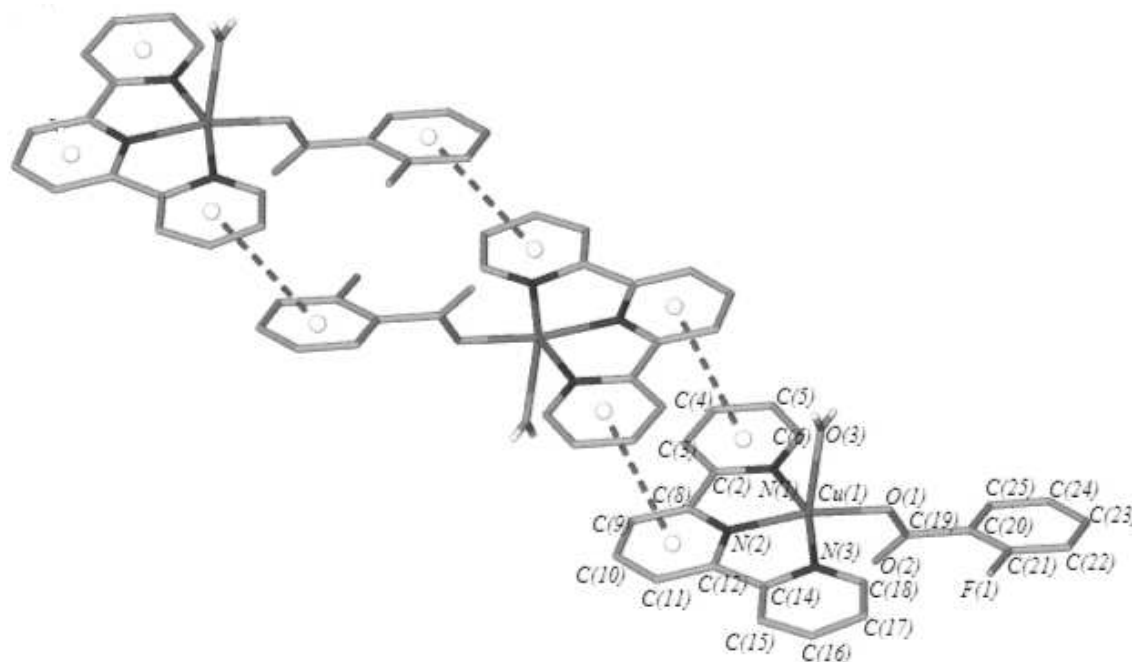


Figura 4.9: Apilamiento $\pi \cdots \pi$ cara a cara del compuesto **8**

Compuesto 9. El tectón $[\text{Cu}(\text{terpi})(4\text{-fluorobenzoato})(\text{H}_2\text{O})]^+$ se auto-ensambla para generar una cadena 1D, de manera similar al compuesto **8**, sólo que en forma de anti-paralela como se muestra en la Figura 4.10. El auto-ensamble se realiza través de puentes de hidrógeno entre el ligante acuo, el cual actúa como donador del átomo de hidrógeno, y el átomo de oxígeno no coordinado del carboxilato correspondiente al ligante 2-fluorobenzoato, que actúa como un aceptor en la formación del puente de hidrógeno, ver Cuadro 4.4. El sintón se puede representar mediante notación gráfica como $C_1^1(6)$.

Las interacciones intermoleculares vía apilamiento $\pi \cdots \pi$ cara a cara se forman a través de los anillos aromáticos del ligante terpi, como se muestra en la Figura 4.11.

Compuesto 10. Genera una cadena 1D al asociarse auto-complementariamente el tectón $[\text{Cu}(\text{terpi})(\text{H}_2\text{O})(4,5\text{-diclorobiftalato})]^+$, ver Figura 4.12. El tectón se auto-ensambla en forma lineal a través de puentes de hidrógeno entre el ligante acuo y el oxígeno no coordinado del 2-fluorobenzoato, ver Cuadro 4.4. Este sintón por puentes de hidrógeno también se puede representar como $C_1^1(6)$.

También se observa la formación de puentes de hidrógeno entre el 4,5-diclorobiftalato no

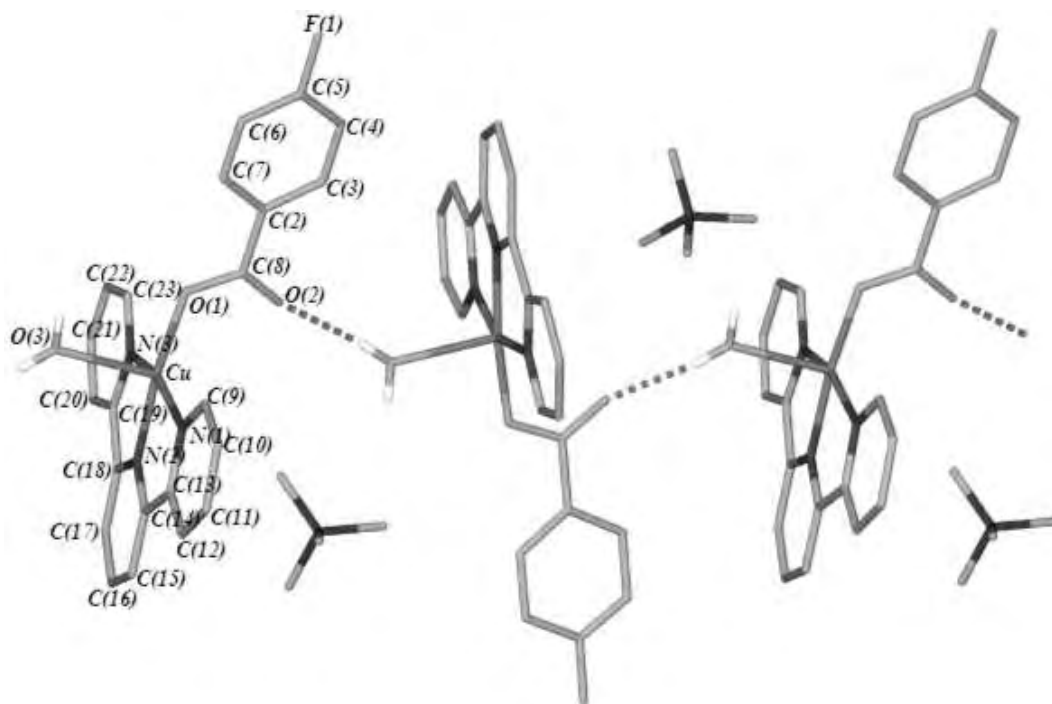


Figura 4.10: Cadena 1D vía puentes de hidrógeno del compuesto **9**

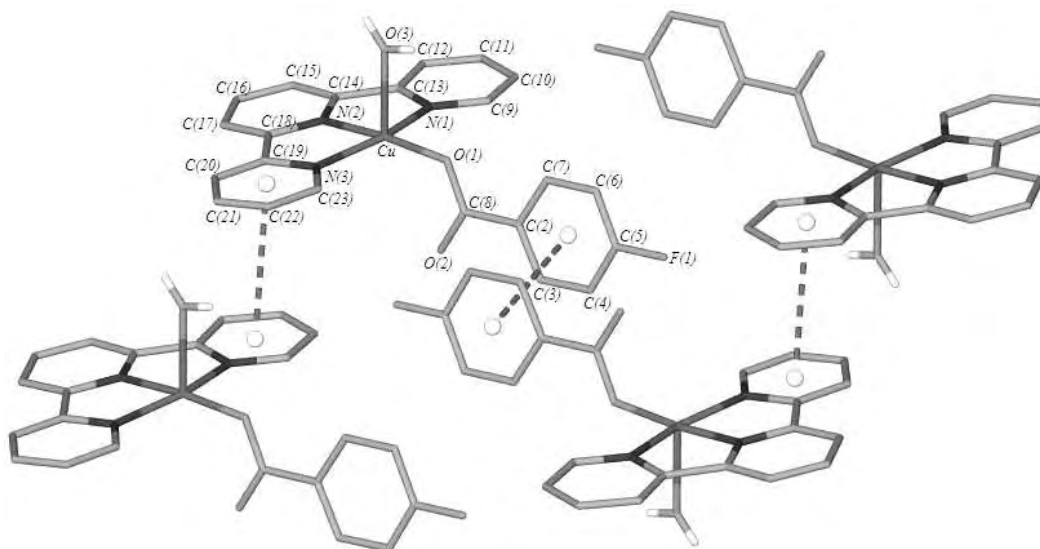


Figura 4.11: Apilamiento $\pi \cdots \pi$ cara a cara del compuesto **9**

coordinado y el ligante acuo, a través de un oxígeno del carboxilato y un hidrógeno del ligante acuo. Además de una interacción intramolecular entre ambos carbonilos del mismo contraión, ver Figura 4.12.

Las interacciones tipo apilamiento $\pi \cdots \pi$ cara a cara se forman a través de los anillos aromáticos de los ligantes terpi y entre los anillos de los ligantes 2-fluorobenzoato, ver

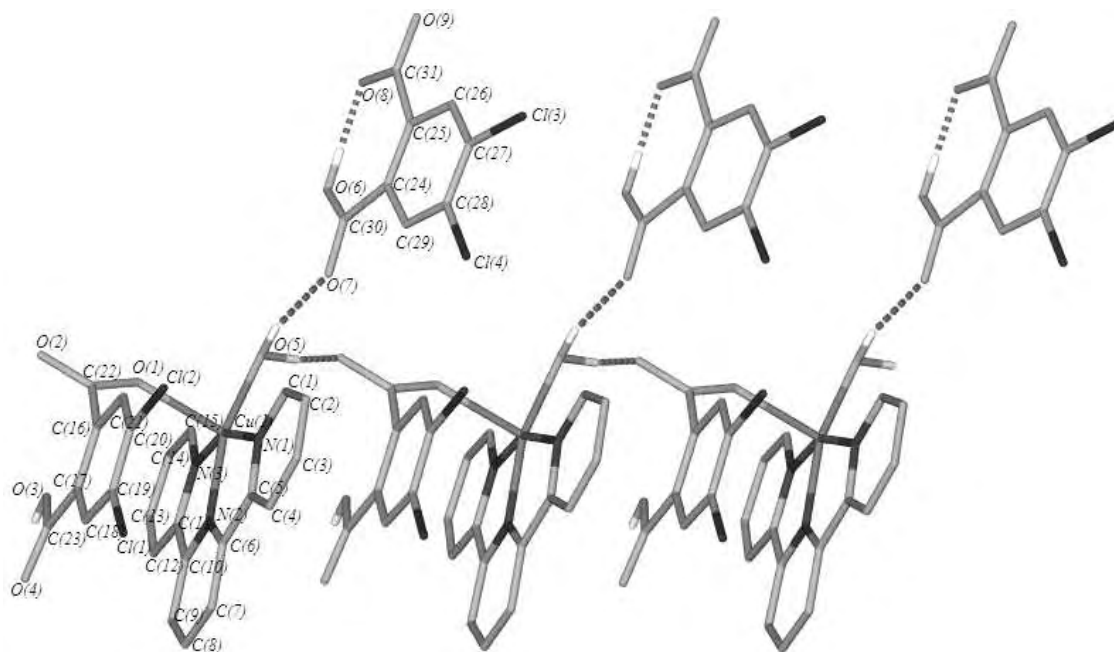
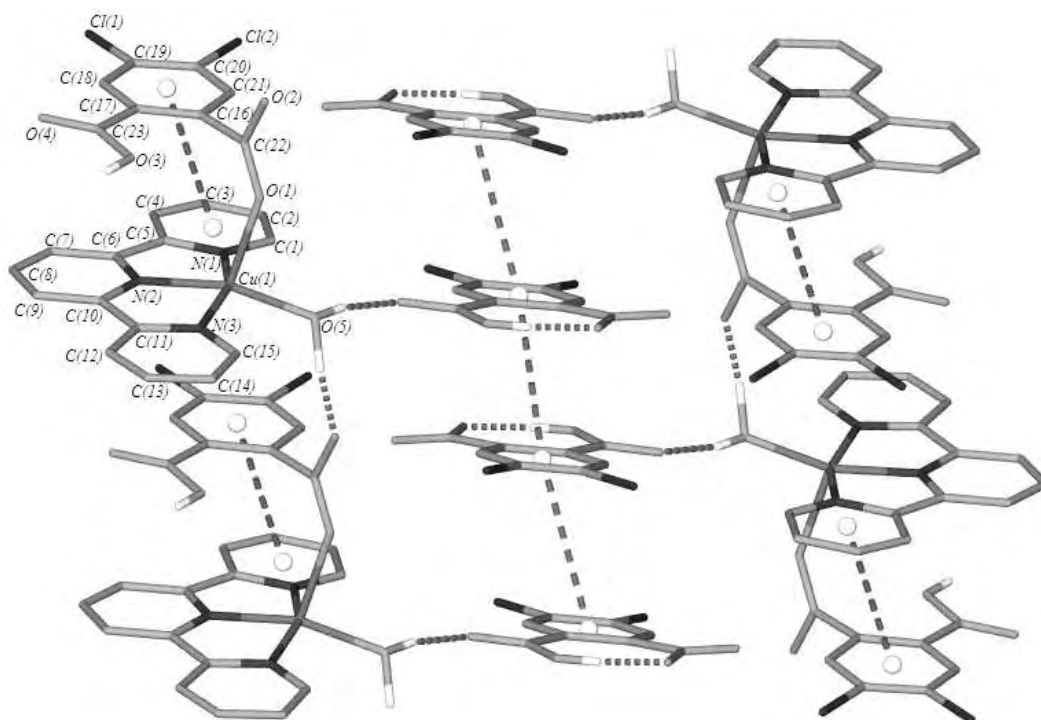
Figura 4.12: Cadena 1D vía puentes de hidrógeno del compuesto **10**

Figura 4.13.

Figura 4.13: Apilamiento π ··· π cara a cara del compuesto **10**

Compuesto 11. Forma cadenas 1D al interconectarse auto-complementariamente el tectón $[\text{Cu}(\text{terpi})(\text{tetrafluoroftalato})(\text{H}_2\text{O})]$ y el tectón $[\text{Cu}(\text{terpi})(\text{tetrafluorobiftalato})(\text{H}_2\text{O})]^+$, ambas generadas en forma similar a las estructuras anteriores, ver Figura 4.14.

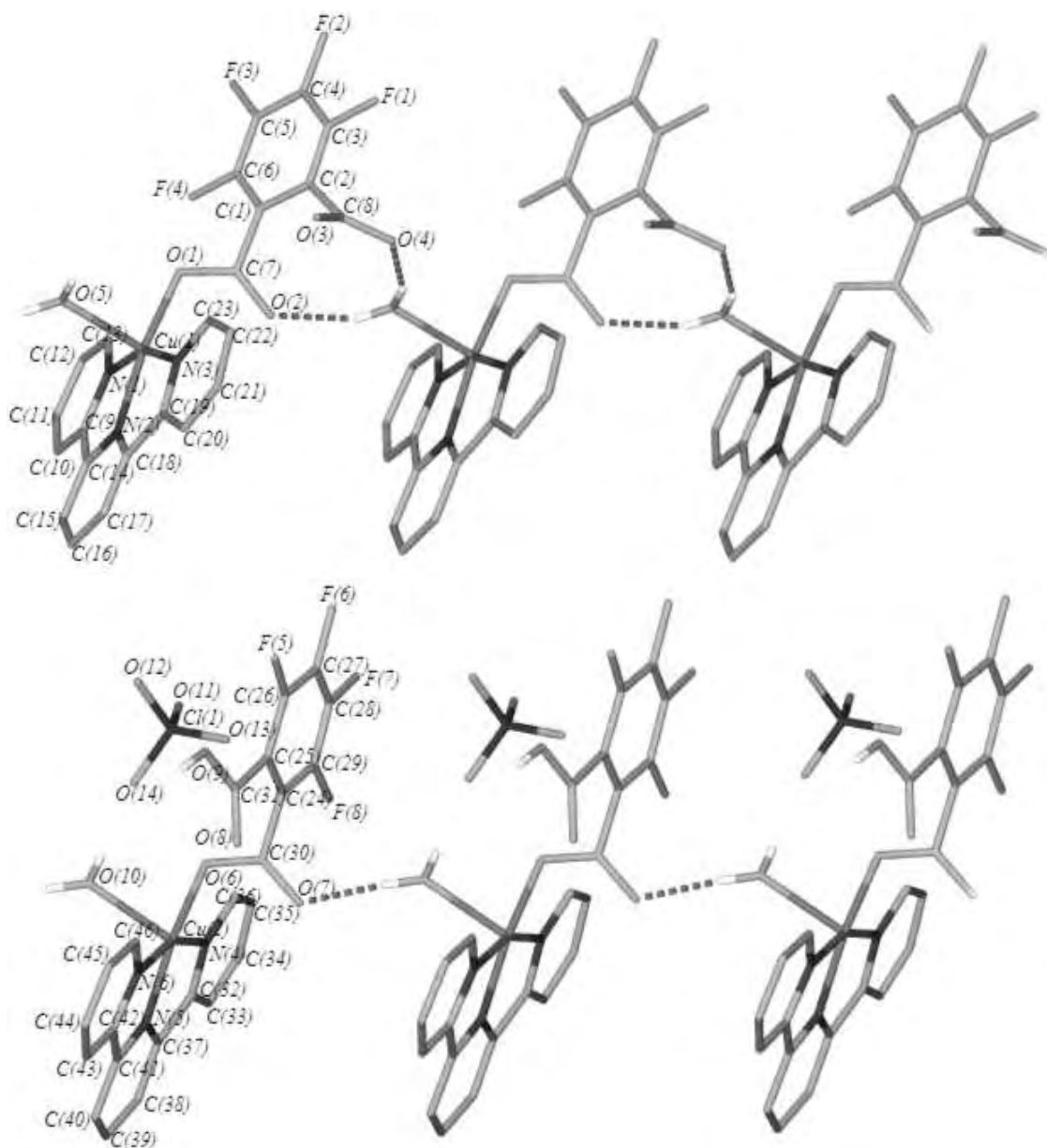


Figura 4.14: Cadena 1D vía puentes de hidrógeno del compuesto **11**

El auto-ensamble de ambos tectones se da a través de puentes de hidrógeno entre el ligante acuo y el oxígeno no coordinado del ligante tetrafluoroftalato en el primero, y tetrafluorobiftalato en el segundo, ver Cuadro 4.4. Este sinton de puente de hidrógeno puede ser representado mediante notación gráfica como $C_1^1(6)$.

El empaquetamiento cristalino de esta estructura presenta apilamientos $\pi \cdots \pi$ cara a cara entre los anillos aromáticos del ligante terpi conectando a ambas cadenas, ver Figura 4.15.

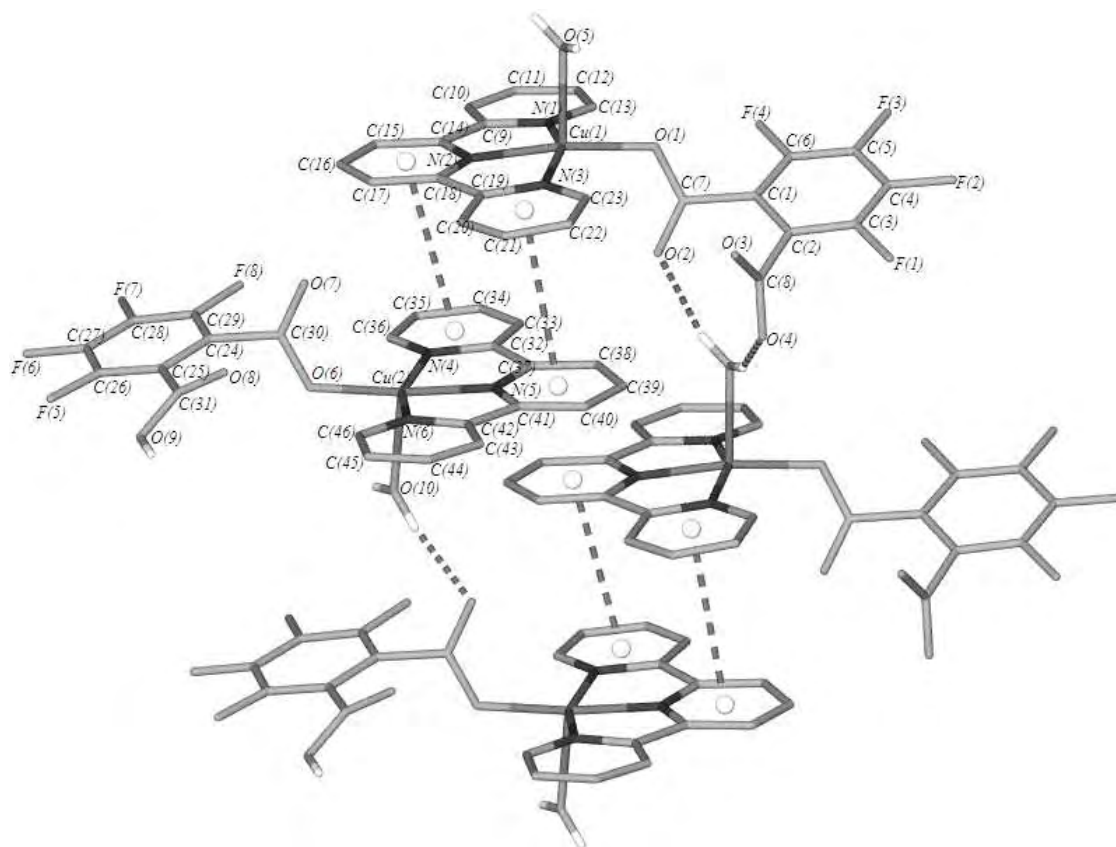
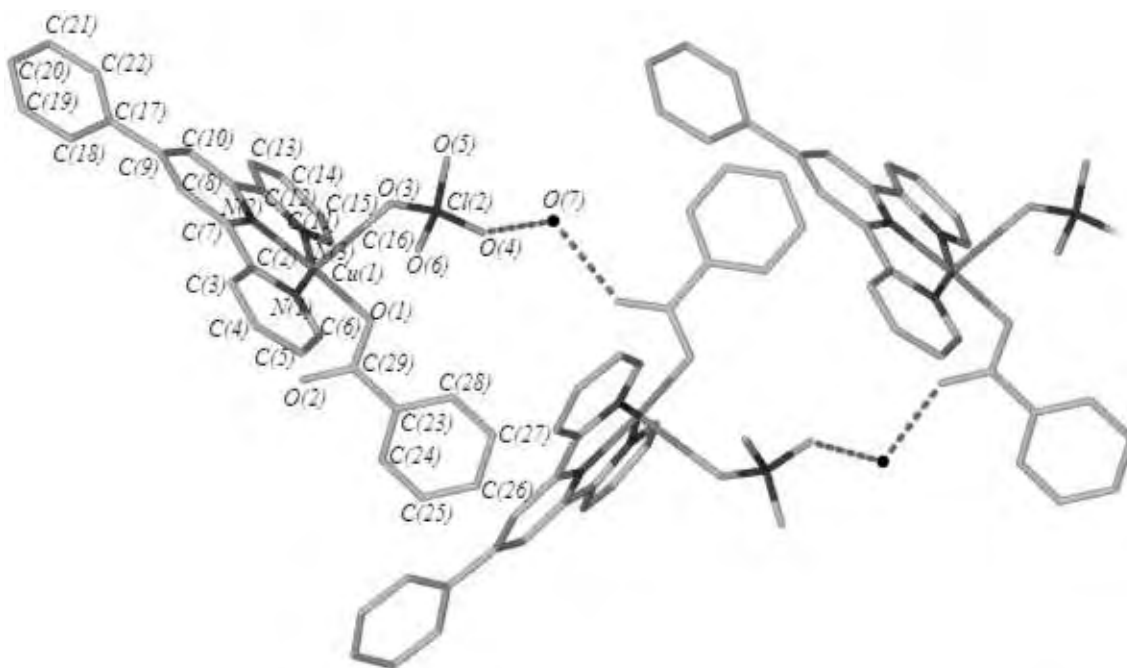
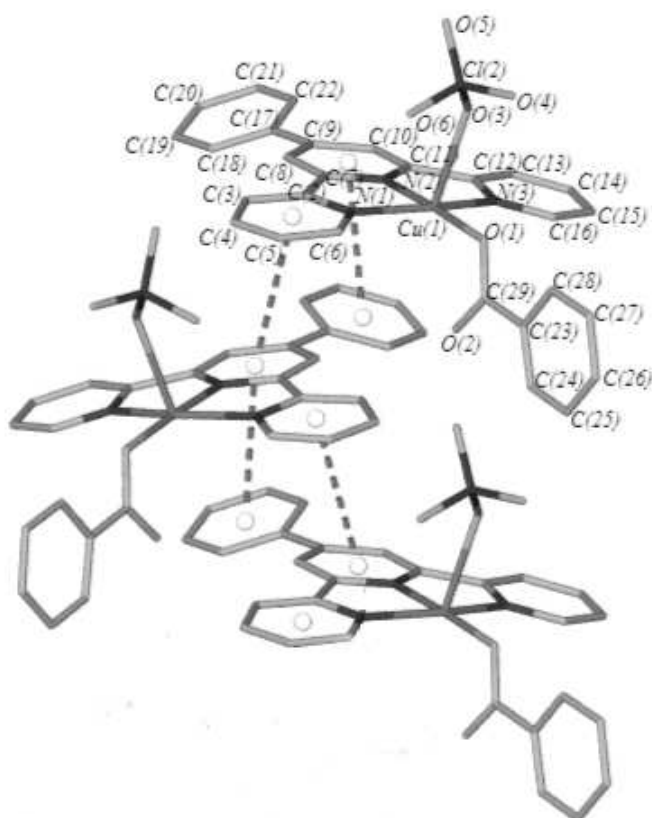


Figura 4.15: Apilamiento $\pi \cdots \pi$ cara a cara del compuesto **11**

Compuesto 12. Presenta un arreglo supramolecular del tipo cadena 1D al interconectarse el tectón $[\text{Cu}(\text{Ph-terpi})(\text{benzoato})(\text{ClO}_4)]$ auto-complementariamente a través de una agua de cristalización, Figura 4.20. El auto ensamblaje se realiza vía puentes de hidrógeno entre uno de los oxígenos del ligante perclorato y la molécula de agua no coordinada, la cuál, a su vez, se enlaza a través del oxígeno no coordinado del ligante benzoato, ver Cuadro 4.4. El puente de hidrógeno que forma este sintón se puede representar mediante notación gráfica como $C_2^2(10)$.

Las interacciones intermoleculares tipo apilamiento $\pi \cdots \pi$ cara a cara se forman a través de los anillos aromáticos del ligante fenil-terpi, ver Figura 4.17.

Figura 4.16: Cadena 1D vía puentes de hidrógeno del compuesto **12**Figura 4.17: Apilamiento $\pi \cdots \pi$ cara a cara del compuesto **12**

Compuesto 13. En forma semejante al compuesto **12**, se arregla linealmente para generar una cadena 1D, en donde el tectón $[\text{Cu}(\text{Ph-terpi})(4\text{-fluorobenzoato})(\text{ClO}_4)]$ se interconecta a través de una molécula de agua de cristalización, ver Figura 4.18. El auto-ensamble se lleva a cabo vía puentes de hidrógeno entre uno de los oxígenos del ligante perclorato y la molécula de agua no coordinada, que a su vez, conecta a través de un segundo puente de hidrógeno con el oxígeno no coordinado del ligante benzoato Cuadro 4.4. Este sinton puede ser representado mediante notación gráfica como $C_2^2(10)$.

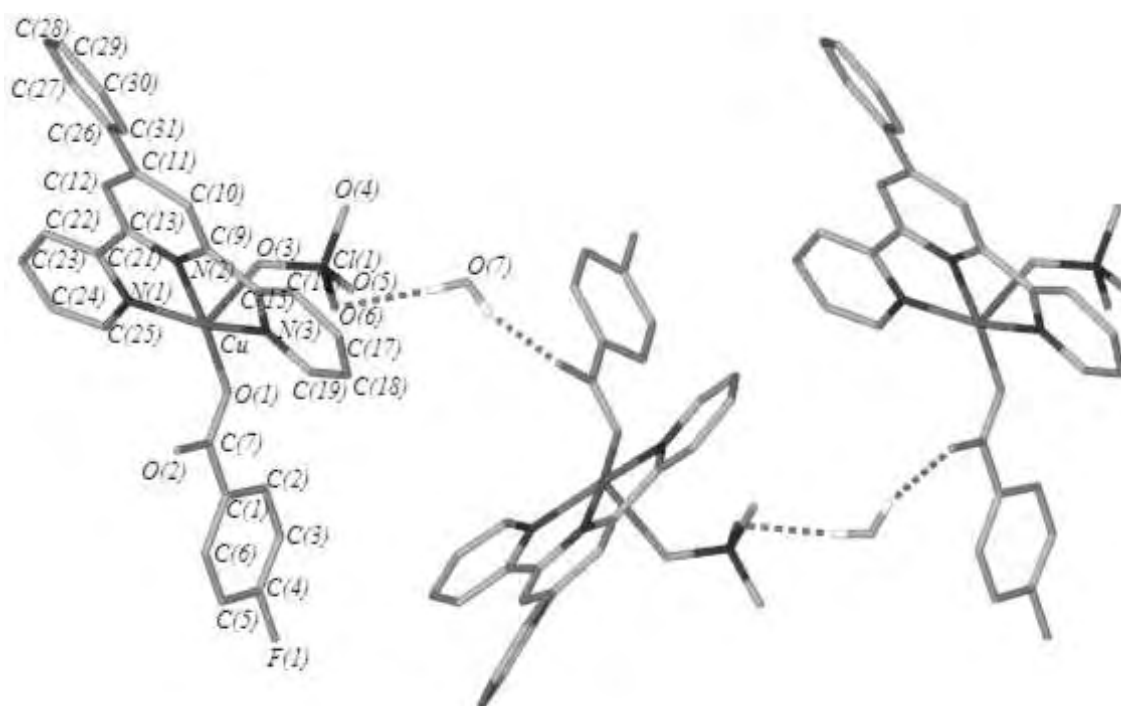


Figura 4.18: Cadena 1D vía puentes de hidrógeno del compuesto **13**

Las interacciones intermoleculares vía apilamiento $\pi \cdots \pi$ cara a cara se presentan de igual forma que en el compuesto anterior, entre los anillos aromáticos del ligante fenil-terpi, ver Figura 4.19.

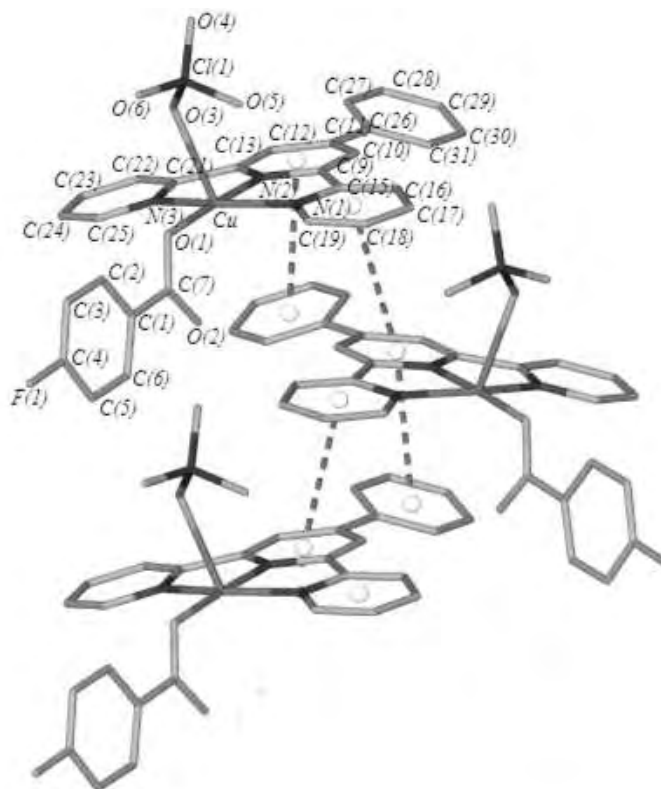


Figura 4.19: Apilamiento $\pi \cdots \pi$ cara a cara del compuesto **13**

4.4. Discusión

Las veintiséis estructuras de Cu(II) reportadas en la base de datos de Cambridge (CSD), así como las presentadas aquí (compuestos **8-13**), que se encuentran constituidas por un ligante tridentado plano y dos ligantes monodentados (un ácido carboxílico y una molécula de agua coordinada), presentaron preferentemente una geometría piramidal de base cuadrada (*PBC*), como lo demuestran los parámetros geométricos en el Cuadros 4.2 y 4.3.

De acuerdo con el parámetro τ , las estructuras aquí presentadas (compuestos **8-13**) poseen un porcentaje entre el 7.6 y 28.9 %, lo que corresponde prácticamente a una geometría de *PBC*, ver Cuadro 4.2. Se observa que éstos valores, donde se usaron los ligantes tridentados terpi y fenil-terpi, son semejantes e inclusive menores al conjunto de compuestos obtenidos en el Capítulo 2, donde se utilizó como ligante tridentado dietilentriamina en lugar de la terpi o la fenil-terpi, debido a que los ligantes terpi y fenil-terpi son más planos que el ligante dien. Y con respecto a los discutidos en el Capítulo 3, donde se usó

como ligante tridentado pentametilentriamina, son mucho menores, ya que los ligantes terpi y fenil-terpi son mucho más planos que el ligante pmedien. Las veintiséis estructuras reportadas poseen un índice de distorsión τ cuyo valor mínimo es 0.3 %, lo cual también corresponde a una geometría de PBC, y un máximo de 53.3 %, lo que corresponde a una estructura con geometría intermedia entre BPT y PBC, ver Cuadro 4.3.

En cuando al modelo de Kepert *et al.*, [5] se refiere, se determinaron los parámetros requeridos (coordenadas angulares) para evaluar la estereoquímica del centro Cu(II) tanto en los compuestos **8-13** como en los reportados en la CSD, ver Cuadros 4.2 y 4.3, con los cuales se elaboró un gráfico bidimensional que permitió distinguir entre las dos geometrías posibles (la PBC y la BPT), en el cuál se puede apreciar que las estructuras se encuentran ubicadas preferentemente en la zona correspondiente a la geometría de PBC, básicamente entre la PBC ideal y PBC regular (PBCr), ver Figura 4.7.

Otros dos parámetros que pudieron tomarse en cuenta para complementar el análisis geométrico estructural y molecular de estos compuestos, son el ángulo entre ambos ligantes monodentados (ligante carboxilato y acuo) y el centro Cu(II), L_1CuL_2 , ver Cuadro 4.3, y la distancia perpendicular entre el plano basal y el átomo de cobre(II), presentada también en el Cuadro 4.3. El ángulo entre ambos ligantes monodentados (L_1CuL_2) osciló desde los 76° a los 104° , lo cual corresponde a una geometría de PBC (donde el ángulo alrededor de los 90° corresponde a una geometría de PBC y el ángulo alrededor de los 120° corresponde a una geometría de BPT). En lo referente a la distancia perpendicular entre el plano basal y el átomo de Cu(II) describe la planaridad del geometría de PBC donde la distancia resultante en todos los casos, osciló un $\pm 0.4 \text{ \AA}$ al rededor del plano basal de la pirámide, ver Cuadro 4.3 indicando que la base de la pirámide es casi plana.

Cabe mencionar que anteriormente se estableció un análisis geométrico por Muetterties y Guggenberger, [31] al considerar el intervalo entre las geometrías limitantes *PBC* y *BPT*, el cuál, aún no contaba con parámetros tan precisos como los aquí utilizados.

Por otro lado, el auto-ensamble de estas estructuras pentacoordinadas de Cu(II) permite la formación de arreglos supramoleculares, los tectones tipo $[(\text{terpi})\text{Cu}(\text{Ar-COO})(\text{H}_2\text{O})]^{1+}$, donde Ar-COO representa al ligante carboxilato aromático, son interconectados en forma li-

neal a través de puentes de hidrógeno entre los ligantes acuo (como donadores) y los átomos de oxígeno no coordinados del ligante Ar-COO^- (como aceptores), produciendo cadenas 1D. En el caso del ligante Ph-terpi, se obtiene el tectón $[(\text{ph-terpi})\text{Cu}(\text{Ar-COO})(\text{ClO}_4)](\text{H}_2\text{O})$, el cual, se interconecta asimismo de manera lineal vía puentes de hidrógeno entre uno de los átomos de oxígeno (donador) del perclorato coordinado y el oxígeno no coordinado (donador) del ligante carboxilato, a través de los hidrógenos (aceptor) de un agua de cristalización, para generar una cadena 1D.

A continuación, se muestra una representación esquemática de la construcción por medio del auto-ensamble de estos tectones de tipo $[(\text{terpi})\text{Cu}(\text{Ar-COO})(\text{H}_2\text{O})]^{1+}$ que queneran estas cadenas 1D a través de puentes de hidrógeno, ver la Figura 4.20.

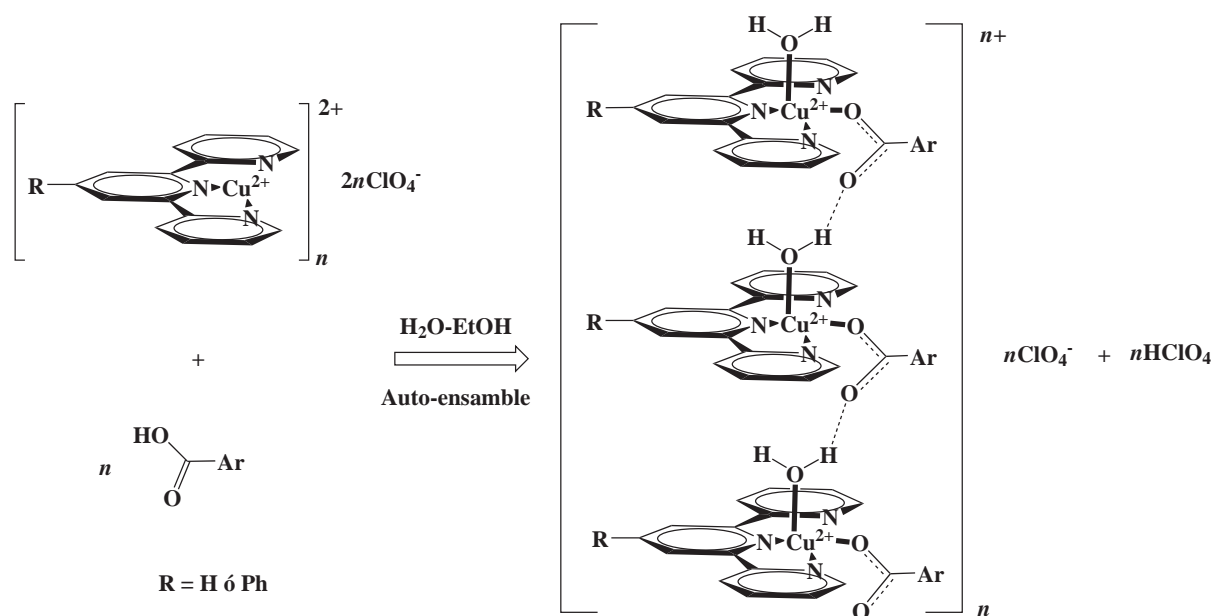


Figura 4.20: Construcción esquemática de cadenas 1D vía puentes de hidrógeno

4.5. Conclusiones

Con respecto al análisis geométrico, los poliedros pentacoordinados de cobre(II) en éste tipo de compuestos, normalmente han sido descritos como una PBC, pirámide cuadrada tetraedral (PBC_T) o BPT aplicando la descripción de Hathaway. [30] Por lo tanto, la primera contribución de este trabajo fue establecer la estereoquímica al rededor del centro $\text{Cu}(\text{II})$

de éstos compuestos. A través de los valores cuantificados, como el porcentaje de distorsión τ definido por Addison *et al.* y la metodología según Kepert *et al.*, así como también, el ángulo entre ambos ligantes monodentados y el centro Cu(II) (L_1CuL_2) y la distancia perpendicular entre el plano basal y el centro Cu(II). Estos cuatro diferentes parámetros permitieron determinar que la geometría preferente fue la piramidal de base cuadrada ligeramente distorsionada, *PBC*. Por lo que, en específico, los compuestos de coordinación de Cu(II) con un ligante tridentado plano, un carboxilato cualquiera y uno acuo, resultaron ser verdaderos tectones moleculares poseedores de una estereoquímica perfectamente definida, muy útiles en la construcción de arreglos supramoleculares estructuralmente bien diseñados.

La segunda contribución en lo que concierne a los resultados supramoleculares obtenidos, permitió el estudio de estos tectones, los cuales fueron capaces de generar arquitecturas en forma de cadenas 1D vía puentes de hidrógeno. Lo que aportó, en cuanto la Ingeniería de cristales se refiere, la posibilidad de diseñar el arreglo supramolecular dado.

Por tal motivo quedó demostrado que los puentes de hidrógeno entre los ligantes acuo y el carboxilato del ligante aromático $Ar-COO^-$, pueden ser usados exitosamente para ensamblar tectones tipo $[(terpi)Cu(Ar-COO)(H_2O)]^{1+}$ que forman arreglos estructurales 1D. Así mismo, lográndose el auto-ensamble de tectones tipo $[(ph-terpi)Cu(Ar-COO)(ClO_4)](H_2O)$. Cabe mencionar que estos compuestos representan una clase nueva de materiales modulares, con este componente estructural, en la conformación de arreglos supramoleculares 1D. Inclusive, el arreglo cristalino de este tipo de tectones de Cu(II) geoméricamente controlados pueden servir de plataforma en el diseño supramolecular para posteriormente afinar sus propiedades fisicoquímicas.

Bibliografía

- [1] Sergio Martínez-Vargas, Simón Hernández-Ortega, Rubén A. Toscano, Domingo Salazar-Mendoza, Jesús Valdés-Martínez, *CrystEngComm*, **2008**, *10*, 86.
- [2] MacDonald, J. C. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 11692.
- [3] C. B. Aakeröy, A. M. Beatty, J. Desper, M. O'Shea & J. Valdés-Martínez, *Dalton Trans.*, **2003**, 3956.
- [4] E.C. Constable, J. Lewis, M.C. Liptrot & P.R. Raithby, *Inorg. Chim. Acta*, **1990**, *178*, 47.
- [5] D. L. Kepert, E. S. Kucharski, A. H. White, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1980**, 1932.
- [6] Zhiqiang Xu, L. K. Thompson, D. O. Miller, *Polyhedron*, **2002**, *21*, 1715.
- [7] P. Gomez-Saiz, J. Garcia-Tojal, M. Maestro, J. Mahia, L. Lezama, T. Rojo, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2003**, *11*, 2123.
- [8] S. P. Foxon, G. R. Torres, O. Walter, J. Z. Pedersen, H. Toftlund, M. Huber, K. Falk, W. Haase, J. Cano, F. Lloret, M. Julve, S. Schindler, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2004**, 335.
- [9] Hai-Liang Zhu, Si-Chang Shao, Ji-Long Ma, Xiao-Yang Qiu, Song Yang, Lin Sun, *Z. Kristallogr. -New Cryst. Struct.*, **2003**, *218*, 503.

- [10] J. Ackermann, F. Meyer, H. Pritzkow, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2004**, *630*, 2627.
- [11] L. Gasque, J. Olguin, S. Bernes, *Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online*, **2005**, *61*, m274.
- [12] A. Escuer, F. A. Mautner, E. Penalba, R. Vicente, *Inorg. Chem.*, **1998**, *37*, 4190.
- [13] Jian Gao, J. H. Reibenspies, A. E. Martell, *Inorg. Chim. Acta*, **2002**, *338*, 157.
- [14] Hua-Xin Zhang, Bei-Sheng Kang, Zhong-Yuan Zhou, A.S.C.Chan, Kai-Bei Yu, Zhong-Ning Chen, Chen Ren, *Inorg. Chem. Commun.*, **2001**, *4*, 695.
- [15] Hua-Xin Zhang, Bei-Sheng Kang, Zhong-Ning Chen, Cheng-Yong Su, Kai-Bei Yu, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **2003**, *76*, 2307.
- [16] Hua-Xin Zhang, Bei-Sheng Kang, Zhong-Ning Chen, Cheng-Yong Su, Kai-Bei Yu, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **2003**, *76*, 2307.
- [17] J. V. Folgado, E. Escriva, A. Beltran-Porter, D. Beltran-Porter, A. Fuertes, C. Miravittles, *Polyhedron*, **1987**, *6*, 1533.
- [18] J. V. Folgado, E. Martinez-Tamayo, A. Beltran-Porter, D. Beltran-Porter, A. Fuertes, C. Miravittles, *Polyhedron*, **1989**, *8*, 1077.
- [19] M. Lockwood, T. J. Blubaugh, A. M. Collier, S. Lovell, J. M. Mayer, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **1999**, *38*, 225.
- [20] Hai-Liang Zhu, Li-Min Zheng, Chun-Ying Duan, Xiao-Ying Huang, Wei-Ming Bu, Mei-Fang Wu, Wen-Xia Tang, *Polyhedron*, **1998**, *17*, 3909.
- [21] Jian Gao, J. H. Reibenspies, A. E. Martell, *Inorg. Chim. Acta*, **2002**, *335*, 125.

- [22] J. Cano, G. De Munno, J. L. Sanz, R. Ruiz, J. Faus, F. Lloret, M. Julve, A. Caneschi, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1997**, 1915.
- [23] E. B. Gonzalez, E. Farkas, A. A. Souidi, T. Tan, A. I. Yanovsky, K.B.Nolan, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1997**, 2377.
- [24] Ying Shao, Junyong Zhang, Chao Tu, Chunhui Dai, Qiang Xu, Zijian Guo, *J. Inorg. Biochem.*, **2005**, *99*, 1490.
- [25] N. -H. Dung, B. Viossat, A. Busnot, E. A. Garcia, J. N. Gutierrez, M. F. Gardette, *Inorg. Chim. Acta*, **1990**, *175*, 155.
- [26] R. Costa, C. Lopez, E. Molins, E. Espinosa, J. Perez, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2001**, 2833.
- [27] M. A. Ali, N. E. H. Ibrahim, R. J. Butcher, J. P. Jasinski, J. M. Jasinski, J.C.Bryan, *Polyhedron*, **1998**, *17*, 1803.
- [28] Junyong Zhang, Xiaokang Ke, Chao Tu, Jun Lin, Jian Ding, Liping Lin, Hoong-Kun Fun, Xiaozeng You, Zijian Guo, *BioMetals*, **2003**, *16*, 485.
- [29] S. Warzeska, R. Kramer, *Chem. Ber.*, **1995**, *128*, 115.
- [30] B. J. Hathaway, *Coord. Chem. Rev.*, **1982**, *41*, 423.
- [31] E. L. Muetterties, L. J. Guggenberger, *J. Am. Chem. Soc.*, **1974**, 1748.

Capítulo 5

Arquitecturas supramoleculares de tectones de Cu(II) con terpiridina y piridil-carboxilatos

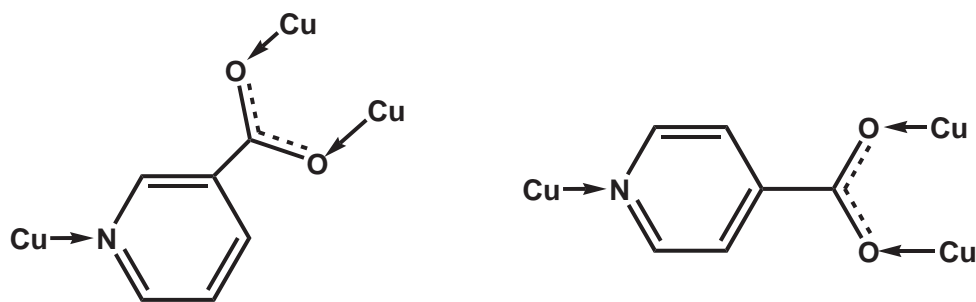
En este capítulo se presenta la síntesis de compuestos cuyas estructuras moleculares forman dímeros dinucleares $[\text{Cu}_2(\text{terpi})_2(\text{PC})(\text{H}_2\text{O})_2]^{3+}$, a partir de quelatos de Cu(II) con los ligantes tridentados terpiridina o 4'-fenil-terpiridina, conectados por ligantes piridil-carboxilato, nicotinato o iso-nicotinato. La estereoquímica pentacoordinada de los centros metálicos genera una geometría de pirámide de base cuadrada regular, en todos los compuestos, con lo que se obtiene control geométrico molecular. Estos compuestos geométricamente controlados, presentan diversos arreglos arquitectónicos supramoleculares, desde canales (formados por puentes de hidrógeno a través de aniones), polímeros de coordinación 1D, hasta cadenas 1D (enlazadas a través de puentes de hidrógeno y apilamiento $\pi \cdots \pi$).

5.1. Introducción

Estudios anteriores [1] han demostrado que ligantes piridil-carboxilato (PC) tales como piridil-3-carboxilato (nicotinato) y piridil-4-carboxilato (isonicotinato) tienden a enlazarse a centros metálicos por medio de ambos grupos piridil y carboxilato para formar arreglos extendidos, donde los grupos carboxilato neutralizan las cargas del metal. Se ha encontrado que los átomos de cobre(II) presentan una geometría piramidal de base cuadrada en estos complejos de cobre(II) nicotinato. [1] Aunque la formación de una estructura con una

sola geometría piramidal de base cuadrada no puede ser controlada precisamente por reacciones de auto-ensamble, los polímeros supramoleculares poligonales penta-coordinados representan un área poco explorada. [2]

Como una aproximación hacia la síntesis de materiales e Ingeniería de cristales que incluya un control molecular y supramolecular, en el presente capítulo se propone una estrategia que confiera control estructural en ambos niveles. Con este propósito se eligió el sistema quelato $[\text{Cu}(\text{N},\text{N},\text{N})]^{2+}$ junto con el ligantes nicotinato e isonicotinato, donde (N,N,N) representa los ligantes tridentados 2,2':6',2''-terpiridina y 4'-fenil-2,2':6',2''-terpiridina. El ion nicotinato, AN^- , es un ligante bastante interesante: antes que nada por su naturaleza exodentada, la cual lo hace valioso en el diseño de polímeros de coordinación de alta-dimensionalidad. El ligante nicotinato combina la habilidad de coordinación del motivo piridil con las diversas formas de coordinación del grupo carboxilato. Sin embargo, su simetría es mucho menor si se le compara con el ligante iso-nicotinato, AI^- , en la generación de redes de coordinación acéntricas. Además, cabe destacar que ya han sido reportados los polímeros de coordinación de distintas dimensionalidades y arquitecturas en estado sólido. [3]



Los ligantes ácido nicotínico (AN) e isonicotínico (AI), también pueden interactuar consigo mismos para generar estructuras extendidas de dímeros discretos cero-, uni-, bi- o tri-dimensionales: coordinándose con el átomo de nitrógeno al ion metálico y adicionalmente la estructura auto-complementaria se expande supramolecularmente de acuerdo al sinton clásico de dímeros de ácido carboxílico, [4] él cuál forma anillos $R_2^2(8)$, ver Figura 5.1.

En lo referente al control molecular y supramolecular de compuestos de Cu(II) que se ha venido destacando en ésta tesis, éste trabajo plantea la síntesis de estructuras supramo-

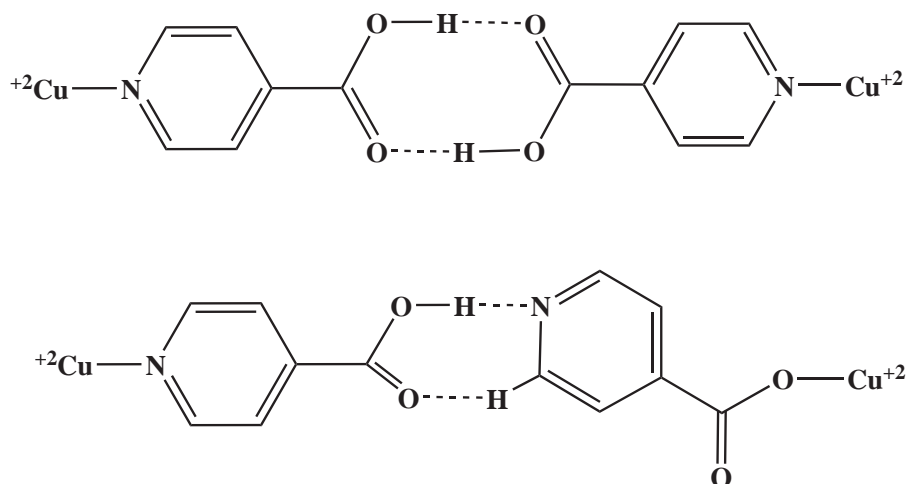


Figura 5.1: Sintones supramoleculares $R_2^2(8)$ y $R_2^2(7)$ con AI

leculares generadas a partir de compuestos metal-orgánicos mediante el ensamble dirigido de iones $\text{Cu}(\text{II})$ con terpi y fenil-terpi, a fin de establecer un control geométrico usualmente no predecible para éste metal en especial; empleando además nicotinato e isonicotinato como ligantes conectores entre los complejos de $\text{Cu}(\text{II})$ con el propósito de generar nuevas arquitecturas supramoleculares.

5.2. Sección Experimental

5.2.1. Procedimiento Experimental

Todos los compuestos se prepararon mezclando en solución 0.10 mmol de la terpi (23.3 mg) o la fenil-terpi [6] (30.9 mg) disuelta en etanol (10 ml) con 0.10 mmol de la correspondiente sal de cobre(II), el $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (37.0 mg) o el $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (23.3 mg) o el $\text{Cu}(\text{BF}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (25.5 mg) disuelto en 5 ml de agua destilada. Finalmente se adicionó en agitación constante AN o AI (12.3 mg, 0.10 mmol) correspondiente disuelto en un mínimo volumen de agua caliente (5 ml). La mezcla de reacción se agitó por treinta minutos a temperatura aproximada a 40°C . Luego de enfriada la disolución se cubrió con papel *parafilm*, perforado algunas veces con una aguja, y se dejó evaporar lentamente a temperatura ambiente. Después de algún tiempo (una o dos semanas) se obtuvieron mono-cristales azules

estables y de dimensiones adecuadas para su determinación estructural por difracción de rayos-X en mono-cristal.

Síntesis de $[\text{Cu}_2(\text{terpi})_2(\text{AN}^-)(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_3$ (**14**).

Triperclorato de diacuo- $(\mu_2\text{-nicotinato-}O,N\text{-bis}(2,2':6',2''\text{-terpiridina-}N,N',N''))$ -dicobre(II).

Preparado a partir de terpi, $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y AN de acuerdo al procedimiento general descrito anteriormente, después de una semana. *Rendimiento*: 41.0 mg, 78 %. *Análisis Elemental. Encontrado*: C, 40.97; H, 3.05; N, 9.12 %. *Calc. para $\text{C}_{36}\text{H}_{30}\text{Cl}_3\text{Cu}_2\text{N}_7\text{O}_{16}$* : C, 41.18; H, 2.88; N, 9.34 %. *Espectro de IR*: 3468 (H-O agua), 3088m (C-H anillo aromático), 2016d, 1625m ($\text{Cu}^{2+}\text{-OH}_2$), 1602m y 1578m (C=C anillo aromático), 1501d, 1478m (terpi), 1379m (Ar-CO_2^-), 1331m (terpi), 1253m (AN^-), 1166m y 1096a (terpi), 1021h (ClO_4^-), 780m, 654m, 623m cm^{-1} .

Síntesis de $[\text{Cu}_2(\text{terpi})_2(\text{AN}^-)(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_3$ (**15**).

Trinitrato de diacuo- $(\mu_2\text{-nicotinato-}O,N\text{-bis}(2,2':6',2''\text{-terpiridina-}N,N',N''))$ -dicobre(II).

Se forma al mezclar terpi, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y AN luego de dos semanas. *Rendimiento*: 35.2 mg, 75 %. *Análisis Elemental. Encontrado*: C, 46.28; H, 3.36; N, 14.27 %. *Calc. para $\text{C}_{36}\text{H}_{30}\text{Cl}_3\text{Cu}_2\text{N}_7\text{O}_{16}$* : C, 46.31; H, 3.42; N, 14.53 %. *Espectro de IR*: 3360a (H-O agua), 3076m (C-H anillo aromático), 1622f ($\text{Cu}^{2+}\text{-OH}_2$), 1611f y 1578f (C=C anillo aromático), 1379m (Ar-CO_2^-), 1313f (NO_3^-), 1294f (AN^-), 1042m y 1071m (terpi), 1007f (NO_3^-), 932d, 855m, 776m, 726d, 653m cm^{-1} .

Síntesis de $[\text{Cu}_2(\text{terpi})_2(\text{AI}^-)(\text{ClO}_4)(\text{H}_2\text{O})](\text{ClO}_4)_2$ (**16**).

Diperclorato de acuo-perclorato- $(\mu_2\text{-isonicotinato-}O,N\text{-bis}(2,2':6',2''\text{-terpiridina-}N,N',N''))$ -dicobre(II).

Obtenido a partir de terpi, $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y AI tras dos semanas de evaporación. *Rendimiento*: 38.9 mg, 74 %. *Análisis Elemental. Encontrado*: C, 41.02; H, 3.14; N, 9.16 %. *Calc. para $\text{C}_{36}\text{H}_{30}\text{Cl}_3\text{Cu}_2\text{N}_7\text{O}_{16}$* : C, 41.18; H, 3.22; N, 9.13 %. *Espectro de IR*: 3456 (H-O agua), 3084m (C-H anillo aromático), 1990d, 1641m ($\text{Cu}^{2+}\text{-OH}_2$), 1601m y 1583m (C=C anillo aromático), 1516d, 1474m (terpi), 1376m (Ar-CO_2^-), 1335m (terpi), 1251m (AI^-), 1163m y 1098a (terpi), 1024h (ClO_4^-), 773m, 619m cm^{-1} .

Síntesis de $[\text{Cu}_2(\text{terpi})_2(\text{AI}^-)(\text{BF}_4)(\text{H}_2\text{O})](\text{BF}_4)_2$ (17).

Ditetrafluoroborato de acuo-tetrafluoroborato- $(\mu_2\text{-isonicotinato-}O,N\text{-bis}(2,2':6',2''\text{-terpiridina-}N,N',N''))$ -dicobre(II).

Se generó a partir de terpi, $\text{Cu}(\text{BF}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ y AI después de dos semanas. *Rendimiento*: 38.8 mg, 78 %. *Análisis Elemental. Encontrado*: C, 43.64; H, 2.77; N, 9.41 %. *Calc. para $\text{C}_{36}\text{H}_{28}\text{B}_3\text{Cu}_2\text{F}_{12}\text{N}_7\text{O}_3$* : C, 43.59; H, 2.84; N, 9.53 %. *Espectro de IR*: 3643m, 3412a (H-O agua), 3086m (C-H anillo aromático), 1990d, 1599f y 1579m (C=C anillo aromático), 1476m, 1453f y 1317m (terpi), 1247f (AI^-), 1193m, 1164f y 1060a (terpi), 978h (BF_4^-), 771f, 647m, 520m (BF_4^-), 405m cm^{-1} .

Síntesis de $[\text{Cu}_2(\text{fenil-terpi})_2(\text{AI}^-)(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_3$ (18).

Triperclorato de diacuo- $(\mu_2\text{-isonicotinato-}O,N\text{-bis}(4'\text{-fenil-}2,2':6',2''\text{-terpiridina-}N,N',N''))$ -dicobre(II).

Se obtuvo al integrar fenil-terpi, $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y AI luego de dos semanas. *Rendimiento*: 48.6 mg, 81 %. *Análisis Elemental. Encontrado*: C, 47.86; H, 3.23; N, 8.11 %. *Calc. para $\text{C}_{48}\text{H}_{38}\text{Cl}_3\text{Cu}_2\text{N}_7\text{O}_{16}$* : C, 47.95; H, 3.19; N, 8.15 %. *Espectro de IR*: 3368a (H-O agua), 3084f (C-H anillo aromático), 1753d, 1639f ($\text{Cu}^{2+}\text{-OH}_2$), 1603f y 1581m (C=C anillo aromático), 1473f, 1451f y 1381f (fenil-terpi), 1253h (AI^-), 1196m y 1097m (fenil-terpi), 1022m (ClO_4^-), 931h, 856m, 831m, 786m, 759m, 695m, 650m, 674m cm^{-1} .

Síntesis de $[\text{Cu}_2(\text{fenil-terpi})_2(\text{AI}^-)(\text{H}_2\text{O})_2](\text{BF}_4)_3$ (19).

Tritetrafluoroborato de diacuo- $(\mu_2\text{-isonicotinato-}O,N\text{-bis}(4'\text{-fenil-}2,2':6',2''\text{-terpiridina-}N,N',N''))$ -dicobre(II).

Preparado a partir de fenil-terpi, $\text{Cu}(\text{BF}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ y AI luego de dos semanas de evaporación. *Rendimiento*: 50.1 mg, 86 %. *Análisis Elemental. Encontrado*: C, 49.45; H, 3.34; N, 8.37 %. *Calc. para $\text{C}_{48}\text{H}_{38}\text{B}_3\text{Cu}_2\text{F}_{12}\text{N}_7\text{O}_4$* : C, 49.51; H, 3.29; N, 8.42 %. *Espectro de IR*: 3643m, 3411a (H-O agua), 3087m (C-H anillo aromático), 1990d, 1600f y 1579f (C=C anillo aromático), 1499m, 1476f, 1456f y 1317m (fenil-terpi), 1248f (AI^-), 1164f, 1060a (fenil-terpi), 993m (BF_4^-), 770f, 645m, 520m (BF_4^-), 435m cm^{-1} .

Síntesis de [Cu(fenil-terpi)(AN⁻)](ClO₄) (**20**).

Perclorato de *catena*-(μ₂-nicotinato-*O,N*)(4'-fenil-2,2':6',2''-terpiridina-*N,N',N''*)-cobre(II).

Formado por la mezcla de fenil-terpi, Cu(ClO₄)₂·6H₂O y AN tras una semana de evaporación. *Rendimiento*: 45.7 mg, 77%. *Análisis Elemental. Encontrado*: C, 54.52; H, 3.17; N, 9.46%. *Calc. para C₂₇H₁₉ClCuN₄O₆*: C, 54.55; H, 3.22; N, 9.42%. *Espectro de IR*: 3483 (H-O agua), 3467d, 3087m (C-H anillo aromático), 1969d, 1638m (Cu²⁺-OH₂), 1579f (C=C anillo aromático), 1477m (terpi), 1378m (Ar-CO₂⁻), 1328m (terpi), 1285m (AN⁻), 1164m y 1091f (terpi), 1019h (ClO₄⁻), 853m, 779m, 650m, 619m cm⁻¹.

5.2.2. Análisis Cristalográfico

Las estructuras cristalinas de los compuestos **14-20** se determinaron de acuerdo al análisis cristalográfico descrito en la sección homologa al capítulo 2. Los datos cristalográficos se presentan en el Apéndice.

5.3. Resultados

5.3.1. Descripción molecular de los compuestos **14-20**

A continuación se presenta la descripción de cada una de las estructuras cristalinas obtenidas por difracción de rayos-X en mono-cristal de los compuestos **14-20**. Poniendo especial énfasis en la primera esfera de coordinación alrededor del Cu(II), tratando de racionalizar la estereoquímica.

Todas las estructuras generan un dímero dinuclear formado por dos centros nucleares catiónicos enlazados con el ligante AN⁻ o AI⁻ en forma exo-bidentada a través del grupo carboxilo y el nitrógeno (excepto la estructura del compuesto **20**, la cuál forma un polímero de coordinación).

En el Cuadro 5.1 se presentan las distancias de enlace y sus ángulos en la primer esfera de coordinación, para todos los centros metálicos presentes en los compuestos.

Cuadro 5.1: Distancias de enlace (en Å) y ángulos (en °) de los compuestos **14-20**

14							
Cu1-O1	1.927(4)	Cu2-N7	1.984(5)	O1-Cu1-O3	94.70(2)	O4-Cu2-N4	92.60(2)
Cu1-N1	2.021(5)	Cu2-N4	2.027(5)	O3-Cu1-N1	93.20(2)	O4-Cu2-N5	87.90(2)
Cu1-N2	1.941(6)	Cu2-N5	1.932(5)	O3-Cu1-N2	93.60(2)	O4-Cu2-N6	91.79(19)
Cu1-N3	2.031(6)	Cu2-N6	2.033(5)	O3-Cu1-N3	92.40(2)	O4-Cu2-N7	95.60(2)
Cu1-O3	2.282(5)	Cu2-O4	2.419(6)	O1-Cu1-N2	171.67(19)	N4-Cu2-N6	160.20(2)
				N1-Cu1-N3	159.30(2)	N5-Cu2-N7	176.40(2)
15							
Cu1-O1	1.933(3)	Cu2-N7	1.978(3)	O1-Cu1-O3	93.14(14)	O4-Cu2-N4	87.14(14)
Cu1-N1	2.025(4)	Cu2-N4	2.032(4)	O3-Cu1-N1	95.86(13)	O4-Cu2-N5	87.31(14)
Cu1-N2	1.941(4)	Cu2-N5	1.930(3)	O3-Cu1-N2	100.15(14)	O4-Cu2-N6	94.12(14)
Cu1-N3	2.039(4)	Cu2-N6	2.027(4)	O3-Cu1-N3	92.61(13)	O4-Cu2-N7	94.29(14)
Cu1-O3	2.203(3)	Cu2-O4	2.454(4)	O1-Cu1-N2	166.69(14)	N4-Cu2-N6	160.79(15)
				N1-Cu1-N3	158.70(15)	N5-Cu2-N7	178.23(17)
16							
Cu1-O1	1.919(3)	Cu2-N7	1.975(4)	O1-Cu1-O4	91.80(14)	O3-Cu2-N4	90.41(16)
Cu1-N1	2.004(5)	Cu2-N4	2.039(5)	O4-Cu1-N1	93.14(16)	O3-Cu2-N5	95.47(15)
Cu1-N2	1.927(3)	Cu2-N5	1.927(4)	O4-Cu1-N2	90.63(14)	O3-Cu2-N6	94.43(16)
Cu1-N3	2.010(4)	Cu2-N6	2.042(4)	O3-Cu1-N3	89.95(15)	O3-Cu2-N7	95.06(15)
Cu1-O4	2.463(4)	Cu2-O3	2.350(4)	O1-Cu1-N2	177.42(15)	N4-Cu2-N6	160.25(15)
				N1-Cu1-N3	160.95(15)	N5-Cu2-N7	169.45(18)
17							
Cu1-O1	1.936(3)	Cu2-N7	1.982(3)	F1-Cu1-O1	94.86(10)	O3-Cu2-N4	84.22(11)
Cu1-N1	2.032(3)	Cu2-N4	2.025(3)	F1-Cu1-N1	92.91(11)	O3-Cu2-N5	94.82(12)
Cu1-N2	1.936(3)	Cu2-N5	1.929(3)	F1-Cu1-N2	101.33(11)	O3-Cu2-N6	97.67(12)
Cu1-N3	2.002(3)	Cu2-N6	2.032(3)	F1-Cu1-N3	93.39(11)	O3-Cu2-N7	97.73(12)
Cu1-F1	2.255(3)	Cu2-O3	2.329(3)	O1-Cu1-N2	163.79(13)	N4-Cu2-N6	160.65(13)
				N1-Cu1-N3	160.32(13)	N5-Cu2-N7	167.44(13)
18							
Cu1-O1	1.918(5)	Cu2-N7	1.983(6)	O3-Cu1-O1	93.80(2)	O4-Cu2-N4	92.20(2)
Cu1-N1	2.011(6)	Cu2-N4	2.037(6)	O3-Cu1-N1	88.10(2)	O4-Cu2-N5	94.10(2)
Cu1-N2	1.925(6)	Cu2-N5	1.926(6)	O3-Cu1-N2	99.40(2)	O4-Cu2-N6	90.60(2)
Cu1-N3	2.030(7)	Cu2-N6	2.016(6)	O3-Cu1-N3	96.10(2)	O4-Cu2-N7	100.00(2)
Cu1-O3	2.333(6)	Cu2-O4	2.358(6)	O1-Cu1-N2	166.60(2)	N4-Cu2-N6	159.70(2)
				N1-Cu1-N3	159.40(3)	N5-Cu2-N7	165.80(3)
19							
Cu1-O1	1.918(3)	Cu2-N7	1.983(3)	O3-Cu1-O1	94.51(13)	O4-Cu2-N4	93.37(15)
Cu1-N1	2.027(3)	Cu2-N4	2.030(3)	O3-Cu1-N1	88.56(16)	O4-Cu2-N5	94.49(13)
Cu1-N2	1.924(3)	Cu2-N5	1.926(3)	O3-Cu1-N2	98.65(13)	O4-Cu2-N6	90.02(15)
Cu1-N3	2.024(4)	Cu2-N6	2.023(4)	O3-Cu1-N3	95.71(16)	O4-Cu2-N7	99.57(16)
Cu1-O3	2.323(4)	Cu2-O4	2.358(4)	O1-Cu1-N2	166.62(12)	N4-Cu2-N6	159.88(14)
				N1-Cu1-N3	159.95(16)	N5-Cu2-N7	165.94(15)
20							
Cu1-O1	1.955(4)	Cu1-N3	2.025(5)	N4-Cu1-O1	102.14(17)	N4-Cu1-N3	92.29(19)
Cu1-N1	2.006(5)	Cu1-N4	2.233(5)	N4-Cu1-N1	94.57(19)	O1-Cu1-N2	156.00(19)
Cu1-N2	1.930(5)			N4-Cu1-N2	101.68(19)	N1-Cu1-N3	159.20(2)

La esfera de coordinación en todos los compuestos es pentacoordinada, con una geometría de PBC ligeramente distorsionada por una elongación de tipo (4 + 1). El plano basal del centro Cu(1) lo ocupan los nitrógenos del ligante terpi (compuestos **14**, **15**, **16** y **17**) o fenil-terpi (compuestos **18**, **19** y **20**) y un oxígeno del grupo carboxilo del ligante AN⁻ (compuestos **14**, **15** y **20**) o AI⁻ (compuestos **16**, **17**, **18** y **19**), que a través de su átomo de nitrógeno y los nitrógenos de otro ligante terpi o fenil-terpi forman el plano basal del centro Cu(2) (excepto el compuesto **20**, el cuál es mono-nuclear). La posición apical elongada de ambos centros la ocupa un ligante acuo (en los compuestos **14**, **15**, **18** y **19**). En el compuesto **16**, la posición apical del centro Cu(1) la ocupa el ión perclorato y del centro Cu(2) un ligante acuo. En el del centro Cu(1) la ocupa el ión tetrafluoroborato y del centro Cu(2) un ligante acuo (compuesto **17**). En el compuesto **20** la posición apical la ocupa el nitrógeno del ligante AN⁻.

Los parámetros geométricos de todos los compuestos, mostrados en el Cuadro 5.2, confirman que poseen una geometría de PBC regular.

Cuadro 5.2: Parámetros geométricos estructurales de los compuestos **14-20**

Estructura	Centro	τ^a	Ángulo diedral ^b	Distancia ^c	Geometría	Simetría
14	Cu1	20.6	90	0.1215	PBC	C_{4v}
	Cu2	27.0	86	0.0797	PBC	C_{4v}
15	Cu1	13.3	87	0.1773	PBC	C_{4v}
	Cu2	29.1	86	0.0345	PBC	C_{4v}
16	Cu1	27.4	89	0.6940	PBC	C_{4v}
	Cu2	15.3	89	0.1330	PBC	C_{4v}
17	Cu1	05.8	87	0.1838	PBC	C_{4v}
	Cu2	11.3	87	0.1277	PBC	C_{4v}
18	Cu1	12.0	86	0.1417	PBC	C_{4v}
	Cu2	10.2	87	0.1554	PBC	C_{4v}
19	Cu1	11.1	86	0.1440	PBC	C_{4v}
	Cu2	10.1	87	0.1586	PBC	C_{4v}
20	Cu1	05.3	89	0.2643	PBC	C_{4v}

^a τ (%) El valor ideal para una PBC (simetría C_{4v}) es 0 y para una BPT (simetría D_{3h}) es 100.

^bÁngulo diedral entre el plano ecuatorial alrededor del Cu(II) y la el ápice de la piramide (°).

^cDistancia perpendicular entre el plano basal y el Cu(II) (Å).

Los valores de porcentaje de distorsión trigonal τ , ver la sección de resultados del Capítulo 1, de todos los centros Cu(II) son menores al 29%. Los ángulos diedrales en

ambos núcleos, entre el plano basal alrededor del centro Cu(II) y el ápice de la pirámide son cercanos al ideal (90°). La distancia perpendicular entre el plano basal y el centro metálico indica que el Cu(II) se encuentra ligeramente por encima del plano basal medio.

Ahora se presentan las reacciones involucradas y las geometrías moleculares en elipsoides térmicas al 50 % de probabilidad junto con su numeración de cada compuesto:

Compuesto 14. La reacción entre perclorato de cobre(II), terpi y AN en solución acuo-etanólica generó cristales cuya unidad asimétrica se encuentra formada por dos centros di-catiónicos $[\text{Cu}(\text{terpi})(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ enlazados por el ligante AN^- en forma exo-bidentada a través de un oxígeno del grupo carboxilo y el nitrógeno, y como contraiones, tres percloratos desordenados, ver Figura 5.2.

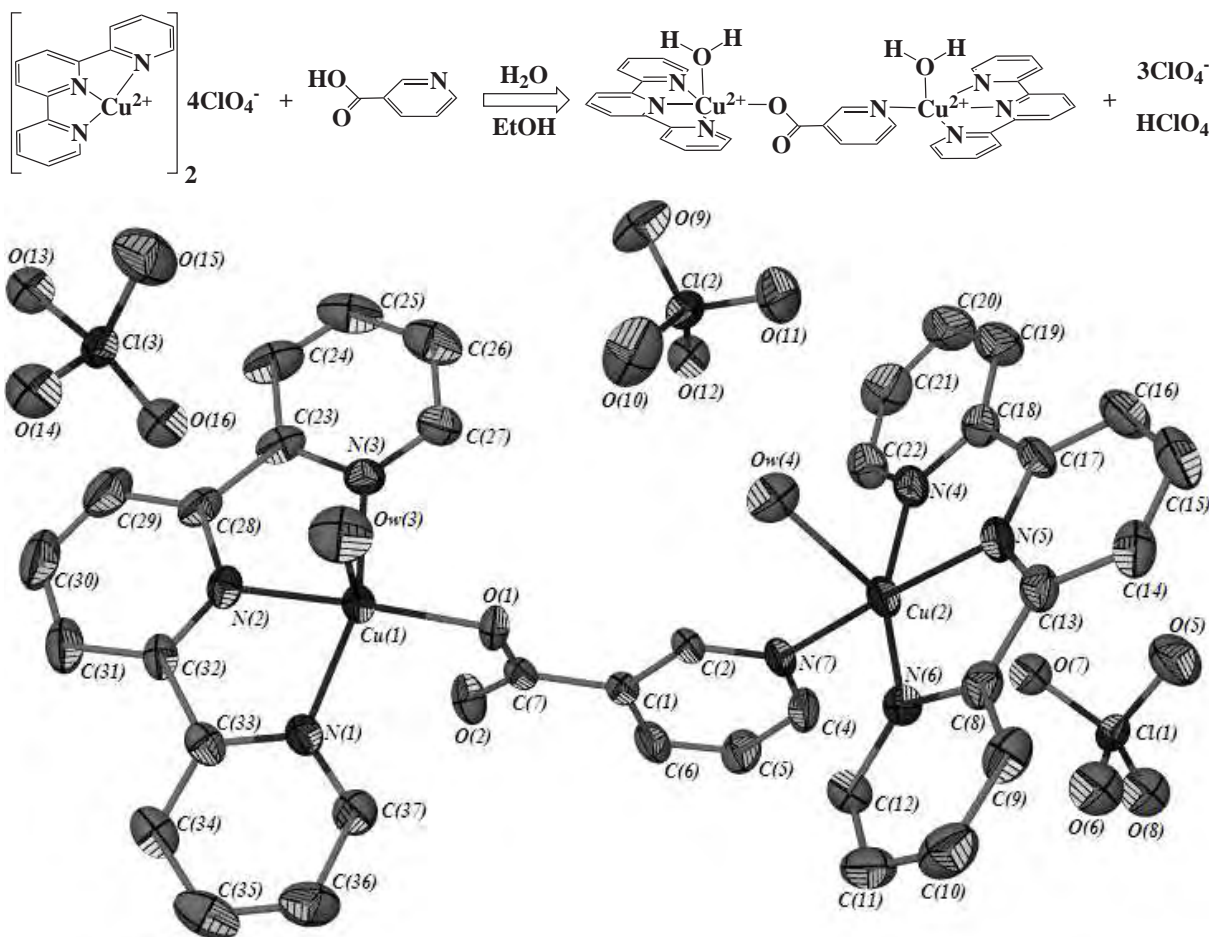


Figura 5.2: Geometría molecular del compuesto 14

Compuesto 15. Presenta una estructura dimérica dinuclear similar al compuesto **14**, con tres iones nitrato desordenados, ver Figura 5.3.

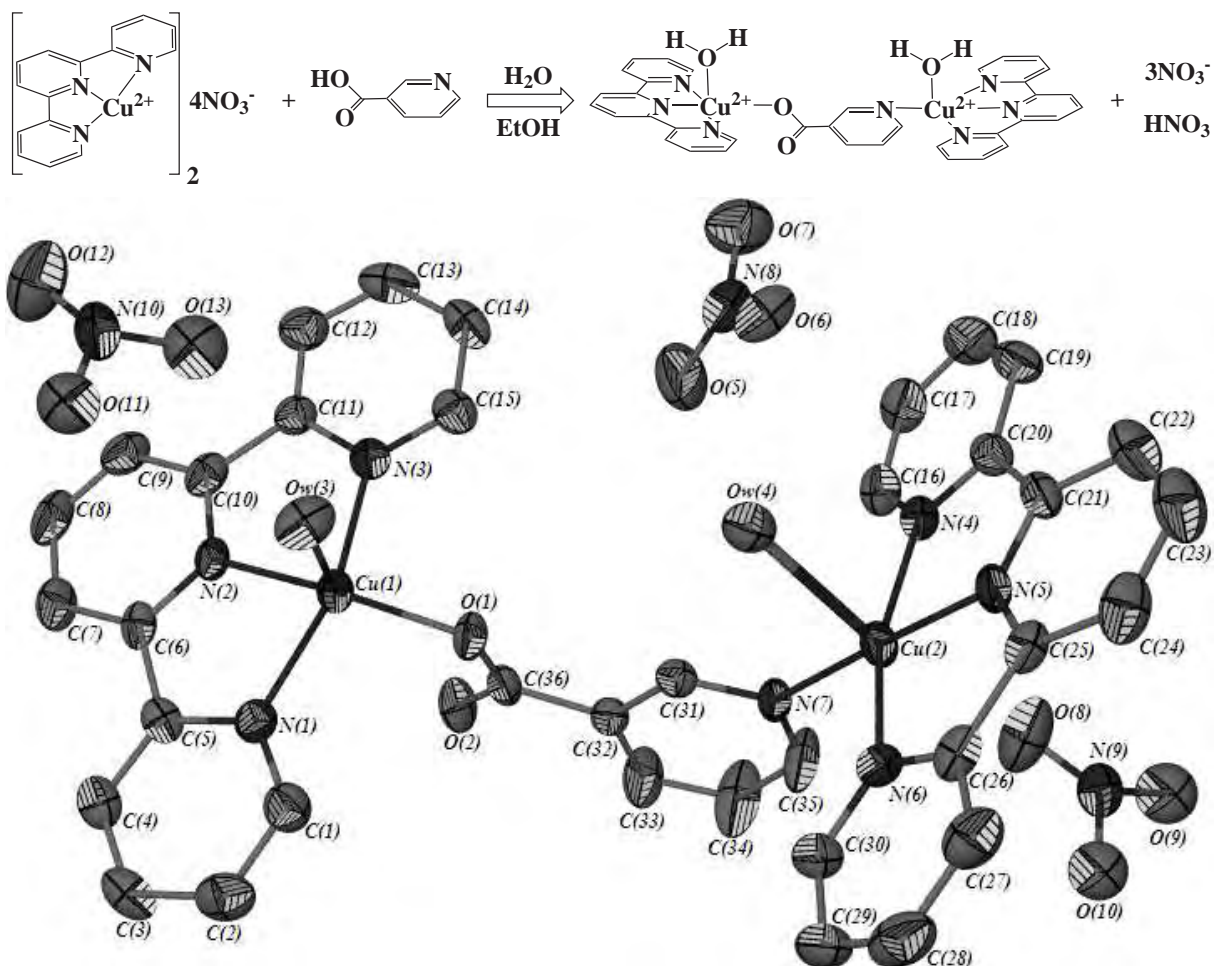
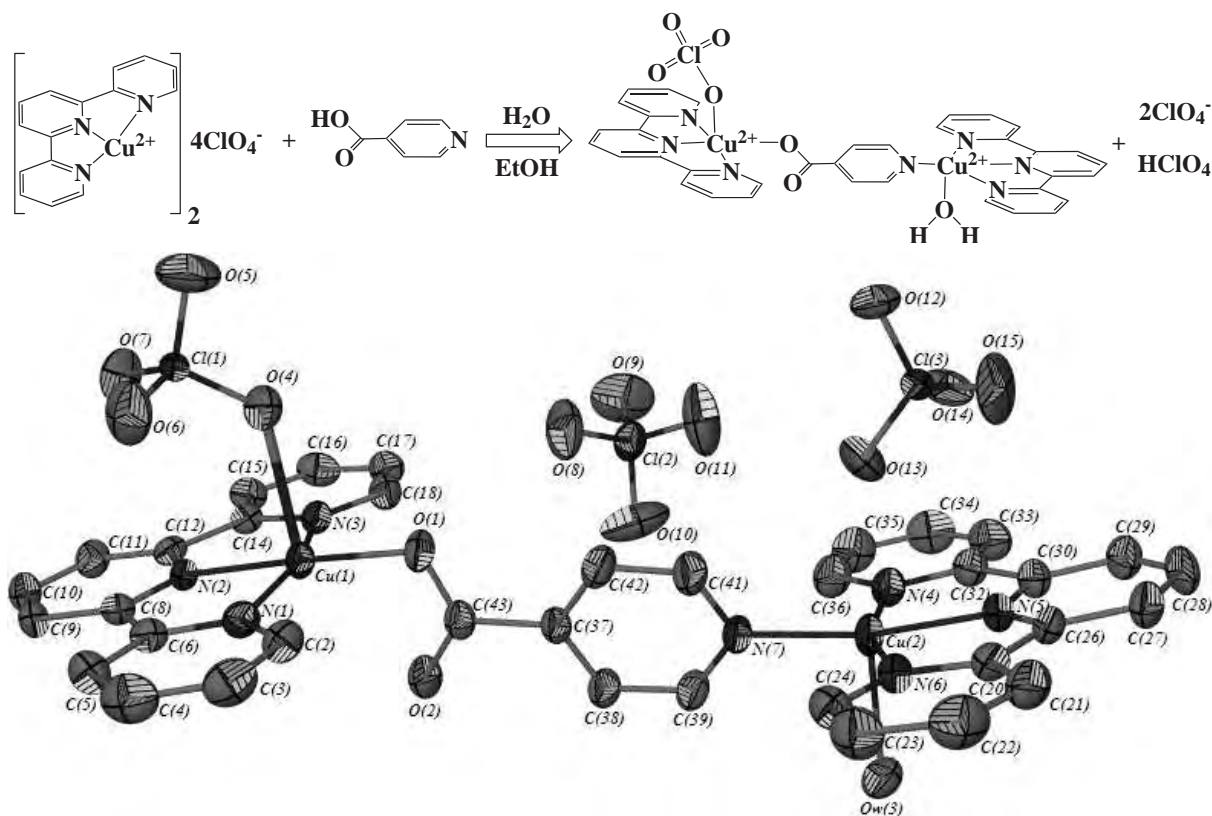


Figura 5.3: Geometría molecular del compuesto **15**

Compuesto 16. Su unidad asimétrica se encuentra formada por los centros catiónicos $[\text{Cu}(\text{terpi})(\text{ClO}_4)]^+$ y $[\text{Cu}(\text{terpi})(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ conectados en forma exo-bidentada por el ligante Al^- , a través de un oxígeno del grupo carboxilo y del nitrógeno. De manera similar a los compuestos **14** y **15** sólo que en forma anti-paralela (es decir, el perclorato en posición apical del centro Cu(1) en una dirección y el ligante acuo en la misma posición del centro Cu(2) en dirección opuesta), con dos iones perclorato desordenados como contraiones, ver Figura 5.4.

Figura 5.4: Geometría molecular del compuesto **16**

El plano basal de $[\text{Cu}(\text{terpi})(\text{ClO}_4)]^+$ lo forman los nitrógenos del ligante terpi y un oxígeno del ligante (AI⁻), y en el ápice un oxígeno del perclorato. En $[\text{Cu}(\text{terpi})(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ el plano basal lo integran los nitrógenos del ligante terpi y el nitrógeno del mismo ligante (AI⁻), y un ligante acuo en posición apical.

Compuesto 17. La reacción entre tetrafluoroborato de cobre(II), terpi y AI en solución acuo-etanolica generó cristales cuya unidad asimétrica la componen dos centros catiónicos $[\text{Cu}(\text{terpi})(\text{BF}_4)]^+$ y $[\text{Cu}(\text{terpi})(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ enlazados en forma similar al compuesto **16**, y dos iones de tetrafluoroborato, ver Figura 5.5.

El plano basal de $[\text{Cu}(\text{terpi})(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ está formado por los nitrógenos de terpi y un oxígeno de AI⁻, la posición apical elongada la ocupa un fluor del tetrafluoroborato. En la unidad $[\text{Cu}(\text{terpi})(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ el plano basal lo forman los nitrógenos de terpi y el nitrógeno del AI⁻, y el ligante acuo ocupa la posición apical elongada.

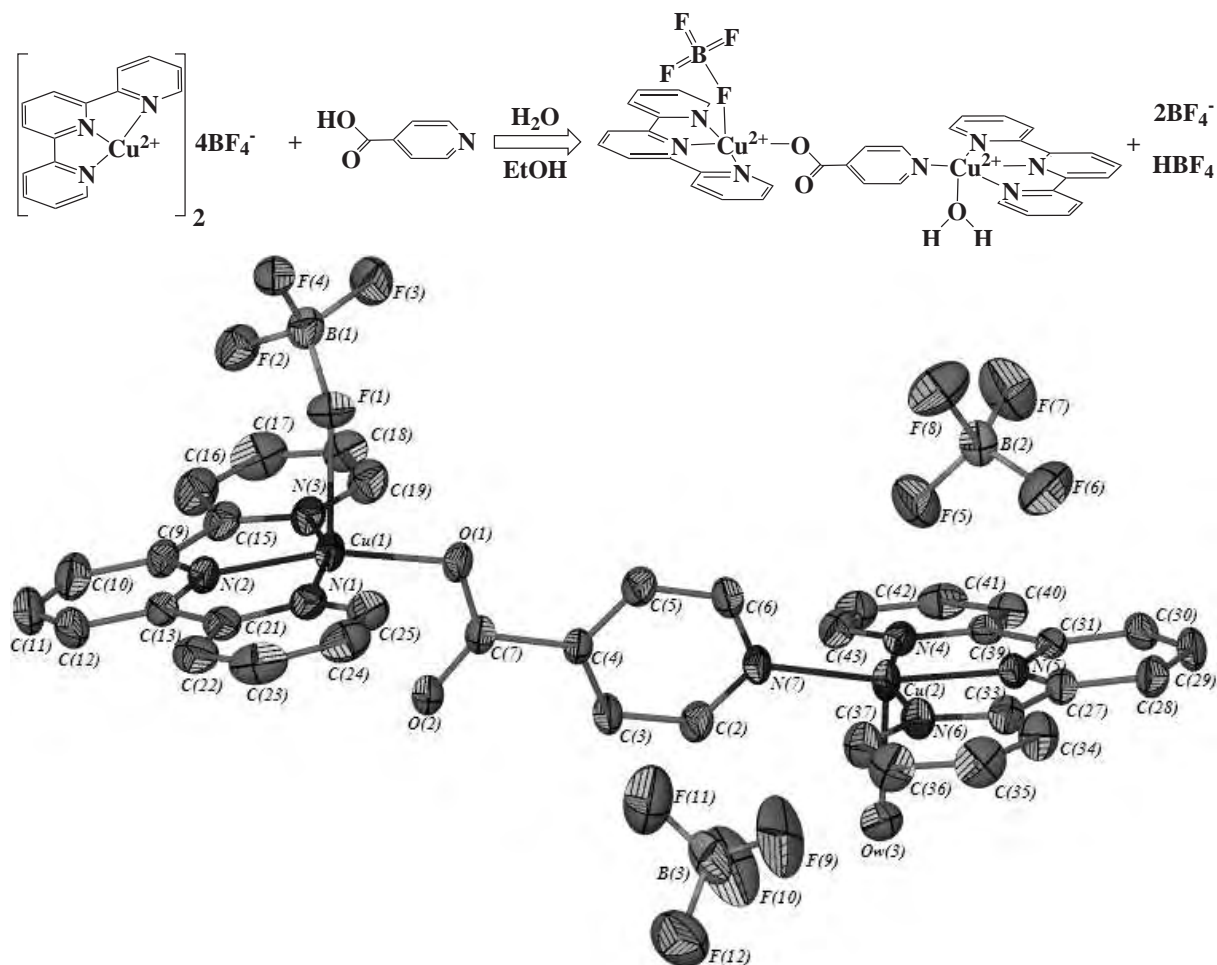
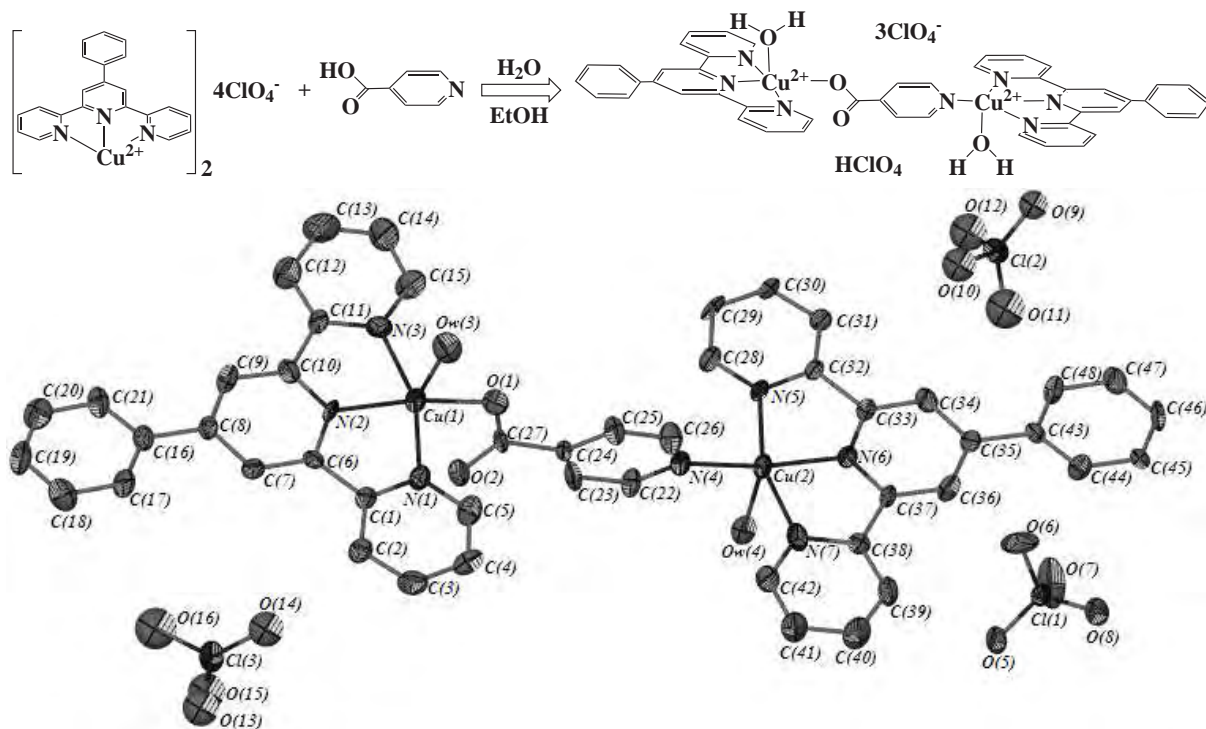
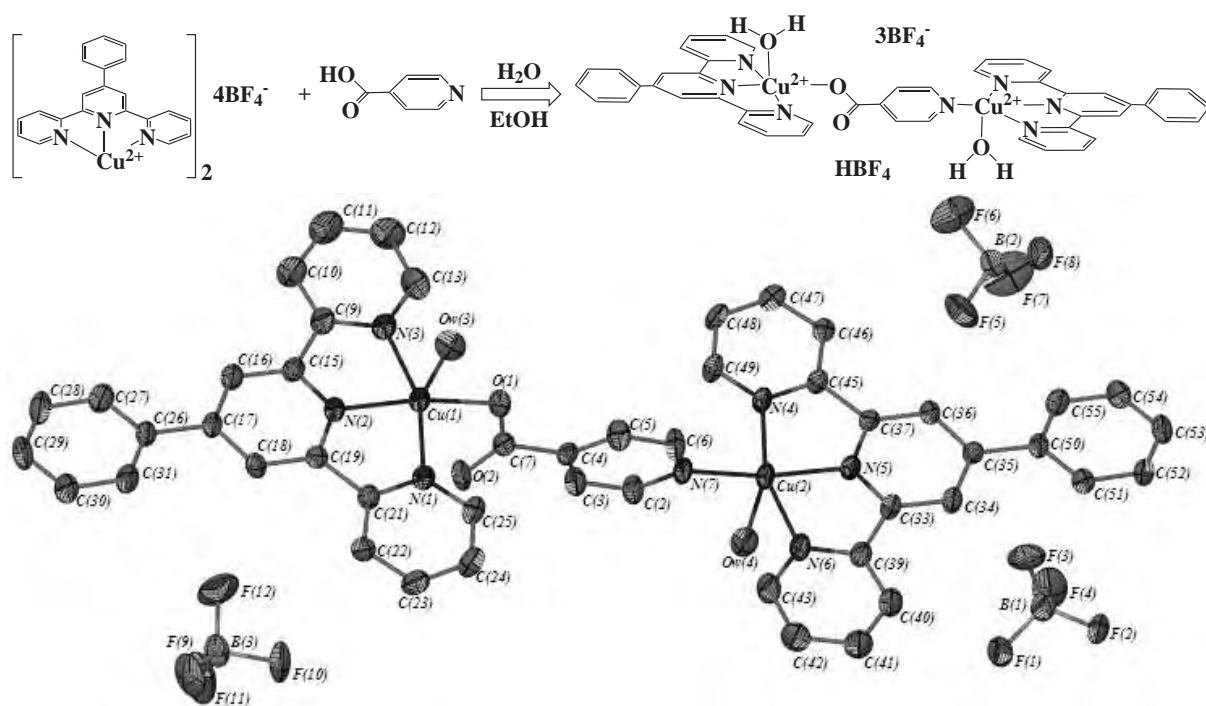


Figura 5.5: Geometría molecular del compuesto **17**

Compuesto 18. La reacción en solución etanol-acuosa de perclorato de cobre(II) con fenil-terpi y Al generó cristales cuya unidad asimétrica se encuentra formada por dos centros di-catiónicos [Cu(fenil-terpi)(H₂O)]²⁺ enlazados por el ligante Al⁻ de forma similar a los compuestos **16** y **17**, y tres iones perclorato desordenados, ver Figura 5.6.

Compuesto 19. La reacción entre tetrafluoroborato de cobre(II), fenil-terpi y Al en solución acuo-etanolica generó cristales cuya una unidad asimétrica es similar al compuesto **18**, sólo que con tres iones tetrafluoroborato distosionados en lugar de percloratos, ver Figura 5.7.

Figura 5.6: Geometría molecular del compuesto **18**Figura 5.7: Geometría molecular del compuesto **19**

Compuesto 20. Posee una estructura polimérica de coordinación. La unidad asimétrica la forma el monómero catiónico $[\text{Cu}(\text{Ph-terpi})]^{2+}$ y un ion perclorato desordenado, como contraión, ver Figura 5.8. Este monómero catiónico se enlaza con el AN^- en forma exobidentada, a través de un átomo de oxígeno del grupo carboxilato y el átomo de nitrógeno del grupo piridina.

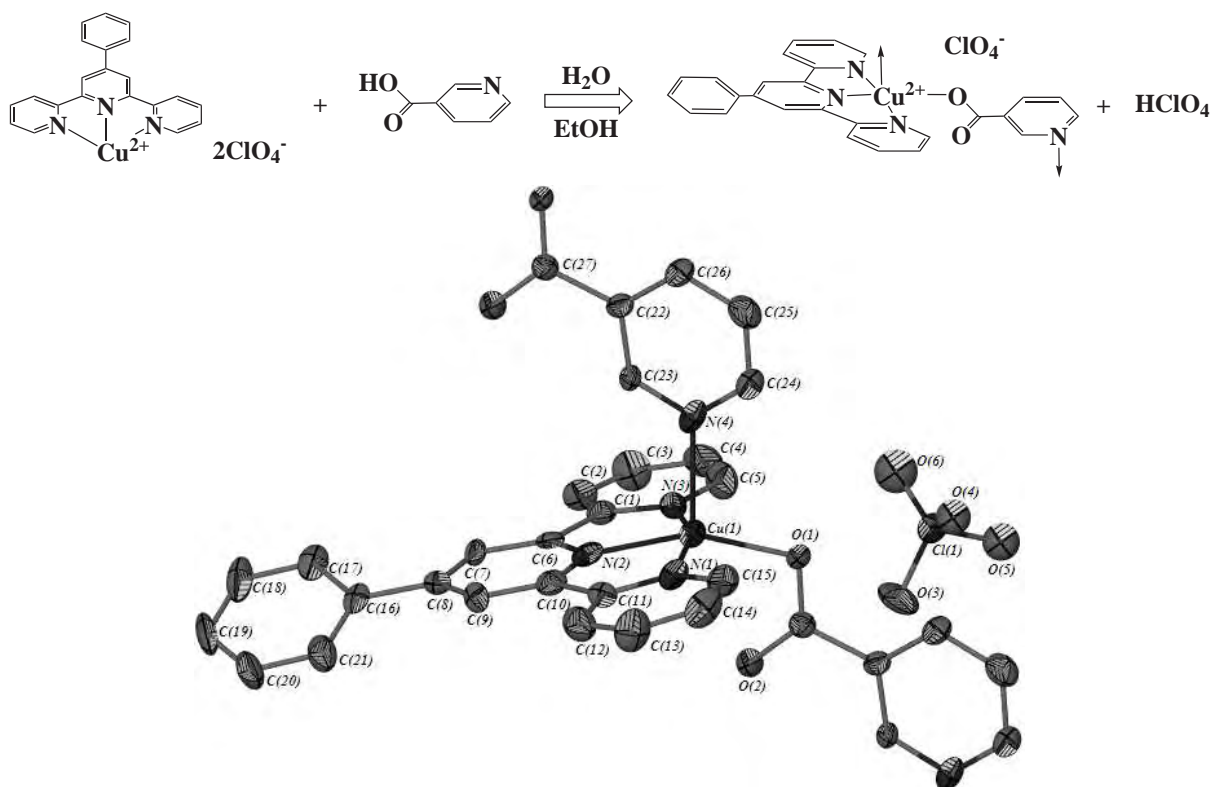


Figura 5.8: Geometría molecular del compuesto 20

5.3.2. Descripción supramolecular de los compuestos 14-20

A continuación se presenta una descripción detallada del arreglo supramolecular para cada uno de los compuestos descritos en la sección anterior. Los parámetros más relevantes de los puentes de hidrógeno formados en cada compuesto se presentan en el Cuadro 5.3. Las interacciones intermoleculares vía apilamiento $\pi \cdots \pi$, cuyas distancias correspondientes entre centroide-centroide y perpendicular al plano, así como los ángulos entre planos de los anillos y sus operaciones de simetría, se presentan en el Cuadro 5.4.

Compuesto 14. Su estructura dinuclear $[\text{Cu}_2(\text{terpi})_2(\text{AN})(\text{H}_2\text{O})_2]^{3+}$ se asocia intermolecularmente en forma auto-complementaria vía puentes de hidrógeno, a través del átomo de oxígeno donador de la molécula del agua coordinada y dos oxígenos aceptores de dos distintos iones perclorato no coordinados, como se aprecia claramente en la Figura 5.9. Dichas interacciones son $\text{Ow}(3)\text{-H}(3\text{B}) \cdots \text{O}(10)$ y $\text{Ow}(3)\text{-H}(4\text{B}) \cdots \text{O}(12)$ y sus parámetros más relevantes se presentan en el Cuadro 5.3. La interacción intermolecular generada se puede describir por notación gráfica (ver la sección: Estrategias empleadas en Ingeniería de cristales, en los Antecedentes) como un anillo $R_4^4(12)$.

Cuadro 5.3: Puentes de hidrógeno de los compuestos 14-19

Estructura	$D\text{-H} \cdots A$	$H \cdots A$ (Å)	$D \cdots A$ (Å)	$\angle D\text{-H} \cdots A$ (°)	Operación de Simetría
14	O3-H3A \cdots O11	2.36(7)	3.064(9)	172(10)	1-x,1-y,-z
	O3-H3B \cdots O10	2.08(7)	2.971(10)	168(7)	
	O4-H4A \cdots O8	1.95(9)	2.735(17)	154(7)	-1+x,y,z
15	O4-H4A \cdots O6	1.95(4)	2.850(6)	163(3)	-x,1-y,-z
	O4-H4B \cdots O6	1.91(2)	2.830(5)	167(5)	
	O3-H3A \cdots O7	1.93(4)	2.801(5)	154(3)	
16	O3-H3A \cdots O15B	2.0500	2.98(2)	178	2-x,1-y,-z
17	O3-H3A \cdots O2	1.89(4)	2.701(4)	160(4)	-x,2-y,-z
18	O4-H4A \cdots O2	1.93(6)	2.834(8)	150(5)	-x,1-y,1-z
19	O4-H4A \cdots O2	2.00(4)	2.819(5)	164(4)	1-x,1-y,1-z

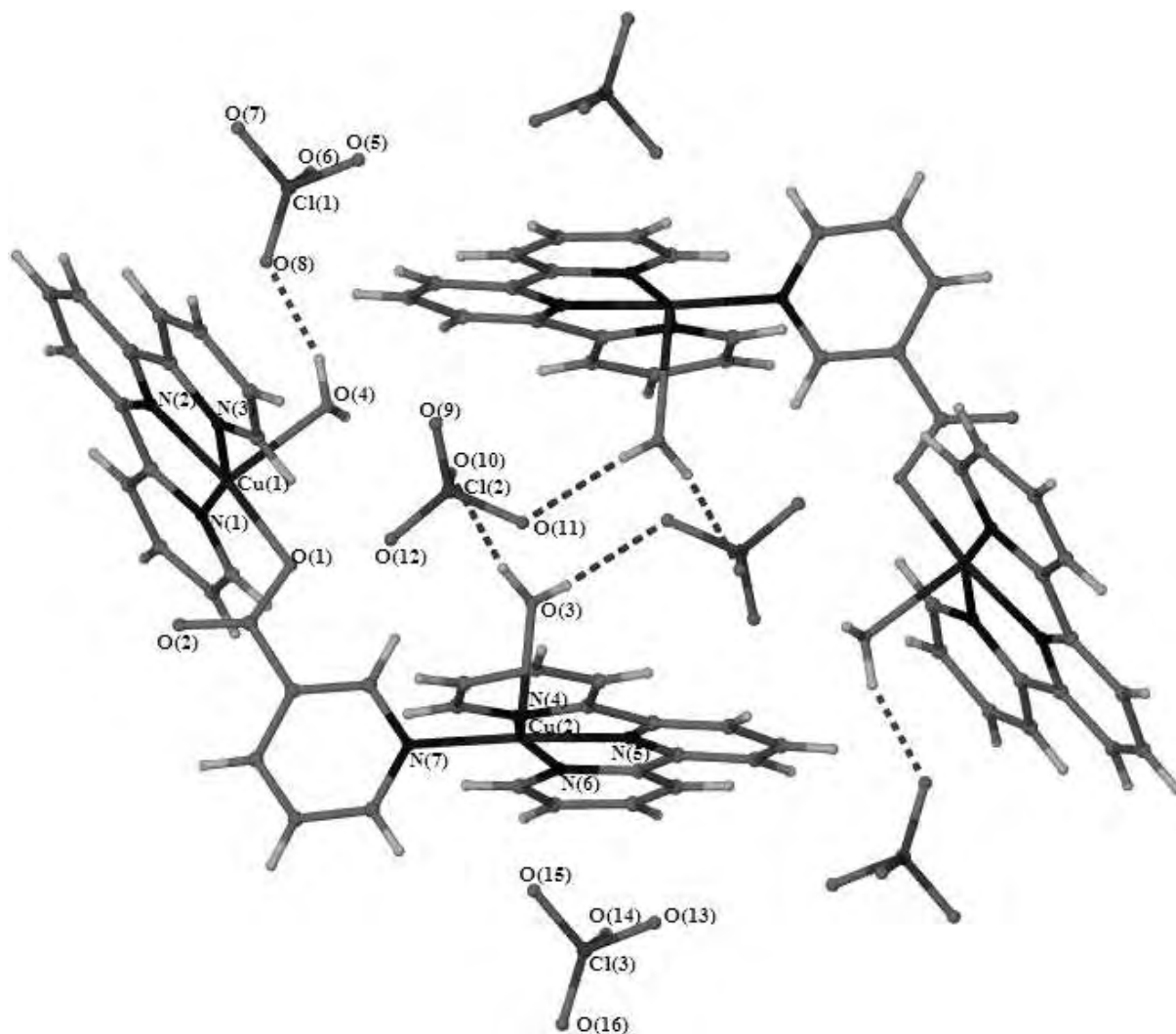


Figura 5.9: Arreglo supramolecular del compuesto **14** vía puentes de hidrógeno

El arreglo intermolecular auto-complementario presente en el compuesto **14** genera a su vez la formación de un acomodo supramolecular de tipo tunel o canal, el cuál puede apreciarse al proyectar tal arreglo a lo largo del eje cristalográfico *a*, Figura 5.10, donde los iones perclorato, que participan en el auto-ensamble vía puentes de hidrógeno, se encuentran encapsulados en el interior del tunel.

Adicionalmente, la estructura cristalina del compuesto **14** presenta interacciones intermoleculares de tipo apilamiento $\pi \cdots \pi$ cara a cara a través de los anillos de terpi, ver Figura 5.11 (los iones perclorato no se muestran para mayor claridad), cuyas distancias centroide-centroide y perpendicular entre los planos, así como el ángulo entre planos de lo

anillos, se muestran en el Cuadro 5.4.

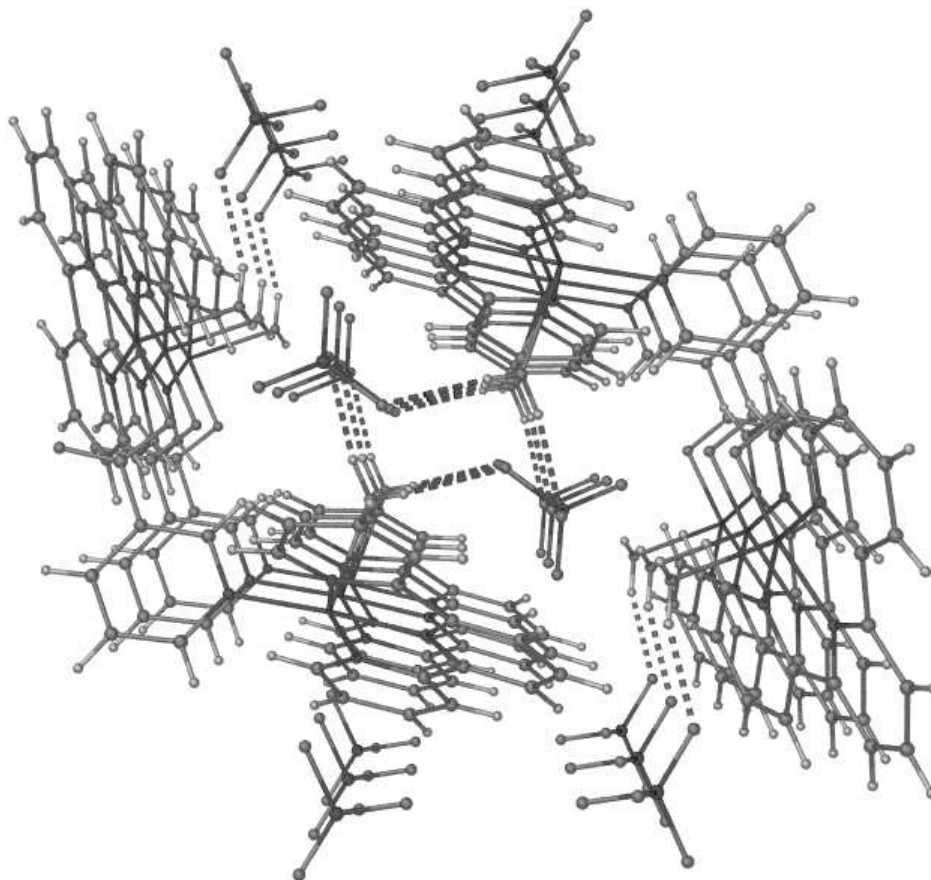


Figura 5.10: Proyección a lo largo del eje cristalográfico *a* del compuesto **14**

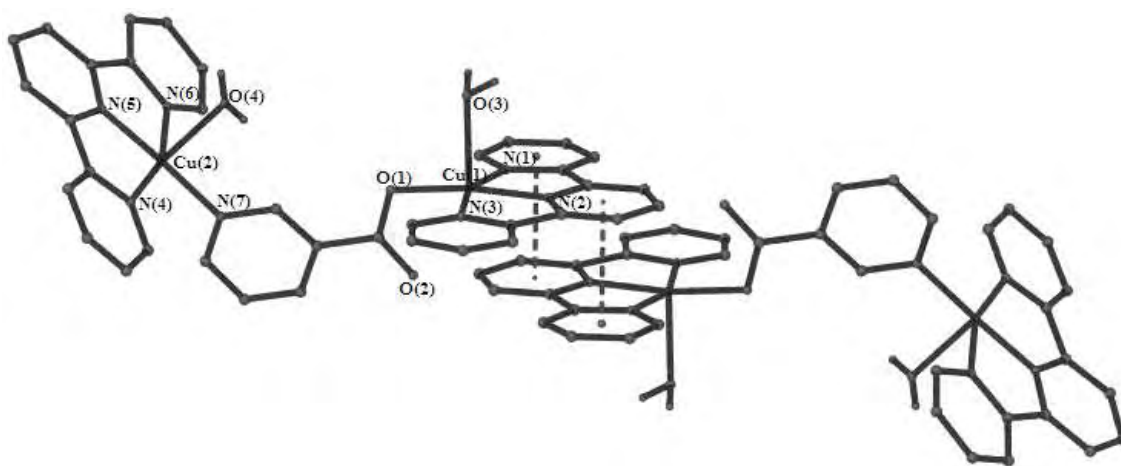


Figura 5.11: Arreglo supramolecular del compuesto **14** vía apilamiento $\pi \cdots \pi$

Cuadro 5.4: Apilamiento $\pi \cdots \pi$ de los compuestos **14-19**

Estructura Estructura	$Cg-Cg^a$ (Å)	α^b (°)	$Cg-perp.^c$ (Å)	Operación de Simetría
14	3.691(4)	2.01	3.380	-x,1-y,1-z
	3.692(4)	2.01	3.421	-x,1-y,1-z
15	3.711(3)	2.07	3.406	1-x,1-y,1-z
	3.711(3)	2.07	3.367	1-x,1-y,1-z
16	3.586(3)	1.16	3.433	2-x,2-y,1-z
	3.586(3)	1.16	3.453	2-x,2-y,1-z
17	3.580(2)	0.00	3.367	-x,2-y,-1-z
	3.681(2)	4.28	3.333	1+x,-1+y,1+z
	3.681(2)	4.28	3.424	-1+x,1+y,-1+z
18	3.544(5)	6.53	3.484	1-x,-y,-z
	3.544(5)	6.53	3.420	1-x,-y,-z
19	3.547(3)	6.27	3.491	2-x,1-y,-z
	3.547(3)	6.27	3.427	2-x,1-y,-z
	3.731(2)	8.41	3.491	1-x,2-y,2-z
	3.731(2)	8.41	3.266	1-x,2-y,2-z
20	3.716(4)	12.97	3.527	1/2+x,-y,z
	3.714(4)	12.97	3.203	1/2+x,-y,z

^aDistancia centroide-centroide (Å)^bÁngulo entre los planos de los anillos (°)^cDistancia perpendicular entre los planos (°)

Compuesto 15. Su unidad tri-catiónica dinuclear $[\text{Cu}_2(\text{terpi})_2(\text{AN})(\text{H}_2\text{O})_2]^{3+}$ se interconecta auto-complementariamente través de puentes de hidrógeno entre el átomo de oxígeno de la molécula de agua coordinada y dos oxígenos donadores de dos iones nitrato diferentes, $\text{Ow}(4)\text{-H}(4\text{A}) \cdots \text{O}(6)$ y $\text{Ow}(4)\text{-H}(4\text{B}) \cdots \text{O}(6)$, de manera similar al compuesto **14** con iones perclorato. El sintón creado entre la estructura dinuclear se muestra en la Figura 5.12, y se puede describir en términos gráficos como $R_4^2(8)$.

Al igual que en la estructura del compuesto **14**, la interacción entre las unidades dinucleares del compuesto **15** produce un arreglo supramolecular de tipo tunel o canal, el cuál se observa mejor cuando se proyecta sobre el eje cristalográfico a , Figura 5.13, donde los responsables de la interacción por puentes de hidrógeno entre las estructuras dinucleares, los iones nitrato, se encuentran en el interior del tunel.

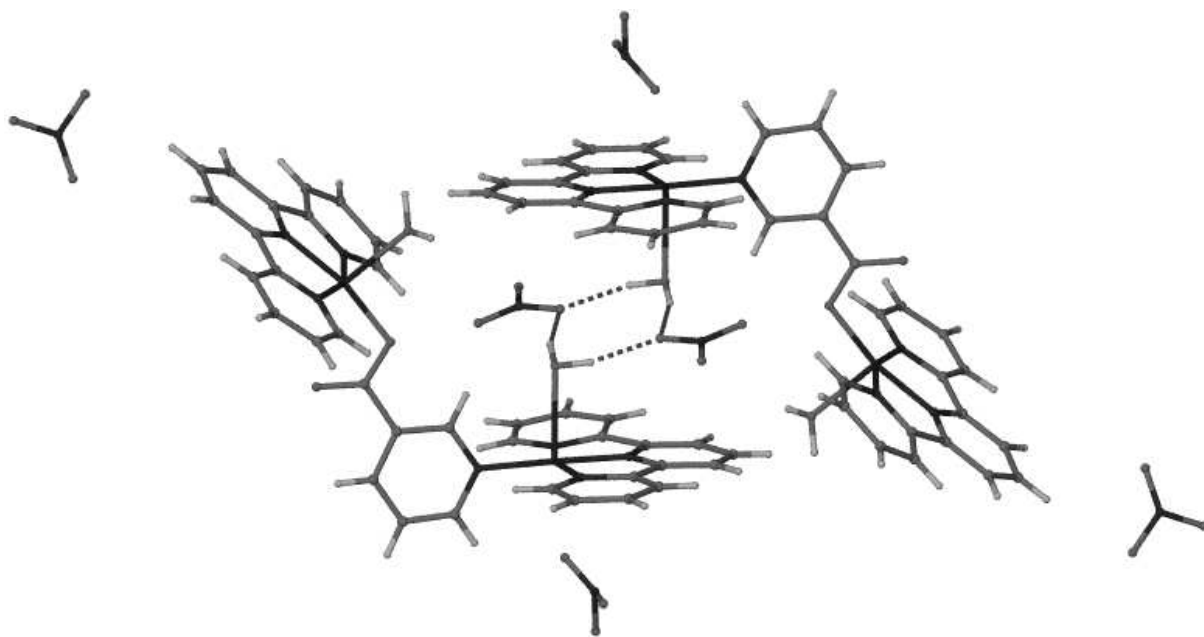


Figura 5.12: Arreglo supramolecular del compuesto **15** vía puentes de hidrógeno

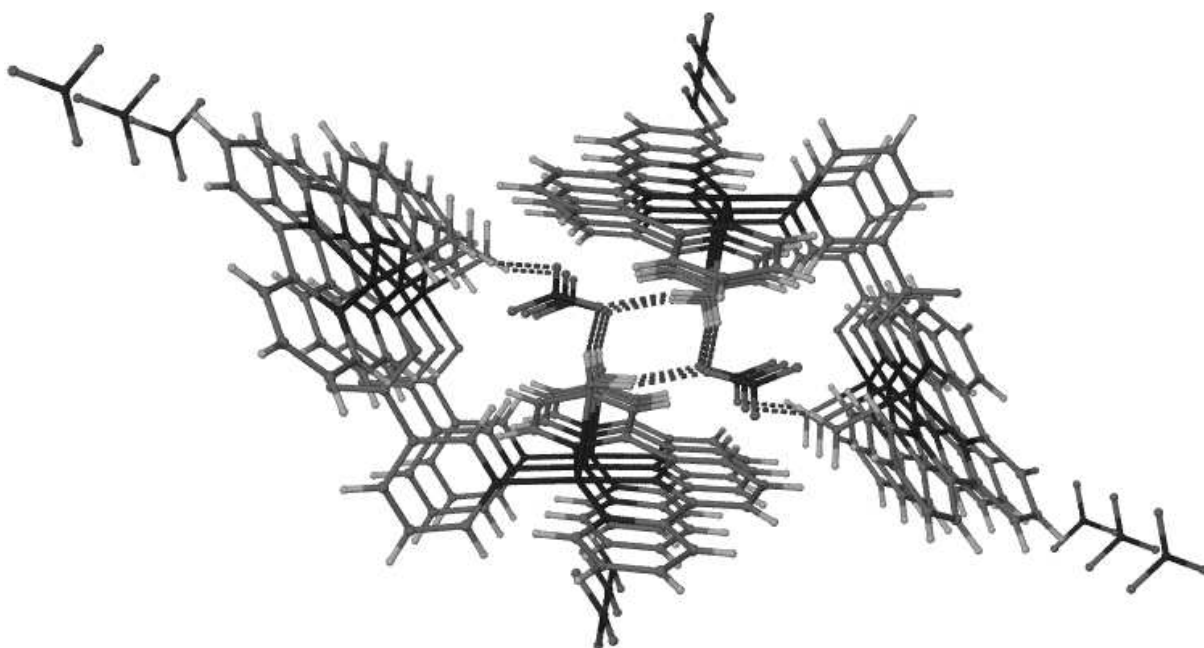


Figura 5.13: Proyección sobre el eje cristalográfico *a* del compuesto **15**

También se observan interacciones intermoleculares de tipo apilamiento $\pi \cdots \pi$ cara a cara entre los anillos del ligante terpi, ver Figura 5.14 (los iones perclorato se omiten para mayor claridad).

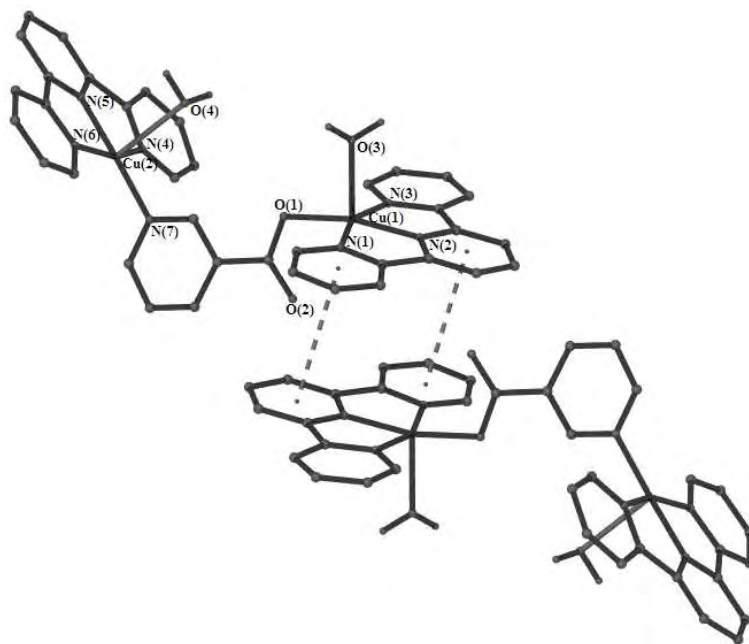


Figura 5.14: Arreglo supramolecular del compuesto **15** vía apilamiento $\pi \cdots \pi$

Compuesto 16. Su estructura cristalina no presenta arreglo supramolecular, ver Figura 5.15, sólo se observa la formación de un puente de hidrógeno entre el ligante acuo y un oxígeno de un ion perclorato, $Ow(3)-H(3A) \cdots O(15B)$.

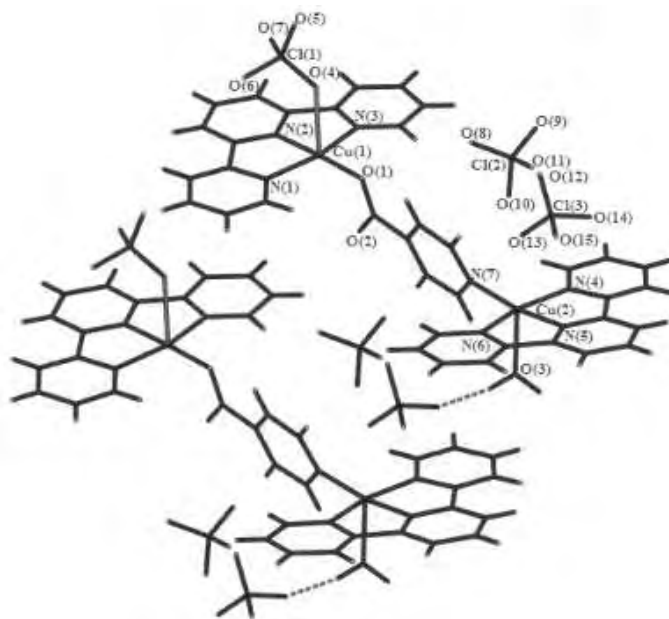


Figura 5.15: Arreglo estructural del compuesto **16**

Entre las unidades dinucleares del compuesto **16** se presentan interacciones a través de apilamiento $\pi \cdots \pi$ entre los anillos aromáticos de las terpi, ver Figura 5.16 (los iones perclorato no se muestra para mayor claridad).

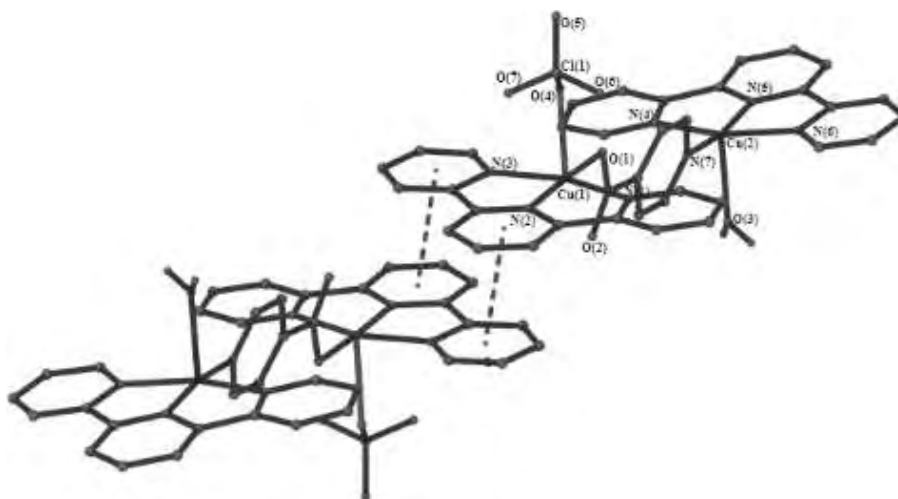


Figura 5.16: Interacción vía apilamiento $\pi \cdots \pi$ cara a cara del compuesto **16**

Compuesto 17. Su unidad tri-catiónica dinuclear $[\text{Cu}_2(\text{terpi})_2(\text{Al})(\text{BF}_4)(\text{H}_2\text{O})]^{3+}$ interactúa intermolecularmente para generar un dímero en forma auto-complementaria vía puentes de hidrógeno, a través del oxígeno donador de la molécula de agua y el oxígeno aceptor no coordinado del grupo carboxilato perteneciente al nicotinato, ver Figura 5.17. Los sintones, $\text{Ow}(3)-\text{H}(3\text{A}) \cdots \text{O}(2)$, formados entre ambas moléculas dinucleares se puede describir por notación gráfica como $R_2^2(18)$.

Al igual que en los compuestos anteriores, se observan interacciones vía apilamiento $\pi \cdots \pi$ cara a cara entre los anillos aromáticos de los ligandos terpi, las cuales generan una cadena 1D de estos dímeros formados auto-complementariamente vía puentes de hidrógeno, ver Figura 5.17.

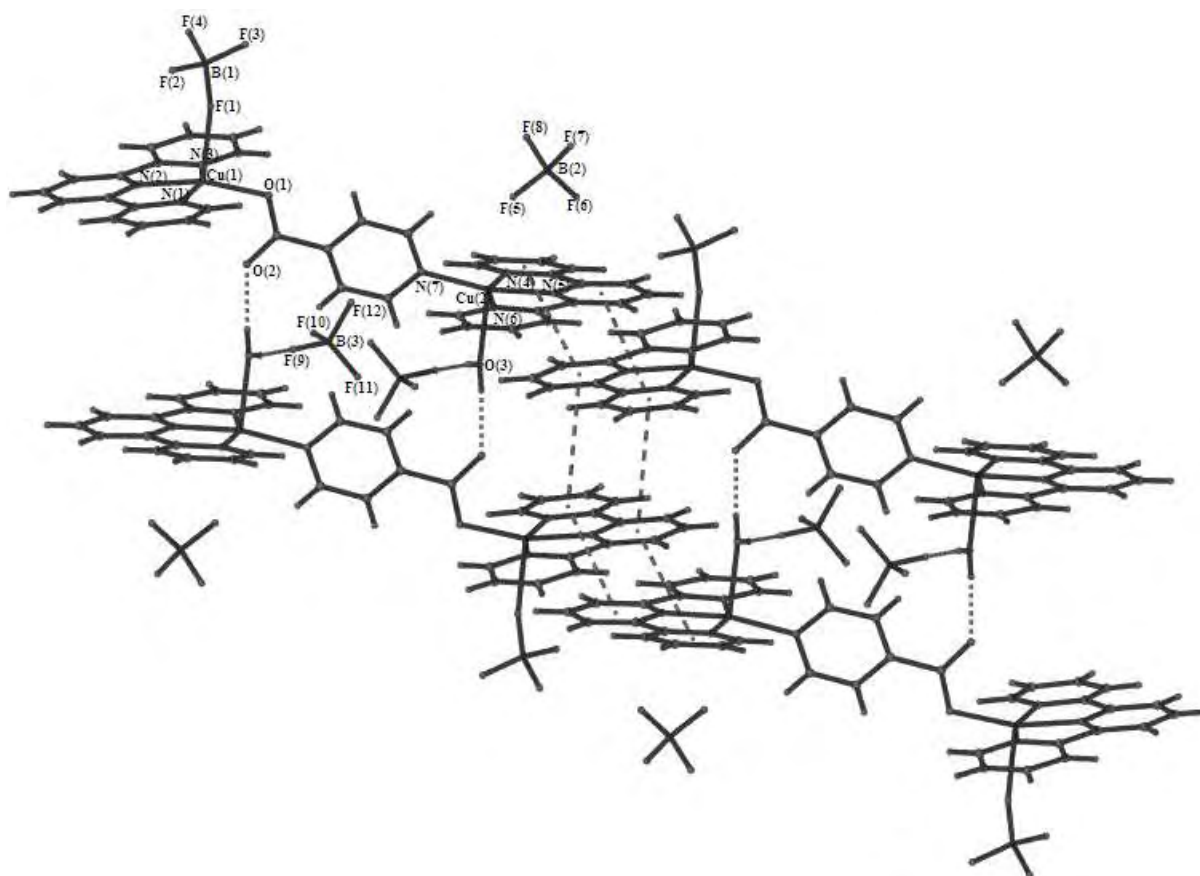


Figura 5.17: Cadena vía puentes de hidrógeno y apilamiento $\pi \cdots \pi$ del compuesto **17**

Compuesto 18. Su unidad tri-catiónica dinuclear $[\text{Cu}_2(\text{fenil-terpi})_2(\text{Al})(\text{H}_2\text{O})_2]^{3+}$ se interconecta en forma similar al compuesto **17**. Con la diferencia de que las interacciones vía apilamiento $\pi \cdots \pi$ cara a cara observadas se forman a través de los anillos aromáticos de los ligantes fenil-terpi, las cuales generan una cadena 1D de estos dímeros formados auto-complementariamente vía puentes de hidrógeno, ver Figura 5.18 (los iones perclorato fueron omitidos para mayor claridad). El sinton generado entre ambas unidades dinucleares, $\text{O}(4)\text{-H}(4\text{A}) \cdots \text{O}(2)$, también se puede describir por notación gráfica como $R_2^2(18)$.

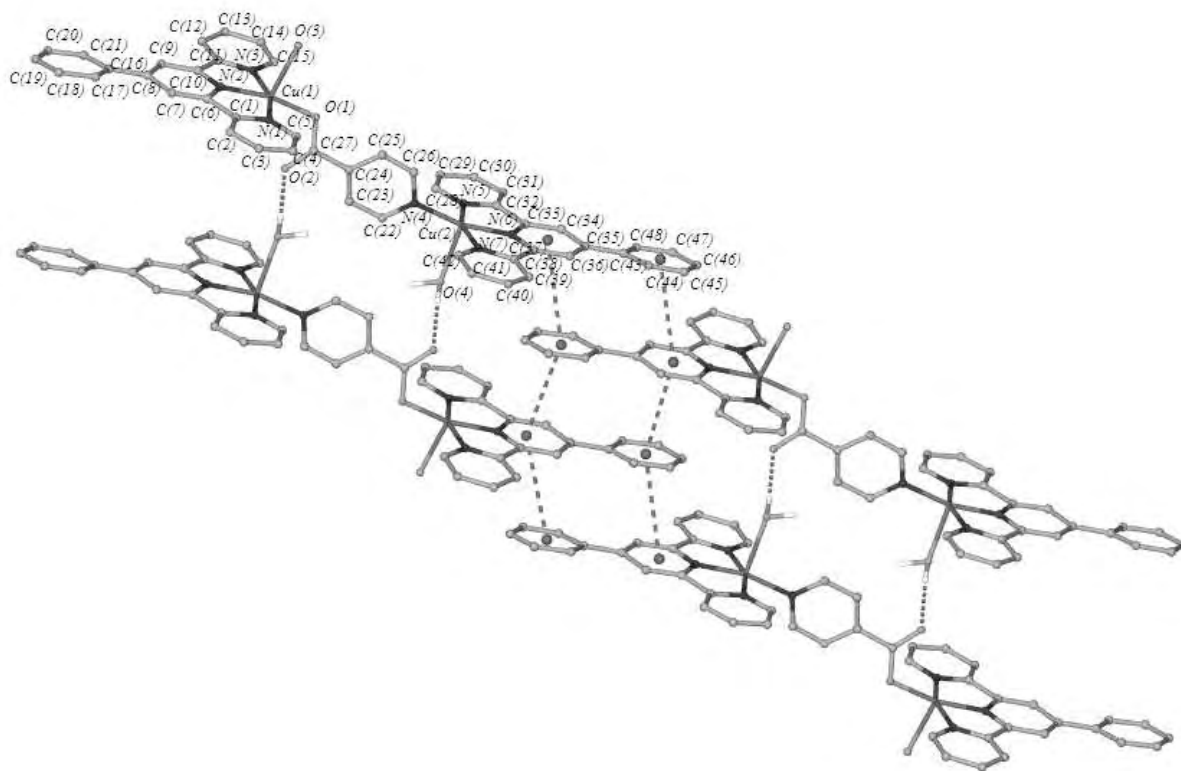


Figura 5.18: Cadena vía puentes de hidrógeno y apilamiento $\pi \cdots \pi$ del compuesto **18**

Compuesto 19. Su unidad tri-catiónica dinuclear $[\text{Cu}_2(\text{fenil-terpi})_2(\text{Al})(\text{H}_2\text{O})_2]^{3+}$ interactúa de igual en forma que en el compuesto **18**, con iones tetrafluoroborato en lugar de iones perclorato, ver Figura 5.19. El sintón generado vía puentes de hidrógeno, $\text{O}(4)\text{-H}(4\text{A}) \cdots \text{O}(2)$, entre ambas moléculas dinucleares se puede describir en términos gráficos como $R_2^2(18)$.

Cabe mencionar, que el arreglo estructural presente en los compuestos (**14-19**) no se encuentra con frecuencia en los diversos complejos dinucleares discretos de cobre(II). [7]

Compuesto 20. Su estructura cristalina genera supramolecularmente un polímero de coordinación 1D formado por el dímero $[\text{Cu}(\text{fenil-terpi})(\text{AN})]^+$, que se interconecta entre sí, a través de apilamiento $\pi \cdots \pi$ entre anillos aromáticos de la fenil-terpi, ver Figura 5.20.

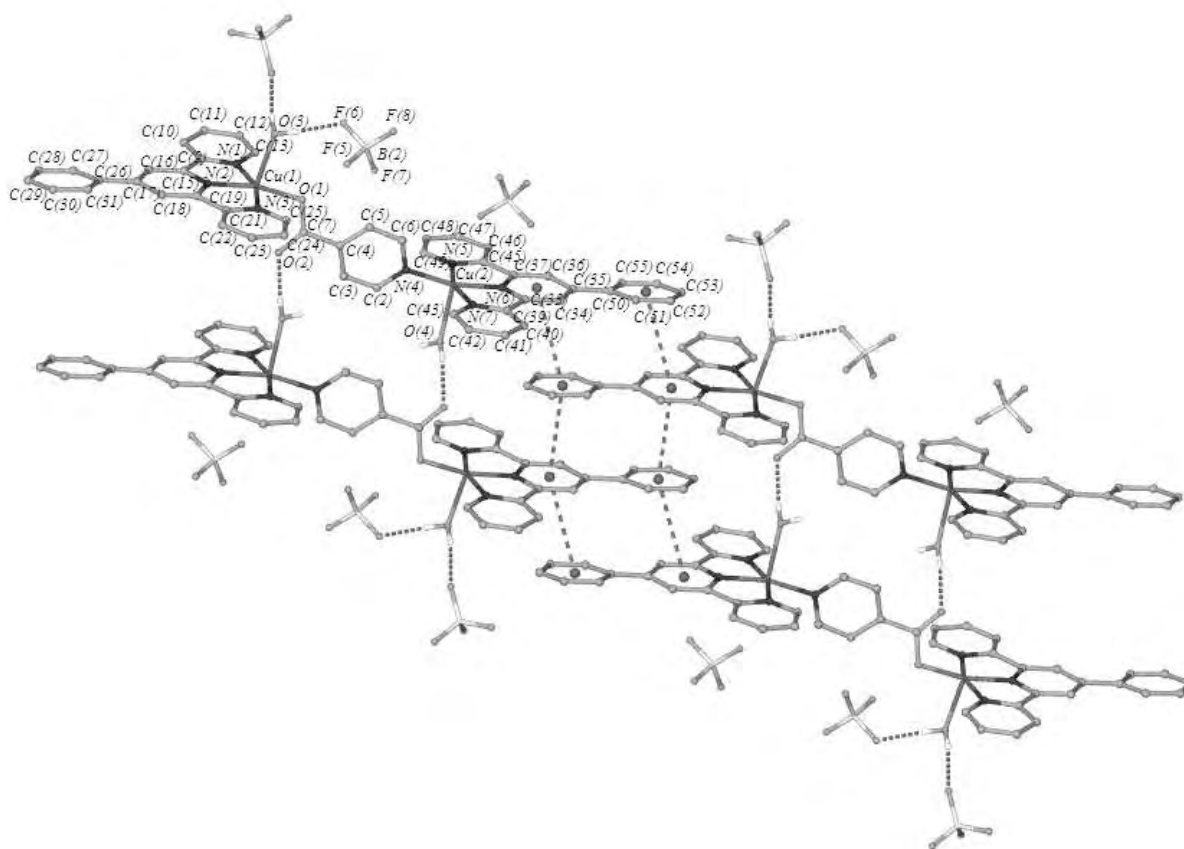


Figura 5.19: Cadena vía puentes de hidrógeno y apilamiento $\pi \cdots \pi$ del compuesto **19**

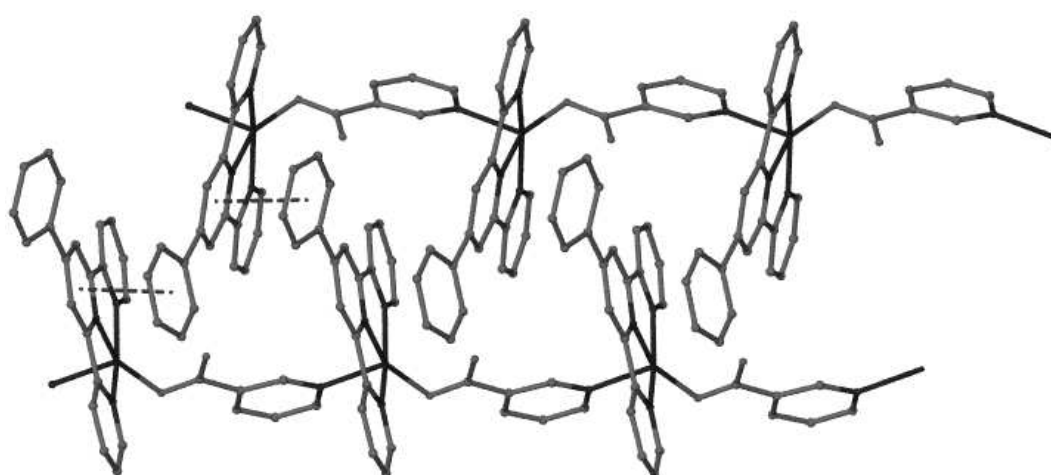


Figura 5.20: Apilamiento $\pi \cdots \pi$ entre cadenas uni-dimensionales del compuesto **20**

Se realizó una búsqueda en la CSD del tectón presente en cada uno de los compuestos aquí sintetizados: $[\text{Cu}_2(\text{tridentado})_2(\text{PC})(\text{H}_2\text{O})_2]^{3+}$ con cualquier ligante tridentado y donde PC representa a los piridil-carboxilatos: nicotinato e iso-nicotinato, sin encontrar alguna estructura reportada.

5.4. Discusión

La geometría observada alrededor del centro Cu(II) de cada compuesto aquí sintetizado, cuyas estructuras son dinucleares, con excepción del compuesto **20**, el cuál forma un polímero de coordinación, se describió como pirámide de base cuadrada regular (C_{4v}). Luego de analizarse con los parámetros geométricos presentados en el Cuadro 5.2. Los porcentajes de distorsión trigonal τ , ver la sección de resultados del Capítulo 1, confirmaron la geometría. Asimismo, los ángulos diedrales entre los planos basales alrededor de los centros Cu(II) y los ápices de las pirámides son cercanos al ideal (90°). Y las distancias perpendiculares entre los planos basales y los centros Cu(II) indicaron que los centros metálicos se encuentran ligeramente por encima de los planos medios de cada base. Los parámetros anteriores permitieron demostrar el control de la geometría molecular del centro Cu(II) obtenido en cada uno de los compuestos.

En cuanto al análisis supramolecular se refiere, las estructuras de los compuestos aquí sintetizados presentó una amplia gama de novedosas arquitecturas, generadas con tan sólo intercambiar el ligante puente nicotinato por iso-nicotinato, el ligante tridentado terpi por fenil-terpi, y los contraiones perclorato, nitrato y tetrafluoroborato. Asimismo, se observaron efectos estéricos y electrónicos, que no fueron posibles explicar. Como por ejemplo: en primer lugar, se observa que al intercambiar el contraion perclorato en el compuesto **14** por el ion nitrato en el **15** el arreglo supramolecular se mantiene igual. También, se advierte que cuando se intercambió el ligante piridil-carboxilato, nicotinato en el compuesto **14** por iso-nicotinato en el compuesto **16**, el primero presenta un arreglo supramolecular en forma de canales, mientras que el segundo no presentó algún tipo de arreglo supramolecular. Asimismo, cuando se intercambió el ligante tridentado terpi del compuesto **14** por

fenil-terpi en el **20**, se pasa de una estructura dinuclear (compuesto **14**) a un polímero de coordinación (compuesto **20**). Al comparar la estructura del compuesto **16** con el arreglo supramolecular generado por el compuesto **17** (donde se intercambi6 el ion perclorato en la primera por el ion tetrafluoroborato en la segunda), nos percatamos de que la primera no presenta arreglo supramolecular alguno y la segunda forma una cadena 1D v6a puentes de hidr6geno e interacciones $\pi \cdots \pi$ cara a cara de anillos arom6ticos del ligante terpi. Por 6ltimo, la comparaci6n entre los compuestos **16** y **18**, donde igualmente se intercambi6 el ligante piridil-carboxilato, es decir, nicotinato en **16** e iso-nicotinato en **18**; en el compuesto **16** no se observ6 un arreglo supramolecular definido, y el compuesto **18** forma cadenas unidimensionales a trav6s de interacciones por puentes de hidr6geno y apilamiento $\pi \cdots \pi$ entre anillos arom6ticos de la fenil-terpi.

5.5. Conclusiones

A nivel molecular, se logró la síntesis de compuestos geoméricamente controlados, a partir de quelatos de Cu(II) con los ligantes tridentados terpi o fenil-terpi, conectados por ligantes piridil-carboxilato, PC, nicotinato o iso-nicotinato, cuyo análisis geométrico estructural indicó que cada centro metálico presenta una geometría de pirámide de base cuadrada regular.

El uso del bloque constructor $[(\text{terpi})\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ con nicotinato e isonicotinato (representados como PC) genera dímeros dinucleares de tipo $[(\text{terpi})_2\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{PC})]^{3+}$, donde terpi puede ser 2,2':6',2''-terpiridina o 4'-fenil-2,2':6',2''-terpiridina. Encontrándose que estos dímeros poseen gran diversidad de estructuras supramoleculares con topologías supramoleculares muy variadas:

- Canales (formados por puentes de hidrógeno a través de aniones, compuestos **14** y **15**).
- Cadenas 1D (conectadas a través de apilamiento $\pi \cdots \pi$ de anillos aromáticos, compuestos **17**, **18** y **19**).
- Polímeros de coordinación 1D (compuesto **20**).

Todas estas variaciones son regidas básicamente por los efectos estéricos y electrónicos provocados esencialmente por el tipo de ligante terpi y anión empleados.

Las estructuras de los compuestos aquí reportados son de mucha importancia e interés. Debido a su singular topología presentada en cada una de su arquitecturas formadas, aunado al hecho de que no existán estructuras similares reportadas en la CSD.

Bibliografía

- [1] J. Y. Lu, K. A. Runnels, *Inorg. Chem. Commun.*, **2001**, *4*, 678; J. Y. Lu, A. M. Babb, *Chem. Commun.*, **2001**, 821; J. Y. Lu, A. M. Babb, *Inorg. Chem.*, **2001**, *40*, 3261; L. Ma, O. R. Evans, B. M. Foxman, W. Lin, *Inorg. Chem.*, **1999**, *38*, 5837; W. Lin, O. R. Evans, R. Xiong, Z. Wang, *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, *120*, 13272; M. E. Chapman, P. Ayyappan, B. M. Foxman, G. T. Yee, W. Lin, *Cryst. Growth Des.*, **2001**, *1*, 159; Z-Y. Fu, X-T. Wu, J-C. Dai, L-M. Wu, C-P. Cui, S-M. Hu, *Chem. Commun.*, **2001**, 1856.
- [2] B. Moulton, J. Lu, M. J. Zaworotko, *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, *123*, 9224.
- [3] M. E. Chapman, Ayyappan, B. M. P. Foxman, G. T. Yee, W. Lin, *Cryst. Growth Des.*, **2001**, *1*, 159; J. Y. Lu, A. M. Babb, *Inorg. Chem. Commun.*, **2001**, *4*, 716; B. Rather, B. Moulton, R. D. Bailey Walsh, M. J. Zaworotko, *Chem. Commun.* **2002**, 694; J. Y. Lu, E. E. Kohler, *Inorg. Chem. Commun.* **2002**, *5*, 600; P.-O. Käll, J. Grins, M. Fahlman, F. Söderlind, *Polyhedron*, **2001**, *20*, 2747; W. Lin, O. R. Evans, R.-G. Xiong, Z. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 13272.
- [4] Z. Qin, M. C. Jennings, R. J. Puddephat, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 5174.
- [5] R. C. Mehrotra, R. Bohra, *Metal Carboxylates*; Academic Press: New York, **1983**.

- [6] E. C. Constable, J. Lewis, M. C. Liptrot, P. R. Raithby, *Inorg. Chim. Acta*, **1990**, *178*, 47.
- [7] O. Kahn, *Molecular Magnetism*; VCH: New York, **1993**; E. Dubler, U. H. Häring, K. H. Scheller, P. Baltzer, H. Sigel, *Inorg. Chem.*, **1984**, *23*, 3785; T. Tokii, N. Watanabe, M. Nakashima, Y. Muto, M. Morooka, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1990**, *63*, 364; S. P. Perlepes, J. C. Huffman, G. Christou, *Polyhedron*, **1992**, *11*, 1471; S. Meenakumari, A. R. Chakravarty, *Polyhedron*, **1993**, *12*, 347.

Capítulo 6

Compuestos di- y tetra-nucleares centrosimétricos de tectones de Cu(II) con terpiridina y ácidos carboxílicos

En este capítulo se presenta la síntesis de tres compuestos que poseen estructuras novedosas en forma de dímeros centrosimétricos de cobre(II) con terpi como ligante bloqueador y ácidos carboxílicos aromáticos como ligantes conectores. Sus estructuras se analizan y se comparan con la del único compuesto similar reportado en la Base de Datos Estructural de Cambridge (CSD).

6.1. Introducción

Los complejos dinucleares de Cu(II) son ideales para el estudio sistemático de correlaciones magnético-estructurales puesto que son sistemas simples para ser analizados y modulados en el número de geometrías que pueden adoptar. [1]

Las interacciones de intercambio anisotrópicas entre dímeros de Cu(II) se puede determinar con interacciones magnéticas directas. [2] Aunque se ha reportado la estructura de diversos complejos dinucleares de cobre(II) junto con el estudio de sus propiedades magnéticas, [1] la correlación estructura-propiedad magnética no ha sido suficientemente investigada con respecto al tipo de interacción (antiferromagnético o ferromagnético) y la magnitud del intercambio magnético, propiedades dependientes de diversos parámetros estructurales. [3]

Adicionalmente, la importancia del acoplamiento magnético en proteínas dinucleares ha estimulado el interés en el diseño de ligantes polidentados y de complejos de cobre que tratan de emular metaloproteínas. [4]

En general, un ambiente de coordinación insaturado por un único metal coordinado y la presencia de un átomo o ligante que pueda formar puentes entre los iones metálicos son requisitos esenciales para el diseño de complejos metal-dinucleares.

El papel de las condiciones de reacción en el diseño de complejos de cobre(II) es crítico en este estudio.

Tal vez el ejemplo más sencillo y típico de un compuesto dinuclear centrosimétrico se puede ver en el dicatión $[\text{Cu}_2(\text{terpi})_2\text{Cl}_2]^{2+}$, [5] donde terpi representa al ligante tridentado plano terpiridina. En este compuesto los iones Cu(II) presentan una coordinación es de tipo $4 + 1$, con una geometría aproximada de pirámide de base cuadrada, de acuerdo con el valor de 0.27 obtenido para el descriptor τ para una geometría penta-coordinada. [6]

6.2. Sección Experimental

Se realizó un estudio en la Base de Datos Estructural de Cambridge (CSD) para encontrar dímeros centrosimétricos de cobre(II) con estructuras similares a las de los compuestos aquí reportados, específicamente compuestos de Cu(II) con un ligante quelato tridentado plano terpi y derivados de ácidos carboxílicos aromáticos con número de coordinación igual a cinco. Es decir, compuestos del tipo $[\text{Cu}_2(\text{terpi})_2(\text{Ar-COO}^-)_2]$, donde Ar-COO^- puede ser cualquier ligante aromático mono- o di-carboxilato.

Los compuestos se buscaron con las mismas restricciones mencionados en la Sección Experimental del Capítulo 1 y se analizaron con los mismos programas allí citados.

6.2.1. Procedimiento Experimental

Los compuestos fueron preparados agregando terpi (23.3 mg, 0.10 mmol) disuelta en etanol (10 ml) a una solución acuosa (5 ml) de $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (37.0 mg, 0.1 mmol) en agitación continua formando una disolución azul. Finalmente se adicionó 0.10 mmol del

ácido benzoico (12.2 mg) o del ácido tetrafluoroisoftálico (37.2 mg) o 0.05 mmol del ácido tetrafluoroisoftálico (18.6 mg) correspondiente disuelto en un mínimo volumen de agua caliente (5 ml). En todos los casos, la mezcla de reacción se mantuvo por treinta minutos en agitación continua y calentamiento alrededor de 40°C. Luego de enfriada la mezcla se cubrió con papel *parafilm* perforado algunas veces con una aguja, y se dejó evaporar a temperatura ambiente. Después de algún tiempo (una o dos semanas) se obtuvieron cristales azules estables y de dimensiones adecuadas para su estudio por difracción de rayos-X en mono-cristal.

Síntesis de $[\text{Cu}_2(\text{terpi})_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2)_2](\text{ClO}_4)_2$ (**21**).

Diperclorato de bis(μ 2-benzoato-*O, O'*)-(bis(2,2':6',2''-terpiridina-*N, N', N''*)-dicobre(II).

Generado luego de una semana de mezclar terpi, $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y ácido benzoico como se describió anteriormente. *Rendimiento*: 90.9 mg, 88 %. *Análisis Elemental. Encontrado*: C, 51.86; H, 3.06; N, 8.18 %. *Calc. para $\text{C}_{44}\text{H}_{32}\text{Cl}_2\text{Cu}_2\text{N}_6\text{O}_{12}$* : C, 51.07; H, 3.12; N, 8.12 %. *Espectro de IR*: 3434a (H-O agua), 3097m (C-H anillo aromático), 2576m, 1715f, 1605f y 1579m (C=C anillo aromático), 1476f, 1452f (Ar-CO₂⁻), 1405m (terpi) 1267m y 1105f (terpi), 1028m (ClO₄⁻), 781f, 625m cm⁻¹.

Síntesis de $[\text{Cu}_2(\text{terpi})_2(\text{C}_6\text{F}_4(\text{CO}_2)_2)_2]$ (**22**).

Bis(μ 2-tetrafluoroisofalato-*O, O'*)-(bis(2,2':6',2''-terpiridina-*N, N', N''*)-dicobre(II).

Se obtuvo a partir de terpi, $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y ácido tetrafluoroisoftálico tras una semana de evaporación. *Rendimiento*: 84.6 mg, 79 %. *Análisis Elemental. Encontrado*: C, 51.91; H, 1.96; N, 8.01 %. *Calc. para $\text{C}_{46}\text{H}_{22}\text{Cu}_2\text{F}_8\text{N}_6\text{O}_8$* : C, 51.84; H, 2.08; N, 7.89 %. *Espectro de IR*: 3229a (H-O agua), 3079f (C-H anillo aromático), 2702m, 2637m, 1716f, 1641m (Ar-CO₂⁻), 1604f y 1583m (C=C anillo aromático), 1476f y 1448m (Ar-CO₂⁻), 1332m y 1270h (terpi), 1141h y 1091f (terpi) 1023m (ClO₄⁻), 961m, 786m, 629f cm⁻¹.

Síntesis de $[\text{Cu}_2(\text{terpi})_2(\text{ClO}_4)_2(\text{C}_6\text{F}_4(\text{CO}_2)_2)_2\text{Cu}_2(\text{terpi})_2](\text{ClO}_4)_2$ (**23**).

Diperclorato de bis(2,2':6',2''-terpiridina-*N, N', N''*)-bis(perclorato)-dicobre(II)-
(bis(μ 2-tetrafluoroisofalato-*O, O'*)-(bis(2,2':6',2''-terpiridina-*N, N', N''*)-dicobre(II).

Obtenido después de dos semanas empleando el mismo procedimiento que en el compuesto **22**, con la diferencia de que se agregó solo 0.05 mmol de ácido tetrafluoroisoftálico.

Rendimiento: 98.3 mg, 50.2%. *Análisis Elemental. Encontrado:* C, 46.70; H, 2.18; N, 8.61%. *Calc. para $C_{76}H_{44}Cl_3Cu_4F_8N_{12}O_{20}$:* C, 46.63; H, 2.27; N, 8.59%. *Espectro de IR:* 3315a (H-O agua), 3086m (C-H anillo aromático), 2700m, 2639m, 2576m, 1714f, 1668f (Cu^{2+} -OH₂), 1638m (Ar-CO₂⁻), 1606f y 1582m (C=C anillo aromático), 1484f, 1449m (Ar-CO₂⁻), 1411m (terpi), 1329m, 1272h, 1256m (terpi), 1109m (ClO₄⁻), 1089a (ClO₄⁻), 1063d (ClO₄⁻), 962m, 926d, 779f, 624f cm⁻¹.

6.2.2. Análisis Cristalográfico

Las estructuras cristalinas de los compuestos **21-23** se determinaron de acuerdo al análisis cristalográfico descrito en la misma sección del capítulo 2. Los datos cristalográficos se presentan en el Apéndice.

6.3. Resultados

6.3.1. Descripción molecular de los compuestos **21**, **22** y **23**

A continuación se presenta una descripción para de una de las estructuras cristalinas obtenidas por difracción de rayos-X en monocristal. La cual se enfoca principalmente en la primera esfera de coordinación alrededor del cobre(II) para analizar la estereoquímica de cada compuesto sintetizado. La esfera de coordinación de estas estructuras es pentacoordinada, sugiriendo una geometría PBC distorsionada con una elongación tipo (4 + 1). El plano basal de ambos centros lo forman los nitrógenos de la terpi y un oxígeno del grupo carbonilo del correspondiente carboxilato. La posición apical elongada la ocupa un oxígeno del mismo benzoato (compuesto **21**), de otro ligante carboxilato (compuesto **22**) o del mismo ligante carboxilato y de un oxígeno del perclorato (compuesto **23**). Las distancias y ángulos correspondientes a los enlaces de la primer esfera de coordinación se presentan en el Cuadro 6.1. En el Cuadro 6.2 se presentan los principales parámetros geométricos de los compuestos **21**, **22** y **23**, para cuantificar la estereoquímica alrededor de los centros de Cu(II). El porcentaje de distorsión trigonal τ (ver la sección de resultados del Capítulo 1)

confirma una geometría de PBC regular en todos los centros Cu(II) de las tres estructuras aquí sintetizadas. Así como el ángulo diedral, entre el plano basal alrededor del Cu(II) y el ápice de la pirámide se acerca al valor ideal (90 °). Y la distancia perpendicular entre el plano basal y el centro Cu(II), indica que el centro metálico se encuentra por encima de la base formada por los tres átomos donadores de nitrógeno de la terpi y un oxígeno del ligante carboxilato.

Ahora se presentan las geometrías moleculares en elipsoides térmicas al 50 % de probabilidad junto con su numeración. Las geometrías moleculares sólo presentan el complejo catiónico, no mostrando el anión para mayor claridad.

Compuesto 21. La reacción a temperatura ambiente en solución acuo-etanólica entre perclorato de cobre(II) hexahidratado, terpi y ácido benzoico en cantidades estequiométricas (1:1) y su posterior evaporación permitió obtener cristales del compuesto iónico **21**. La unidad asimétrica de **21** esta formada por un dímero dinuclear centrosimétrico catiónico $[\text{Cu}_2(\text{terpi})_2(\text{benzoato})_2]^{2+}$ y dos aniones perclorato desordenados, ver Figura 6.1.

Cuadro 6.1: Distancias de enlace (en Å) y ángulos (en °) de los compuestos **21-23**

21							
Cu1-N1	2.021(8)	Cu1-O1	1.914(5)	O2-Cu1-N1	96.0(2)	O2-Cu1-O1	98.41(19)
Cu1-N2	1.939(5)	Cu1-O3	2.144(5)	O2-Cu1-N2	103.4(2)	N1-Cu1-N3	158.5(2)
Cu1-N3	2.022(8)			O2-Cu1-N3	92.9(2)	N2-Cu1-O1	156.8(2)
22							
Cu-N1	2.0356	Cu-O1	2.2054	O1-Cu-N1	100.13	O1-Cu-O3	97.34
Cu-N2	1.9343	Cu-O3	1.9293	O1-Cu-N2	93.64	N1-Cu-N3	157.78
Cu-N3	2.0331			O1-Cu-N3	91.02	N2-Cu-O3	168.98
23							
Cu1-N1	2.025(3)	Cu1-O2	1.904(3)	O5-Cu1-N1	100.05(10)	O2-Cu1-O5	90.88(10)
Cu1-N2	1.920(3)	Cu1-O5	2.376(3)	O5-Cu1-N2	94.64(10)	N1-Cu1-N3	160.46(11)
Cu1-N3	2.020(3)			O5-Cu1-N3	84.37(10)	N2-Cu1-O2	174.36(11)
Cu2-N4	2.028(3)	Cu2-O3	1.923(2)	O4-Cu2-N4	85.02(10)	O3-Cu2-O4	98.00(9)
Cu2-N5	1.931(3)	Cu2-O4	2.244(2)	O4-Cu2-N5	92.34(11)	N4-Cu2-N6	159.31(12)
Cu2-N6	2.042(3)			O4-Cu2-N6	101.62(10)	N5-Cu2-O3	167.87(10)

Compuesto 22. La reacción a temperatura ambiente en solución acuo-etanólica entre perclorato de cobre(II) hexahidratado, terpi y ácido tetrafluoroisoftálico en cantidades estequiométricas (1:1) produjo, por evaporación lenta del disolvente, cristales del compuesto

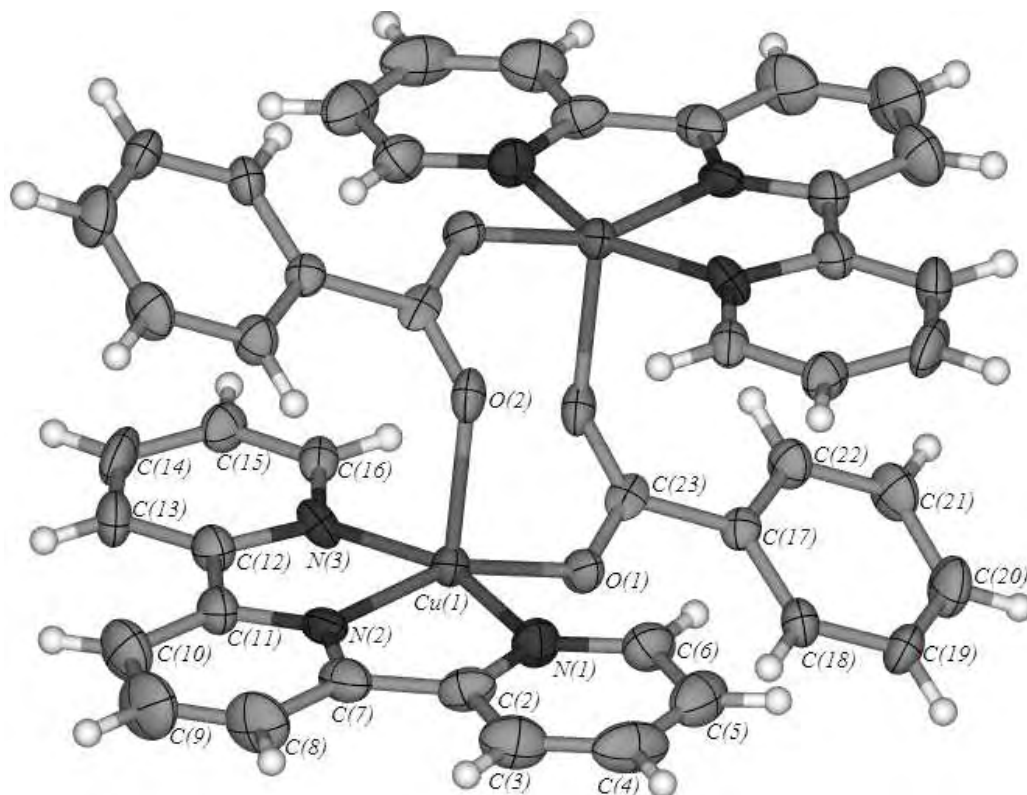


Figura 6.1: Geometría molecular del compuesto **21** (los aniones perclorato desordenados no son mostrados para mayor claridad)

Cuadro 6.2: Parámetros geométricos estructurales de los compuestos **21-23**

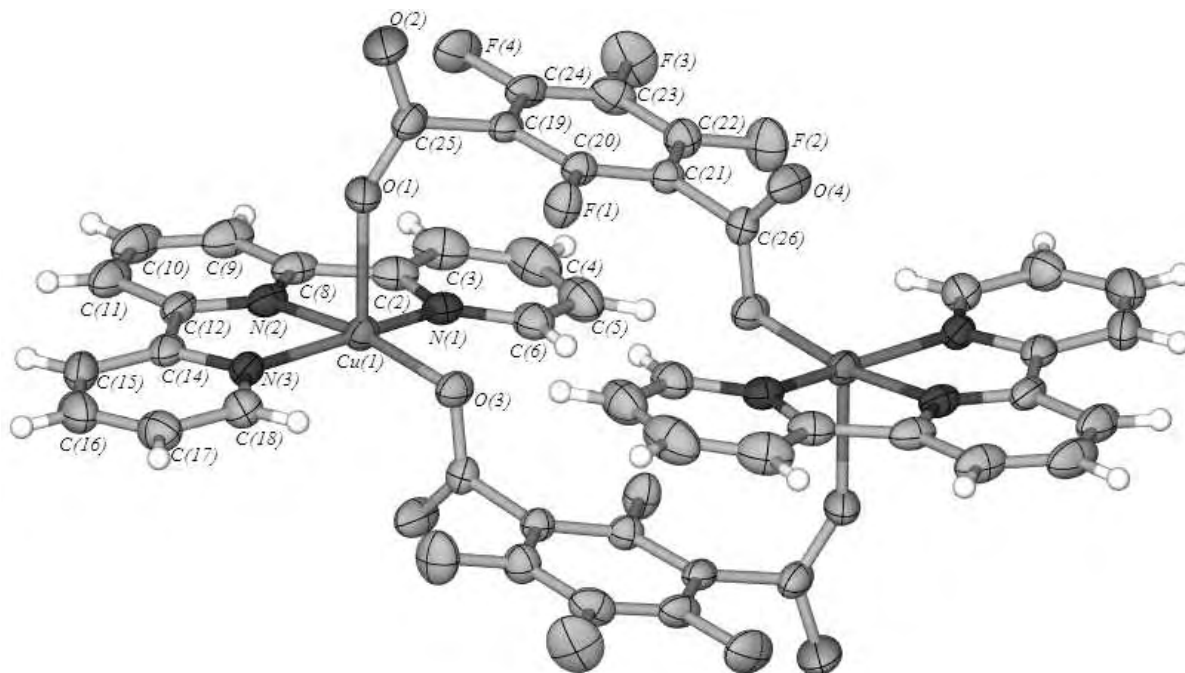
Estructura	Centro	τ^a	Ángulo diedral ^b	Distancia ^c	Geometría	Simetría
21	Cu1	2.8	79	0.2521	PBC	C_{4v}
22	Cu	18.7	85,34	-0.1967	PBC	C_{4v}
23	Cu1	23.9	78	-0.0806	PBC	C_{4v}
	Cu2	14.3	83.95	-0.1628	PBC	C_{4v}

^a τ (%) El valor ideal para una PBC (simetría C_{4v}) es 0 y para una BPT (simetría D_{3h}) es 100.

^bÁngulo diedral entre el plano ecuatorial alrededor del Cu(II) y el ápice de la pirámide (°).

^cDistancia perpendicular entre el plano basal y el Cu(II) (Å).

22. La unidad asimétrica de **22** está constituida por un dímero dinuclear centrosimétrico neutro $[\text{Cu}_2(\text{terpi})_2(\text{tetrafluoroisofalato})_2]$, ver Figura 6.2. El plano basal en ambos centros lo forman los nitrógenos del ligante terpi y un oxígeno del grupo carboxilo del ligante tetrafluoroisofalato. La posición apical elongada la ocupa un átomo de oxígeno de otro ligante tetrafluoroisofalato, ver Figura 6.2.

Figura 6.2: Geometría molecular del compuesto **22**

Compuesto 23. La reacción a temperatura ambiente en solución acuo-etanólica entre el complejo $[Cu(terpi)](ClO_4)_2$ de perclorato de cobre(II) hexahidratado con terpi y ácido tetrafluoroisoftálico en cantidades estequiométricas (2:1) originó la formación del cristal del compuesto **23** por evaporación lenta del disolvente. El compuesto **23** es un compuesto iónico, cuya unidad asimétrica la componen un dímero tetranuclear centrosimétrico catiónico $[Cu_4(terpi)_4(\text{tetrafluoroisofalato})_2(ClO_4)_2]^{2+}$ y dos aniones perclorato desordenados, ver Figura 6.3. El plano basal en ambos núcleos centrales (Cu1) lo forman los nitrógenos del ligante terpi y un oxígeno del grupo carboxilo del ligante tetrafluoroisofalato. La posición apical elongada la ocupa un átomo de oxígeno de otro ligante tetrafluoroisofalato, ver Figura 6.3. Conjuntamente los otros oxígenos correspondientes al grupo carboxilo de cada ligante tetrafluoroisofalato se coordinan a un segundo centro $[Cu(terpi)]^{2+}$ respectivamente, formando una especie de extremidades opuestas entre sí, conservando la centrosimetría. El plano basal en ambos núcleos (Cu2) lo componen los tres átomos de nitrógeno de la terpi y un átomo de oxígeno del grupo carboxilo del ligante tetrafluoroisofalato. En la

posición apical se encuentra un átomo de oxígeno del ión perclorato, ver Figura 6.3.

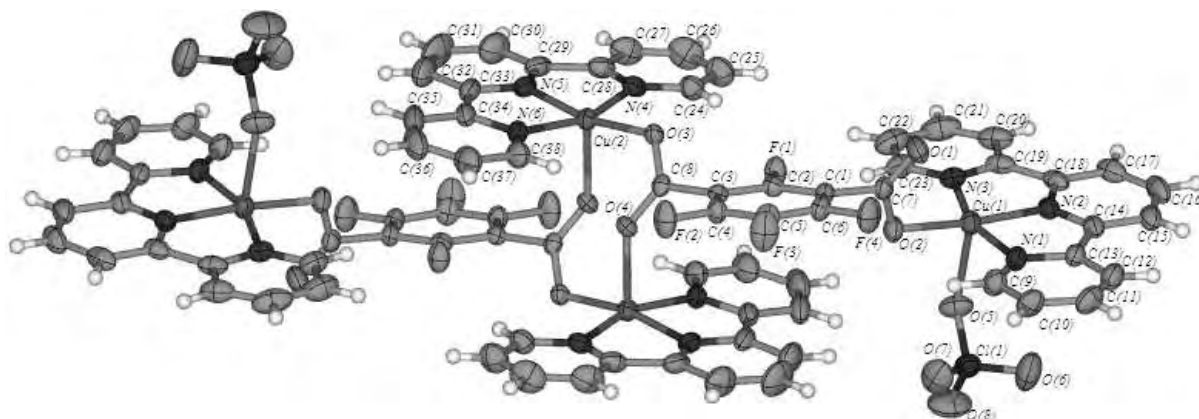
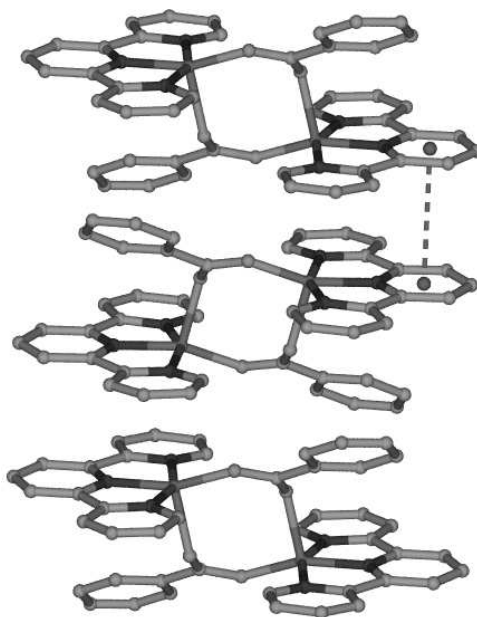
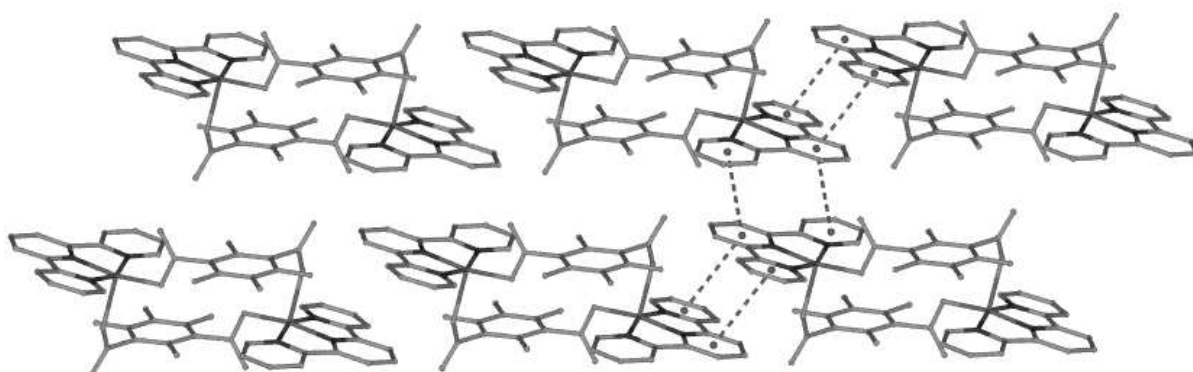


Figura 6.3: Geometría molecular del compuesto **23** (los aniones perclorato desordenados no son mostrados para mayor claridad)

6.3.2. Descripción supramolecular de los compuestos **21**, **22** y **23**

Compuesto 21. La estructura cristalina del compuesto **21** exhibe sólo un empaquetamiento cristalino a través de la interacción intermolecular vía apilamiento $\pi \cdots \pi$ entre los anillos aromáticos internos de los ligantes quelato terpi, con la molécula generada por el código de simetría $-x,-y,-z$, ver Figura 6.4. La distancia centroide-centroide es de 3.877(6) Å, el ángulo entre los planos de los anillos de 1.49° y la distancia perpendicular entre los planos de 3.508°.

Compuesto 22. La estructura cristalina correspondiente a este compuesto presenta un empaquetamiento cristalino entre anillos aromáticos vía apilamiento $\pi \cdots \pi$, a través de la interacción intermolecular entre un anillo interno y uno externo, con la molécula generada por el código de simetría $-x,-y,2-z$, de los ligantes terpi, ver Figura 6.5. La distancia centroide-centroide es de 3.6554 Å, el ángulo entre los planos de los anillos de 6.64°, la distancia perpendicular entre los planos de 3.376°.

Figura 6.4: Apilamiento $\pi \cdots \pi$ del compuesto **21**Figura 6.5: Apilamiento $\pi \cdots \pi$ del compuesto **22**

Compuesto 23. Su estructura cristalina presenta un empaquetamiento cristalino vía apilamiento $\pi \cdots \pi$ entre anillos aromáticos, a través de la interacción intermolecular entre los anillos externos de los ligantes terpi y los anillos de los ligantes tetrafluoroisofthalato de una molécula generada por la operación de simetría $1-x,-y,2-z$, ver Figura 6.6. La distancia centroide-centroide entre los anillos externos del ligante terpi es de $3.587(2)\text{\AA}$, el ángulo entre los planos de los anillos de 7.00° , la distancia perpendicular entre los planos de 3.493° y operación de simetría $1-x,-y,2-z$. Mientras que la distancia centroide-centroide entre un anillo externo del ligante terpi y el anillo del ligante tetrafluoroisofthalato es de $3.571(2)\text{\AA}$,

el ángulo entre los planos de los anillos de 9.61° , la distancia perpendicular entre los planos de 3.475° .

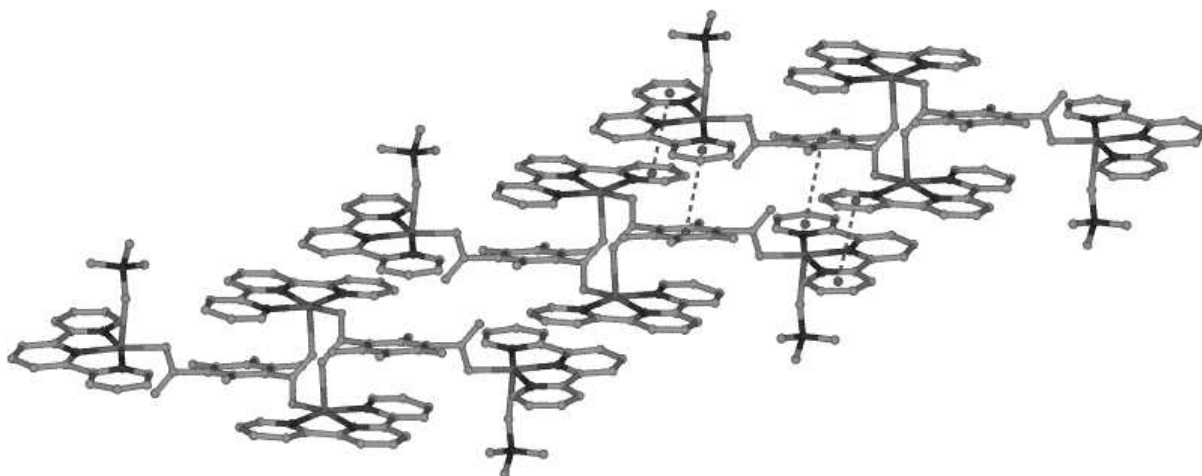


Figura 6.6: Apilamiento $\pi \cdots \pi$ del compuesto **23**

6.4. Discusión

Una búsqueda en la CSD de dímeros centrosimétricos del tipo $[\text{Cu}_2(\text{terpi})_2(\text{Ar-COO}^-)_2]$, donde Ar-COO^- puede ser cualquier ligante aromático mono- o di-carboxilato y terpi corresponde al ligante tridentado plano terpi, como los compuestos obtenidos en este capítulo (donde Ar-COO^- es benzoato o tetrafluoroisofalato) reveló sólo una estructura reportada: bis(μ_2 -3,5-piridindicarboxilato-*O*)-bis(2,2':6',2''-terpiridina- *N,N',N''*)-di-cobre(II) hexahidrato (*PAZJAC*) [7]. *PAZJAC* muestra características estructurales y estereoquímicas similares a los compuestos aquí sintetizados (compuestos **21**, **22** y **23**).

Como se observa en los resultados, los compuestos **21**, **22** y **23** exhiben una misma geometría (pirámide de base cuadrada distorsionada) alrededor del centro Cu(II), como un índice de distorsión trigonal $\tau \leq 23.9\%$. [6] Lo mismo sucede con el compuesto ya reportado, el cual presenta una geometría muy similar.

En comparación con el ejemplo más sencillo y típico de un compuesto dinuclear centrosimétrico, el cuál es el dicatión $[\text{Cu}_2(\text{terpi})_2\text{Cl}_2]^{2+}$ con aniones de ClO_4^- , [5] los iones Cu(II) presentan una esfera de coordinación $4 + 1$, con una geometría aproximada de pira-

mide de base cuadrada, de acuerdo al valor del descriptor τ de 27.0 % para una geometría penta-coordinada. [6] Los compuestos aquí sintetizados poseen una estructura más compleja, voluminosa y novedosa, puesto que el ligante que conecta los quelatos $[\text{Cu}(\text{terpi})]^{2+}$ es un derivado carboxilato aromático, en lugar del simple ion cloruro.

Debido a que sólo existe una estructura reportada de un dímero dinuclear centrosimétrico de Cu(II) con el ligante terpi y un ligante conector carboxilato aromático cualquiera, los tres compuestos aquí presentados junto con el único reportado representan una especie de “curiosidad” arquitectónica supramolecular de compuestos de Cu(II) quelatados con un ligante tridentado plano.

6.5. Conclusiones

A continuación se presenta un esquema que expresa gráficamente la construcción de los dímeros centrosimétricos di- y tetra-nucleares aquí sintetizados, Figura 6.7.

Cuando empleamos bloques constructores del tipo $[\text{Cu}_2(\text{terpi})_2(\text{Ar-COO}^-)_2]$, donde Ar-COO^- puede ser benzoato o tetrafluoroisofalato, se obtienen dímeros centrosimétricos dinucleares y tetra-nucleares, respectivamente. Debido principalmente a la combinación de factores, como rigidez y volumen del ligante terpi y la posición de los grupos carboxilo de los ligantes Ar-COO^- , resultaron ser adecuados para inducir la formación de estos dímeros centrosimétricos.

Cabe mencionar, que no es posible discutir ampliamente sobre la formación de estos dímeros centrosimétricos, ya que son ejemplos muy poco comunes (por lo menos para el caso en que son usadas aminas tridentadas, como terpi), por lo que podríamos considerarlos como una más de las curiosidades que presenta la química de coordinación del cobre(II), ya que solo existe una estructura reportada en la CSD.

La formación de estos dímeros centrosimétricos di- y tetra-nucleares parece estar favorecida por la disposición espacial, así como también a la posición de los sustituyentes que poseen los ligantes carboxilato (benzoato y tetrafluoroisofalato), los cuales le confieren especial disposición hacia la formación de estos dímeros centrosimétricos de $[\text{Cu}(\text{terpi})]^{2+}$,

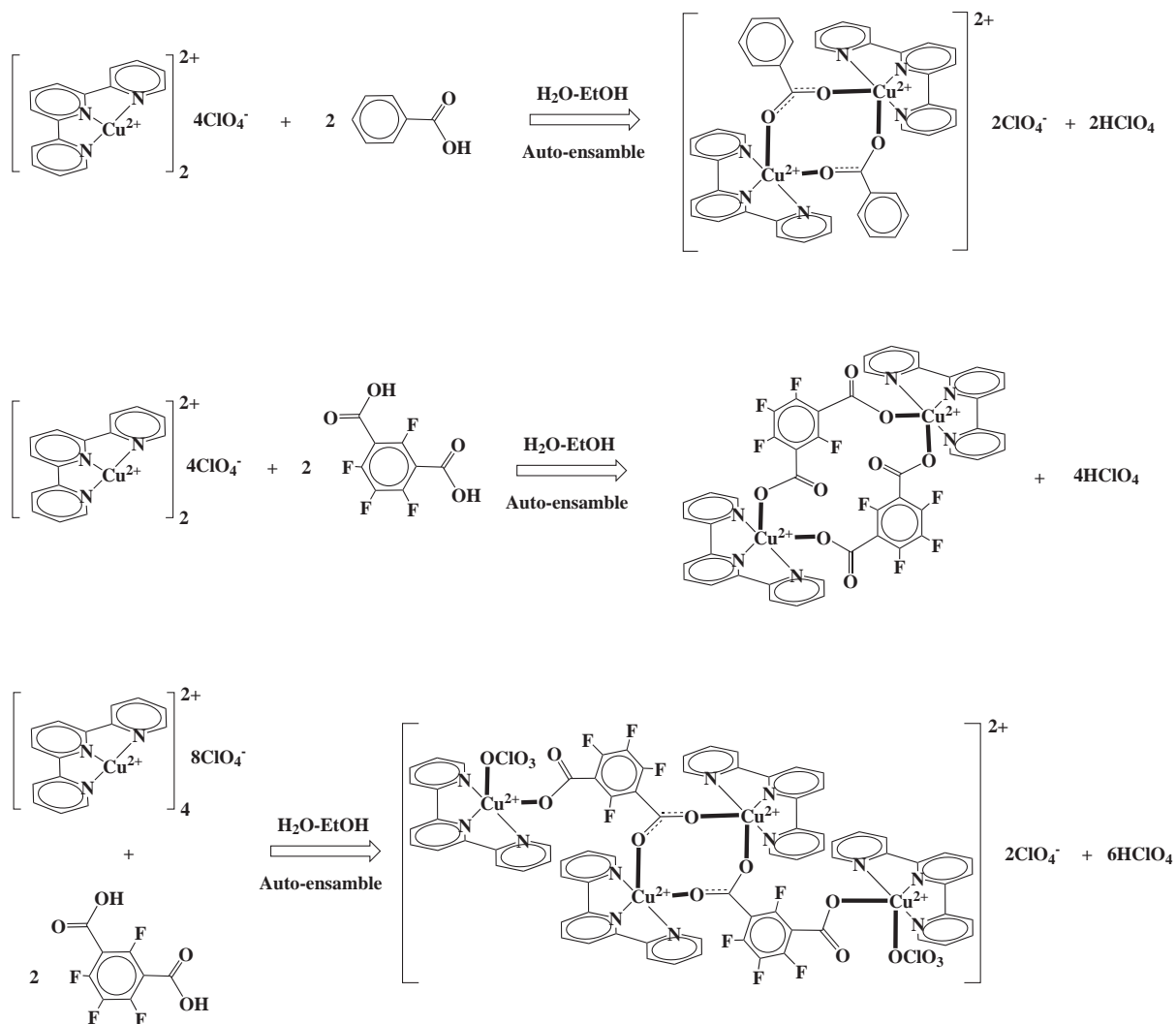


Figura 6.7: Construcción esquemática de dímeros centrosimétricos di- y tetra-nucleares

ya que solo con estos dos ligandos carboxilato fue posible generar estas estructuras.

Bibliografía

- [1] (a) E. Pardo, J. Faus, M. Julve, F. Lloret, M. C. Munoz, J. Cano, X. Ottenwaelder, Y. Journaux, R. Carrasco, G. Blay, I. Fernandez, R. Ruiz-García, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, *125*, 10770;
- (b) J. L. Shaw, G. T. Yee, G. Wang, D. E. Benson, C. Gokdemir, C. J. Ziegler, *Inorg. Chem.*, **2005**, *44*, 5060; (c) L. Gutierrez, G. Alzuet, J. Borrás, A. Castineiras, A. Rodríguez- Fortea, E. Ruiz, *Inorg. Chem.*, **2001**, *40*, 3089; (d) S. Tanase, I. A. Koval, E. Bouwman, R. Gelder, J. Reedijk, *Inorg. Chem.*, **2005**, *44*, 78600; (e) G. J. A. A. Koolhaas, W. L. Driessen, J. Reedijk, J. L. van der Plas, R. A. G. de Graaff, *Inorg. Chem.*, **1996**, *35*, 1509; (f) A. Escuer, F. A. Mautner, E. Penalba, R. Vicente, *Inorg. Chem.*, **1998**, *37*, 4190; (g) C.-C. Chou, C.-C. Su, A. Yeh, *Inorg. Chem.*, **2005**, *44*, 6122; (h) J. Fielden, J. Sprott, D. -L. Long, P. Kolgerler, L. Cronin, *Inorg. Chem.*, **2006**, *45*, 2886; (i) M. Kato, T. Tanase, M. Mikuriya, *Inorg. Chem.*, **2006**, *45*, 2925; (j) K. -S. Bulrger, P. Chaudhuri, K. Wieghardt, *Inorg. Chem.*, **1996**, *35*, 2704;
- (k) J. M. Brink, R. A. Rose, R. C. Holz, *Inorg. Chem.*, **1996**, *35*, 2878; (l) O. Eisenstein, H. Getlicherman, C. Giessner-Prettre, J. Maddaluno, *Inorg. Chem.*, **1997**, *36*, 3455; (m) R. C. Holz, J. M. Bradshaw, B. Bennett, *Inorg. Chem.*, **1998**, *37*, 1219; (n) T. Lu, X. Zhuang, Y. Li, S.

- Chen, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, *126*, 4760; (o) R. C. Holz, B. Bennett, G. Chen, L. -J. Ming, *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, *120*, 6329; (p) J. A. Farrar, F. Neese, P. Lappalainen, P. M. H. Kroneck, M. Saraste, W. G. Zumft, A. J. Thomson, *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, *118*, 11501.
- [2] *Electron Paramagnetic Resonance*, J. Owen, E. A. Harris, en: S. Geschwind (Ed.), Plenum, New York, **1972**, 427.
- [3] (a) D. J. Hodson, *Prog. Inorg. Chem.*, **1975**, *19*, 173; (b) V. H. Crawford, H. W. Richardson, J. R. Wasson, D. J. Hodson, *Inorg. Chem.*, **1976**, *15*, 2107; (c) R. D. Doedens, *Prog. Inorg. Chem.*, **1976**, *21*, 209; (d) M. Kato, Y. Muto, *Coord. Chem. Rev.*, **1988**, *92*, 45; (e) O. Kahn, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1985**, *24*, 834.
- [4] (a) M. Fontecave, J. L. Pierre, *Coord. Chem. Rev.*, **1998**, *170*, 125; (b) P. Gamez, P. G. Aubel, W. L. Driessen, J. Reedijk, *Chem. Soc. Rev.*, **2001**, *30*, 376; (c) K. D. Karlin, Y. Gultneh, *Prog. Inorg. Chem.*, **1987**, *35*, 219; (d) H. C. Liang, M. Dahan, K. D. Karlin, *Curr. Opin. Chem. Biol.*, **1999**, *3*, 168; (e) V. Mahadevan, R. Gebbink, T. D. P. Stack, *Curr. Opin. Chem. Biol.*, **2000**, *4*, 228.
- [5] Jesús Valdés-Martínez, Domingo Salazar-Mendoza, Rubén A. Toscano, *Acta Cryst.*, **2002**, *E58*, m712.
- [6] A. W. Addison, J. Reedijk, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1984**, 1349.
- [7] Pingshan Wang, C. N. Moorefield, M. Panzer, G. R. Newkome, *Chem. Commun.*, **2005**, 4405.

Conclusiones Generales

Este trabajo de investigación, que consistió básicamente en un estudio exploratorio, sistemático y de diseño, tanto en la química de coordinación como en la química supramolecular del cobre(II), arrojó los siguientes resultados ya discutidos en cada uno de los seis capítulos que componen esta tesis:

1. Se obtubieron bloques constructores de tipo $[\text{Cu}(\text{N},\text{N},\text{N})]^{2+}$ con ácidos mono- o dicarboxílicos aromáticos. Donde el ligante (N,N,N) representa a las aminas tridentadas dietilentriamina (dien), 1,1,4,7,7-pentametilendietilentriamina (pmedien), 2,2':6',2''-terpiridina (terpi) y 4'-fenil-2,2':6',2''-terpiridina (fenil-terpi).
2. Dichos bloques constructores presentan la misma geometría molecular al rededor del centro de Cu(II), una pirámide de base cuadrada.
3. Los bloques constructores generaron diversas estructuras a nivel supramolecular, manteniendo la misma geometría molecular:
 - Polímeros de coordinación 1D.
 - Cadenas 1D enlazadas por puentes de hidrógeno.
 - Canales formados a través de puentes de hidrógeno que encierran aniones (empleando ligantes nicotinato e isonicotinato).
 - Cadenas 1D conectadas a través de puentes de hidrógeno y apilamiento $\pi - \pi$ de anillos aromáticos (empleando ligantes nicotinato e isonicotinato).
 - Dímeros di- y tetranucleares centrosimétricos.

4. Se logró hacer un estudio sistemático de la diversidad topológica que presentan estas estructuras supramoleculares.

Con lo cuál, se logró la siguiente contribución:

1. El control de la geometría de coordinación en tectones tipo $[\text{Cu}(\text{N},\text{N},\text{N})]^{2+}$
2. La construcción de diversas estructuras supramoleculares a partir de estos tectones.
3. La determinación de la influencia de las aminas tridentadas N,N,N:
 - La dien genera polímeros de coordinación.
 - La pmedien genera moléculas aisladas.
 - La terpi genera dímeros di- y tetranucleares centrosimétricos.
 - La terpi y fenil-terpi pueden generar cadenas 1D enlazadas por puentes de hidrógeno, cadenas 1D conectadas a través de puentes de hidrógeno y apilamiento $\pi - \pi$ de anillos aromáticos y canales formados a través de aniones vía puentes de hidrógeno.
4. El diseño de cristales a partir de compuestos de Cu(II) geoméricamente controlados.

Apéndice

Datos cristalográficos

Capítulo 2:

Compuesto	1	2	3
Formula empírica	$C_{15}H_{20}ClCuN_3O_6$	$C_{20}H_{23}Cl_4CuN_3O_{10}$	$C_{16}H_{28}Cl_4Cu_2N_6O_{16}$
Peso fórmula, g mol ⁻¹	437.34	670.76	829.34
Tamaño del cristal, mm ³	0.02x0.20x0.26	0.04x0.11x0.34	0.19x0.17x0.07
Intervalo del ángulo θ , °	2.4-25.0	2.0-25.0	2.28-24.88
Intervalo de los índices			
h	-17, 17	-9, 9	-21, 21
k	-15, 15	-15, 15	-18, 18
l	-10, 10	-17, 17	-21, 21
Sistema Cristalino	Monoclínico	Monoclínico	Monoclínico
Grupo espacial	$P2_1/c$	$P2_1/c$	$P2_1/n$
a , Å	14.4460(10)	12.7900(10)	14.1160(12)
b , Å	7.9810(10)	13.4210(10)	7.8782(7)
c , Å	17.7090(10)	15.246(2)	25.917(2)
α , °	90	90	90
β , °	110.7010(10)	96.205(2)	101.162(2)
γ , °	90	90	90
V , Å ³	1909.4(3)	2601.7(4)	2827.7(4)
Z	4	4	4
ρ_{calc} , g cm ⁻³	1.521	1.712	1.948
F(000)	900	1364	1680
μ (MoK α), mm ⁻¹	1.319	1.310	1.968
T, K	293	293	293
Reflecciones Colectadas	15128	20691	24101
Reflecciones Independientes	3370	4590	7164
R_{int}	0.064	0.082	0.0855
Refl. Obs. [$I > 2\sigma(I)$]	2173	2834	4501
Parámetros de refinamiento	250	387	605
Densidad residual ^a			
$\Delta\rho_{max}$, e Å ³	0.55	0.65	0.680
$\Delta\rho_{min}$, e Å ³	-0.31	-0.41	-0.381
$R_1[F^2 > 2\sigma(F^2)]^b$	0.0407	0.0451	0.0501
$wR_2(F^2)^c$	0.0573	0.0875	0.1337
Ajuste de refinamiento S^d	0.96	1.01	1.007

^aLa diferencia más grande entre pico y hueco.

^b $R_1 = [\sum (\|F_0\| - |F_c|) / \sum |F_0|]$.

^c $wR_2 = [\sum [w(F_0^2 - F_c^2)^2] / \sum [w(F_0^2)^2]]^{1/2}$.

^d $S = [\sum [w(F_0^2 - F_c^2)^2] / (n - p)]^{1/2}$.

Capítulo 2:

Compuesto	4
Formula empírica	$C_{25}H_{28}CuN_6O_{13}$
Peso fórmula, g mol ⁻¹	684.07
Tamaño del cristal, mm ³	0.12x0.37x0.39
Intervalo del ángulo θ , °	1.8-25.3
Intervalo de los índices h, k, l	-8, 8; -27, 27; -21, 21
Sistema Cristalino	Ortorrombico
Grupo espacial	<i>Pbcm</i>
a, Å	7.0860(10)
b, Å	22.965(2)
c, Å	17.8460(10)
α , °	90
β , °	90
γ , °	90
V, Å ³	2904.1(5)
Z	4
ρ_{calc} , g cm ⁻³	1.565
F(000)	1412
μ (MoK α), mm ⁻¹	0.830
T, K	294
Reflecciones Colectadas	23042
Reflecciones Independientes	2740
R_{int}	0.039
Refl. Obs. [$I > 2\sigma(I)$]	2400
Parámetros de refinamiento	241
Densidad residual ^a	
$\Delta\rho_{max}$, e Å ³	0.26
$\Delta\rho_{min}$, e Å ³	-0.25
$R_1[F^2 > 2\sigma(F^2)]^b$	0.0331
$wR_2(F^2)^c$	0.0870
Ajuste de refinamiento S^d	1.04

^aLa diferencia más grande entre pico y hueco.

^b $R_1 = [\sum (||F_0| - |F_c||) / \sum |F_0|]$.

^c $wR_2 = [\sum [w(F_0^2 - F_c^2)^2] / \sum [w(F_0^2)^2]]^{1/2}$.

^d $S = [\sum [w(F_0^2 - F_c^2)^2] / (n - p)]^{1/2}$.

Capítulo 3:

Compuesto	5	6	7
Formula empírica	$C_{18}H_{34}ClCuN_3O_4$	$C_{20}H_{32}ClCuN_3O_3$	$C_{16}H_{31}ClCuN_4O_7$
Peso fórmula, g mol ⁻¹	503.48	525.49	490.45
Tamaño del cristal, mm ³	0.34x0.14x0.06	0.08x0.26x0.34	0.08x0.10x0.26
Intervalo del ángulo θ , °	2.23-30.94	2.3-25.0	1.9-25.0
Intervalo de los índices			
h	-10, 10	-18, 18	-11, 11
k	-16, 16	-13, 13	-16, 15
l	-21, 21	-17, 17	-20, 20
Sistema Cristalino	Ortorómbico	Monoclínico	Ortorómbico
Grupo espacial	$P2_1$	$P2_1/c$	$P2_1$
a , Å	8.3212(11)	15.6886(10)	10.0220(6)
b , Å	13.5457(17)	11.7644(7)	13.4586(8)
c , Å	20.944(3)	15.0806(9)	17.1128(11)
α , °	90	90	90
β , °	90	116.2080(10)	90
γ , °	90	90	90
V , Å ³	2358.9(5)	2498.7(3)	2308.2(2)
Z	4	4	4
ρ_{calc} , g cm ⁻³	1.418	1.397	1.411
$F(000)$	1060	1100	1028
$\mu(\text{MoK}\alpha)$, mm ⁻¹	1.081	1.024	1.103
T , K	291(2)	291	291
Reflecciones Colectadas	16952	19941	19022
Reflecciones Independientes	7215	4388	4058
R_{int}	0.0576	0.049	0.060
Ref. Obs. [$I > 2\sigma(I)$]	4503	2908	2389
Parámetros de refinamiento	573	308	271
Densidad residual ^a			
$\Delta\rho_{max}$, e Å ³	0.496	0.45	0.47
$\Delta\rho_{min}$, e Å ³	-0.450	-0.44	-0.25
$R_1[F^2 > 2\sigma(F^2)]^b$	0.0654	0.0475	0.0498
$wR_2(F^2)^c$	0.1630	0.1077	0.1053
Ajuste de refinamiento S^d	0.950	0.98	0.96

^aLa diferencia más grande entre pico y hueco.

^b $R_1 = [\sum(|F_0| - |F_c|)] / \sum |F_0|$.

^c $wR_2 = [\sum [w(F_0^2 - F_c^2)^2] / \sum [w(F_0^2)^2]]^{1/2}$.

^d $S = [\sum [w(F_0^2 - F_c^2)^2] / (n - p)]^{1/2}$.

Capítulo 4:

Compuesto	8	9	10
Formula empírica	$C_{22}H_{16}ClFN_3O_7Cu$	$C_{22}H_{17}ClFN_3O_7Cu$	$C_{31}H_{21}Cl_4N_3O_{10}Cu$
Peso fórmula, g mol ⁻¹	552.38	553.39	800.85
Tamaño del cristal, mm ³	0.10x0.12x0.40	0.09x0.13x0.34	0.36x0.08x0.06
Intervalo del ángulo θ , °	2.25-30.96	2.54-30.89	2.43-30.94
Intervalo de los índices			
<i>h</i>	-8, 8	-10, 10	-8, 8
<i>k</i>	-13, 13	-24, 24	-39, 39
<i>l</i>	-16, 16	-15, 15	-15, 15
Sistema Cristalino	Triclínico	Monoclínico	Monoclínico
Grupo espacial	P_1	$P2_1/n$	$P2_1/c$
<i>a</i> , Å	7.4640(5)	8.4714(7)	7.3808(6)
<i>b</i> , Å	11.7638(8)	20.2757(17)	32.937(3)
<i>c</i> , Å	13.5851(9)	13.3148(11)	13.1837(11)
α , °	81.1320(10)	90	90
β , °	79.1240(10)	100.051(2)	
γ , °	73.0270(10)	90	90
<i>V</i> , Å ³	1114.14(13)	2251.9(3)	3160.7(5)
<i>Z</i>	2	2	8
ρ_{calc} , g cm ⁻³	1.647	1.632	1.683
F(000)	1284	2456	2568
μ (MoK α), mm ⁻¹	1.159	1.147	1.094
T, K	291(2)	293(2)	291(2)
Reflecciones Colectadas	9162	18210	25681
Reflecciones Independientes	3914	3963	5553
R_{int}	0.0327	0.0869	0.0855
Refl. Obs. [$I > 2\sigma(I)$]	3148	2046	4844
Parámetros de refinamiento	329	335	460
Densidad residual ^a			
$\Delta\rho_{max}$, e Å ³	0.785	0.755	0.669
$\Delta\rho_{min}$, e Å ³	-0.538	-0.715	-0.479
$R_1[F^2 > 2\sigma(F^2)]^b$	0.0472	0.0597	0.1027
$wR_2(F^2)^c$	0.1336	0.1245	0.0140
Ajuste de refinamiento S^d	1.00.	0.95	0.82

^aLa diferencia más grande entre pico y hueco.

^b $R_1 = [\sum (||F_0| - |F_c||) / \sum |F_0|]$.

^c $wR_2 = [\sum [w(F_0^2 - F_c^2)^2] / \sum [w(F_0^2)^2]]^{1/2}$.

^d $S = [\sum [w(F_0^2 - F_c^2)^2] / (n - p)]^{1/2}$.

Capítulo 4:

Compuesto	11	12	13
Formula empírica	$C_{46}H_{33}ClF_8N_6O_{18}Cu_2$	$C_{28}H_{20}ClN_3O_{6,50}Cu$	$C_{28}H_{21}ClFN_3O_7Cu$
Peso fórmula, g mol ⁻¹	1272.31	601.47	629.47
Tamaño del cristal, mm ³	0.34x0.14x0.06	0.09x0.09x0.30	0.06x0.10x0.50
Intervalo del ángulo θ , °	2.29-30.92	2.2-25.00	2.32-25.19
Intervalo de los índices			
h	-9, 9	-12, 12	-12, 12
k	-30, 30	-22, 22	-21, 22
l	-14, 14	-32, 32	-33, 33
Sistema Cristalino	Monoclínico	Ortorómbico	Ortorómbico
Grupo espacial	$P2_1$	$Pbca$	$Pbca$
a , Å	10.2160(10)	10.1875(6)	10.2160(10)
b , Å	18.5140(10)	18.5090(10)	18.5140(10)
c , Å	27.606(2)	27.478(2)	27.606(2)
α , °90	90	90	90
β , °	96.488(1)	90	90
γ , °	90	90	90
V , Å ³	2420.2(2)	5181.3(6)	5221.4(7)
Z	2	2	8
ρ_{calc} , g cm ⁻³	1.746	1.542	1.602
$F(000)$	1284	2456	2568
μ (MoK α), mm ⁻¹	1.050	0.998	1.001
T , K	293(2)	291	294
Reflecciones Colectadas	19951	40164	41217
Reflecciones Independientes	8524	4557	4772
R_{int}	0.0459	0.1013	0.0430
Ref. Obs. [$I > 2\sigma(I)$]	6760	2638	3076
Parámetros de refinamiento	763	356	413
Densidad residual ^a			
$\Delta\rho_{max}$, e Å ³	0.691	0.620	0.452
$\Delta\rho_{min}$, e Å ³	-0.209	-0.300	-0.420
$R_1[F^2 > 2\sigma(F^2)]^b$	0.0388	0.0517	0.0443
$wR_2(F^2)^c$	0.0725	0.1027	0.0990
Ajuste de refinamiento S^d	0.85	0.88	0.90

^aLa diferencia más grande entre pico y hueco.

^b $R_1 = [\sum(|F_0| - |F_c|) / \sum |F_0|]$.

^c $wR_2 = [\sum [w(F_0^2 - F_c^2)^2] / \sum [w(F_0^2)^2]]^{1/2}$.

^d $S = [\sum [w(F_0^2 - F_c^2)^2] / (n - p)]^{1/2}$.

Capítulo 5:

Compuesto	14	15	16
Formula empírica	$C_{36}H_{30}Cl_3Cu_2N_7O_{16}$	$C_{36}H_{30}Cu_2N_{10}O_{13}$	$C_{36}H_{30}Cl_3Cu_2N_7O_{16}$
Peso fórmula, g mol ⁻¹	1050.10	937.78	1050.10
Tamaño del cristal, mm ³	0.34x0.14x0.06	0.38x0.08x0.08	0.19x0.17x0.07
Intervalo del ángulo θ , °	2.23-30.94	2.30-30.95	2.28-24.88
Intervalo de los índices			
<i>h</i>	-10, 10	-16, 16	-21, 21
<i>k</i>	-9, 9	-15, 15	-22, 22
<i>l</i>	-10, 10	-17, 17	-21, 21
Sistema Cristalino	Triclínico	Triclínico	Triclínico
Grupo espacial	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$
<i>a</i> , Å	8.6916(11)	8.2779(9)	8.4388(5)
<i>b</i> , Å	13.8579(17)	13.3119(15)	14.8407(9)
<i>c</i> , Å	18.2690(2)	18.962(2)	18.371(1)
α , °	106.508(3)	108.232(3)	113.371(1)
β , °	94.0910(3)	94.944(3)	90.083(2)
γ , °	101.621(10)	103.550(2)	104.467(1)
<i>V</i> , Å ³	2047.0(4)	1900.4(4)	2034.0(2)
<i>Z</i>	2	2	2
ρ_{calc} , g cm ⁻³	1.704	1.639	1.715
F(000)	1064	956	1064
μ (MoK α), mm ⁻¹	1.317	1.201	1.326
T, K	291(2)	291(2)	293(2)
Reflecciones Colectadas	16952	15665	24101
Reflecciones Independientes	7215	6688	7164
<i>R</i> _{int}	0.0576	0.0684	0.0855
Refl. Obs. [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	4503	4077	4501
Parámetros de refinamiento	573	566	605
Densidad residual ^a			
$\Delta\rho_{max}$, e Å ³	0.496	0.680	0.504
$\Delta\rho_{min}$, e Å ³	-0.450	-0.327	-0.381
$R_1[F^2 > 2\sigma(F^2)]^b$	0.0654	0.0508	0.0501
$wR_2(F^2)^c$	0.1630	0.1019	0.1337
Ajuste de refinamiento <i>S</i> ^d	0.950	0.862	1.007

^aLa diferencia más grande entre pico y hueco.

^b $R_1 = |\sum(|F_0| - |F_c|)| / \sum |F_0|$.

^c $wR_2 = [\sum [w(F_0^2 - F_c^2)^2] / \sum [w(F_0^2)^2]]^{1/2}$.

^d $S = [\sum [w(F_0^2 - F_c^2)^2] / (n - p)]^{1/2}$.

Capítulo 5:

Compuesto	17	18
Formula empírica	$C_{36}H_{28}B_3Cu_2F_{12}N_7O_3$	$C_{48}H_{36}Cl_3Cu_2N_7O_{16}$
Peso fórmula, g mol ⁻¹	994.16	1200.27
Tamaño del cristal, mm ³	0.49x0.20x0.18	0.28x0.10x0.06
Intervalo del ángulo θ , °	2.28-25.37	2.37-31.34
Intervalo de los índices h, k, l	-13, 13; -16, 16; -18, 18	-15, 15; -16, 16; -17, 17
Sistema Cristalino	Triclínico	Triclínico
Grupo espacial	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$
a, Å	11.1270(1)	12.9710(18)
b, Å	14.0950(1)	13.8599(19)
c, Å	14.9610(1)	14.5870(2)
α , °	61.9300(1)	100.826(3)
β , °	88.8220(2)	100.589(4)
γ , °	70.5770(1)	102.286(4)
V, Å ³	1926.4(3)	2447.4(6)
Z	2	2
ρ_{calc} , g cm ⁻³	1.714	1.629
F(000)	996	1220
μ (MoK α), mm ⁻¹	1.211	1.113
T, K	294(2)	293(2)
Reflecciones Colectadas	16276	20112
Reflecciones Independientes	7062	8628
R_{int}	0.0459	0.1013
Ref. Obs. [$I > 2\sigma(I)$]	4618	3278
Parámetros de refinamiento	676	675
Densidad residual ^a		
$\Delta\rho_{max}$, e Å ³	0.747	0.605
$\Delta\rho_{min}$, e Å ³	-0.404	-0.504
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)]^b$	0.0422	0.0709
$wR(F^2)^c$	0.0897	0.1440
Ajuste de refinamiento S^d	0.868	0.810

^aLa diferencia más grande entre pico y hueco.

^b $R = [\sum(|F_0| - |F_c|)] / \sum |F_0|$.

^c $wR = [\sum [w(F_0^2 - F_c^2)^2] / \sum [w(F_0^2)^2]]^{1/2}$.

^d $S = [\sum [w(F_0^2 - F_c^2)^2] / (n - p)]^{1/2}$.

Capítulo 5:

Compuesto	19	20
Formula empírica	$C_{48}H_{38}B_3Cu_2F_{12}N_7O_4$	$C_{27}H_{19}ClCuN_4O_6$
Peso fórmula, g mol ⁻¹	1164.36	594.45
Tamaño del cristal, mm ³	0.18x0.14x0.07	0.35x0.04x0.04
Intervalo del ángulo θ , °	2.45-25.22	2.32-31.22
Intervalo de los índices h, k, l	-15, 15; -16, 16; -17, 17	-9, 9; -15, 15; -29, 29
Sistema Cristalino	Triclínico	Ortorómbico
Grupo espacial	$P\bar{1}$	Pc_a2_1
a, Å	12.947(1)	8.0318(8)
b, Å	13.800(1)	12.6586(12)
c, Å	14.464(1)	24.387(2)
α , °	101.324(1)	90
β , °	101.072(1)	90
γ , °	101.726(1)	90
V, Å ³	2407.6(3)	2479.4(4)
Z	2	4
ρ_{calc} , g cm ⁻³	1.606	1.592
F(000)	1176	1212
μ (MoK α), mm ⁻¹	0.984	1.041
T, K	294(2)	291(2)
Reflecciones Colectadas	20333	18967
Reflecciones Independientes	8831	4355
R_{int}	0.0430	0.1008
Refl. Obs. [$I > 2\sigma(I)$]	5861	2784
Parámetros de refinamiento	848	346
Densidad residual ^a		
$\Delta\rho_{max}$, e Å ³	0.450	0.972
$\Delta\rho_{min}$, e Å ³	-0.285	-0.468
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)]^b$	0.0543	0.0534
wR(F ²) ^c	0.1405	0.0800
Ajuste de refinamiento S^d	1.019	0.824

^aLa diferencia más grande entre pico y hueco.

^b $R = [\sum(|F_0| - |F_c|) / \sum |F_0|]$.

^c $wR = [\sum [w(F_0^2 - F_c^2)^2] / \sum [w(F_0^2)^2]]^{1/2}$.

^d $S = [\sum [w(F_0^2 - F_c^2)^2] / (n - p)]^{1/2}$.

Capítulo 6:

Compuesto	21	22	23
Formula empírica	$C_{44}H_{32}Cl_2Cu_2N_6O_{12}$	$C_{46}H_{22}F_8Cu_2N_6O_8$	$C_{76}H_{44}Cl_4F_8Cu_4N_{12}O_{20}$
Peso fórmula, g mol ⁻¹	1034.76	1065.80	2057.23
Tamaño del cristal, mm ³	0.06x0.06x0.45	0.08x0.26x0.34	0.08x0.13x0.30
Intervalo del ángulo θ , °	1.6-27.5	2.3-25.0	1.6-25.0
Intervalo de los índices			
h	-31, 31	-18, 18	-15, 15
k	-20, 20	-13, 13	-29, 29
l	-15, 15	-17, 17	-15, 15
Sistema Cristalino	Monoclínico	Triclínico	Monoclínico
Grupo espacial	$C2/c$	P_1	$P2_1/n$
a , Å	24.267(3)	9.6850(10)	12.7752(8)
b , Å	16.088(3)	10.5570(10)	24.8336(15)
c , Å	12.093(2)	12.3960(10)	13.2397(8)
α , °	90	107.106(2)	90
β , °	115.822(2)	100.958(2)	113.3430(10)
γ , °	90	96.02(2)	90
V , Å ³	4249.8(10)	1171.67(19)	3856.6(4)
Z	4	1	2
ρ_{calc} , g cm ⁻³	1.418	1.510	1.772
$F(000)$	1060	534	2064
μ (MoK α), mm ⁻¹	1.200	0.998	1.336
T , K	293	291	291
Reflecciones Colectadas	20922	19941	31343
Reflecciones Independientes	4881	4388	6781
R_{int}	0.102	0.049	0.063
Ref. Obs. [$I > 2\sigma(I)$]	2237	2908	4203
Parámetros de refinamiento	315	308	614
Densidad residual ^a			
$\Delta\rho_{max}$, e Å ³	1.40	0.45	0.50
$\Delta\rho_{min}$, e Å ³	-0.50	-0.44	-0.32
$R_1[F^2 > 2\sigma(F^2)]^b$	0.0839	0.0475	0.0402
$wR_2(F^2)^c$	0.2135	0.1077	0.0749
Ajuste de refinamiento S^d	1.01	0.98	0.82

^aLa diferencia más grande entre pico y hueco.

^b $R_1 = [\sum(|F_0| - |F_c|)] / \sum |F_0|$.

^c $wR_2 = [\sum [w(F_0^2 - F_c^2)^2] / \sum [w(F_0^2)^2]]^{1/2}$.

^d $S = [\sum [w(F_0^2 - F_c^2)^2] / (n - p)]^{1/2}$.

Artículos publicados

Controlling the geometry of Cu(II) tectons to build one-dimensional hydrogen bonded chains†‡

Sergio Martínez-Vargas, Simón Hernández-Ortega, Rubén A. Toscano, Domingo Salazar-Mendoza and Jesús Valdés-Martínez*

Received 6th June 2007, Accepted 30th August 2007

First published as an Advance Article on the web 10th September 2007

DOI: 10.1039/b708585k

Through an analysis of the Cambridge Structural Database, CSD, we found that Cu(II) complexes with planar tridentate amines and two monodentate ligands tend to present a square pyramidal geometry. We decided to test the 2,2':6'2"-terpyridine, tpy, as a ternary ligand to build [Cu(tpy)(CA)(H₂O)] tectons, CA representing an organic carboxylate, in the supramolecular synthesis of an H-bonded coordination compound. Six new crystal structures are reported and analyzed with other similar compounds reported in the CSD. In all of them a square pyramidal geometry and 1-D supramolecular structures are obtained through an O-H...O hydrogen bond between the coordinated water molecule and one O atom from the carboxylate ligand. Thus, molecular and supramolecular control over the Cu(II) complexes is achieved.

1 Introduction

The synthesis of designed solid state functional materials is an important field of research in modern chemistry. One of the more successful strategies used in this field, usually called crystal engineering, is the so called Desiraju-Wuest approach. This approach requires on the one hand reliable molecular building blocks with simple geometries that will be maintained during the synthesis process, and on the other hand robust intermolecular interactions that will organize the molecular building blocks through self-assembly processes into networks with predictable connectivity. The molecular building blocks containing the self-recognition functional groups were called tectons by Wuest.^{1,2} The geometry arrangement obtained through intermolecular interactions were defined by Desiraju as supramolecular synthons.³

The most widely used intermolecular interactions are hydrogen bonds, this is due to the fact that they are relatively strong and directional. In metal containing systems, the metal-ligand bond is also used as a supramolecular interaction. The synthesis of coordination frameworks (or coordination polymers) is a very active field of research. Such metal centers are introduced into networks mainly for two reasons, firstly, their presence incorporates the properties of the metal into the network, the second reason is that metal centers provide geometric features not found in organic chemistry. Copper(II) is a very interesting metal ion due to its magnetic properties.

Unfortunately, from the point of view of structural consistency, Cu(II) displays a very varied and unpredictable coordination chemistry, which makes it all the more difficult to incorporate such ions into extended assemblies with a predetermined topology and connectivity. As an example of this situation, in a recent study we were able to control the supramolecular structure of Cu(II) complexes with carboxylic acids using isonicotinamide as a second ligand with two functions. On the one hand, the pyridine N atom coordinates to the Cu(II) ion, and on the other hand the amide group forms self-complementary H-bonds generating 1D chains. Unfortunately, we had no control on the geometry around the metal ion, so a diversity of geometries were obtained.⁴ Looking for a solution to this problem we found some reports which indicate that tridentate amines induce pentacoordination around Cu(II) ions;⁵ however, to the best of our knowledge, there are no systematic studies that confirm this possible control on the geometry of the metal ion. An analysis of the Cambridge Structural Database, CSD, reported here, indicates that in fact a square pyramid is the favored geometry for Cu(II) complexes with tridentate amines. Thus, we decided to start a study of different tridentate amines with the hypothesis that these ligands will act as blocking ligands and control the geometry of the metal complex, and in this way we will obtain reliable tectons for supramolecular synthesis. As a starting point we decided to use a rather rigid ligand, the 2,2':6'2"-terpyridine (tpy), to guarantee the planarity of the ligand.

As a second ligand we decided to use carboxylic acids, based on the fact that they are accessible ligands with a very interesting coordination chemistry. If through the use of tridentate amines we are able to control the geometry of the metal ion, we will be able to study the rich chemistry of copper complexes with carboxylic acids in systems where there will be control of at least one variable, namely the geometry around the metal center. This understanding will allow the design of molecular materials with specific properties, for example,

Instituto de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, Circuito Exterior, Ciudad Universitaria, 04510, Coyoacán, Cd. México, D.F. México. E-mail: jvaldes@servidor.unam.mx

† CCDC reference numbers 649820–649825. For crystallographic data in CIF or other electronic format see DOI: 10.1039/b708585k

‡ Electronic supplementary information (ESI) available: hydrogen bonds (Table S1); analysis of short ring interactions (Table S2); distortion parameter τ and angular coordinates for structures reported on CSD (Table S3); intermolecular interactions, hydrogen bonds geometries (Å, °) for structures reported on CSD (Table S4). See DOI: 10.1039/b708585k

molecular magnets. In this study we used monocarboxylic (HCA) and dicarboxylic acids (H₂DCA). The H₂DCA have two interesting features: on the one hand, if they act as dianions (DCA) with copper(II) there will be no need of other counter-anions which may interfere unpredictably with the H-bonding. On the other hand, it is possible, by changing the pH, to obtain the monoanion (HDCA) of the dicarboxylic acid, increasing in this way the number of H-bond donors available to organize the molecules in the crystal. The expected tectons as well as the different carboxylic acids used are shown in Scheme 1.

Aiming at molecular and supramolecular control in Cu(II) complexes, in this paper we present and analyze the crystal structures of the following compounds: (aqua)(2-fluorobenzoato-*k* O)-(2,2' : 6'2"-terpyridine *k*³ *N,N',N''*)copper(II), perchlorate, **1**, (aqua)(4-fluorobenzoato-*k* O)-(2,2' : 6'2"-terpyridine *k*³ *N,N',N''*)copper(II), perchlorate, **2**, (aqua)(4,5-dichlorophthalato-*k*² *O,O'*)-(2,2' : 6'2"-terpyridine-*k*³ *N,N',N''*)copper(II), trihydrate, **3**, (aqua)(4,5-dichlorophthalato-*k*² *O,O'*)-(2,2' : 6'2"-terpyridine-*k*³ *N,N',N''*)copper(II), 4,5-dichlorophthalato, hydrate, **4**, (aqua)(tetrafluorophthalato-*k*² *O,O'*)-(2,2' : 6'2"-terpyridine-*k*³ *N,N',N''*)copper(II), perchlorate, **5**, (aqua)(2,3-naphthalato-*k*² *O,O'*)-(2,2' : 6'2"-terpyridine-*k*³ *N,N',N''*)copper(II), trihydrate, **6**.

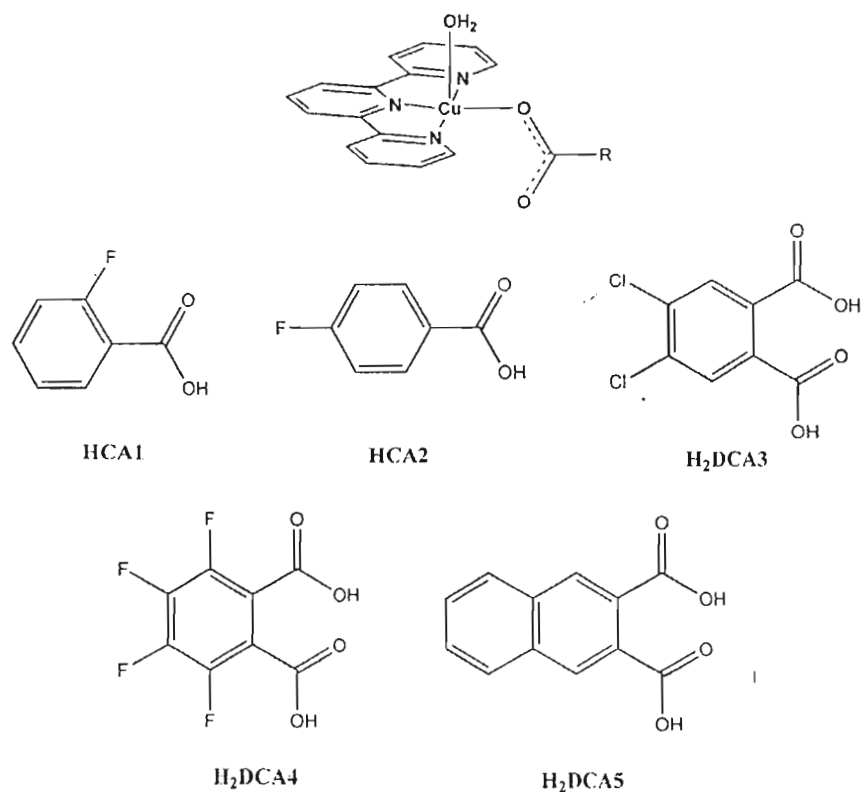
2 Experimental

All chemicals were purchased from Aldrich and used without further purification.

The compounds were prepared by adding the stoichiometric amounts of aqueous solution of copper(II) perchlorate hexahydrate to 2,2' : 6'2"-terpyridine dissolved in ethanol with continuous stirring, followed by the addition of the corresponding carboxylic acid dissolved in the minimum volume of hot water. The reaction mixtures were stirred while gently heating for 30 min. The solutions obtained were let to evaporate slowly at room temperature, to obtain single crystals suitable for X-ray structure determination.

Aqua-(2-fluorobenzoato-*k* O)-(2,2' : 6'2"-terpyridine *k*³ *N,N',N''*)copper(II), perchlorate, **1**. An aqueous solution (5 ml) of Cu(ClO₄)₂·6H₂O (37.0 mg, 0.1 mmol) was added to an ethanolic solution (10 ml) of 2,2' : 6'2"-terpyridine (23.3 mg, 0.10 mmol) whilst stirring, followed by the addition of 2-fluorobenzoic acid (HCA1, 14.0 mg, 0.10 mmol) dissolved in hot water (5 ml) to form a light-blue solution. Light-blue single crystals, suitable for X-ray structure determination, were obtained by slow evaporation at room temperature after a week. Yield: 40.9 mg, 74%.

Aqua-(4-fluorobenzoato-*k* O)-(2,2' : 6'2"-terpyridine-*k*³ *N,N',N''*)copper(II), perchlorate, **2**. An aqueous solution



Scheme 1 Tecton and the different carboxylic acids used in this study.

(5 ml) of $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (37.2 mg, 0.1 mmol) was mixed with an ethanolic solution (10 ml) of 2,2' : 6',2''-terpyridine (23.3 mg, 0.10 mmol). 4-Fluorobenzoic acid (HCA2, 14.0 mg, 0.10 mmol) dissolved in hot water (5 ml) was then added whilst stirring. The solution turned light-blue. After a week at room temperature light-blue single crystals suitable for X-ray structure determination were produced by slow evaporation. Yield: 39.8 mg, 72%.

Aqua-(4,5-dichlorophthalato- k^2 O,O')(2,2' : 6',2''-terpyridine- k^3 N,N',N'')copper(II), trihydrate, **3**. An aqueous solution (5 ml) of $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (37.2 mg, 0.10 mmol) was mixed with 2,2' : 6',2''-terpyridine (30.9 mg, 0.10 mmol) dissolved in ethanol (10 ml), followed by 4,5-dichloro-phthalato ($\text{H}_2\text{DCA3}$, 23.5 mg, 0.10 mmol) dissolved in hot water (5 ml) whilst stirring. NaOH 1.0 N was added until a pH value of ca. 6. The solution turned light-green. Sky-blue single crystals, suitable for X-ray structure determination, were obtained after a week by slow evaporation at room temperature. Yield: 46 mg, 70%.

Aqua-(4,5-dichlorophthalato- k^2 O,O')(2,2' : 6',2''-terpyridine k^3 N,N',N'')copper(II), 4,5-dichlorophthalato, hydrate, **4**. An aqueous solution (5 ml) of $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (37.2 mg, 0.10 mmol) was mixed with 2,2' : 6',2''-terpyridine (30.9 mg, 0.10 mmol) dissolved in ethanol (10 ml), 4,5-dichlorophthalato, ($\text{H}_2\text{DCA3}$, 23.5 mg, 0.10 mmol) dissolved in hot water (5 ml) was then added whilst stirring. The solution turned light-green. Sky-blue single crystals suitable for X-ray structure determination were yielded after a week of slow evaporation at room temperature. Yield: 51.3 mg, 64%.

Aqua-(tetrafluorophthalato- k^2 O,O')(2,2' : 6',2''-terpyridine- k^3 N,N',N'')copper(II), perchlorate, **5**. 2,2' : 6',2''-terpyridine (30.9 mg, 0.10 mmol) dissolved in ethanol (10 ml) and an aqueous solution (5 ml) of $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (37.2 mg, 0.1 mmol), was mixed with tetrafluoro-phthalic acid ($\text{H}_2\text{DCA4}$, 23.8 mg, 0.10 mmol) dissolved in hot water (5 ml) to obtain a light-green solution. The solution was set aside at room temperature until blue single crystals suitable for X-ray structure determination were obtained. Yield: 173 mg, 68%.

Aqua-(2,3-naphthalene-dicarboxylato- k^2 O,O')(2,2' : 6',2''-terpyridine- k^3 N,N',N'')copper(II), trihydrate, **6**. 2,2' : 6',2''-Terpyridine (30.9 mg, 0.10 mmol) dissolved in methanol (10 ml)

and an aqueous solution (5 ml) of $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (37.2 mg, 0.1 mmol), were mixed with 2,3-naphthalene-dicarboxylic acid ($\text{H}_2\text{DCA5}$, 21.6 mg, 0.10 mmol) dissolved in hot water (5 ml) to obtain a light-blue solution. The solution was set aside at room temperature until blue single crystals were obtained. Yield: 46 mg, 72%.

2.1 Crystallography

Single crystals of **1-6** were mounted in random orientation on a glass fiber. The crystal data were collected on a Bruker SMART APEX CCD-based three-circle diffractometer (**1**, **2**, **4**, **5**) or a Siemens P4/PC diffractometer (**3**, **6**) using graphite monochromated Mo $K\alpha$ ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) radiation at 293(2) K with SMART software.^{6a} or XSCANS.^{6b} The data were corrected by absorption effects with analytical (**1**, **2**, **4**, **5**) or ψ -scans (**3**, **6**). The structures were solved by direct methods (SHELXS-97)⁷ and refined with all data by full matrix least squares using SHELXL.⁸ All non-hydrogen atoms were localized from the difference electron density map and refined anisotropically. The hydrogen atoms were placed in geometrically idealized positions [0.97 Å (CH_2) and 0.96 Å (CH_3)] tied to the parent atom with $U_{\text{iso}}(\text{H}) = 1.2 U_{\text{eq}}\text{C}(\text{sp}^2)$ and $1.5 U_{\text{eq}}\text{C}(\text{sp}^3)$ for $\text{C}(\text{sp}^3)$ and refined using the riding model. Geometric calculations were done using Platon.⁹ Table 1 provides crystallographic details for **1-6**. Selected bond distances and angles for **1-6** are presented in Table 2. Tables of hydrogen bonds and π - π interactions are submitted as supplementary material.† CCDC 617692–617698 contains the supplementary crystallographic data for this paper. These data can be obtained free of charge from The Cambridge Crystallographic Data Centre via http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif.

The data base study was computed using the Cambridge Structural Database (CSD), version 5.28 (May 2007) containing 415246 entries.¹⁰ The only structures considered were those with no error, an R factor of less than 0.75 and 3-D coordinates determined. A ligand was considered planar tridentate when the dihedral angles between Cu-X-Y-Z was between 150 and 180° (where X, Y and Z represent the coordinated donor atoms). Also, only those producing

Table 1 Crystal data and details of the structure determination for compounds **1-6**

	1	2	3	4	5	6
Formula	$\text{C}_{22}\text{H}_{16}\text{ClFN}_3\text{O}_2\text{Cu}$	$\text{C}_7\text{H}_7\text{ClFN}_3\text{O}_2\text{Cu}$	$\text{C}_{21}\text{H}_{17}\text{Cl}_2\text{N}_3\text{O}_2\text{Cu}$	$\text{C}_{11}\text{H}_7\text{Cl}_4\text{N}_3\text{O}_{10}\text{Cu}$	$\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{ClF}_2\text{N}_6\text{O}_{18}\text{Cu}_2$	$\text{C}_{27}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_8\text{Cu}$
$M_r/\text{g mol}^{-1}$	552.38	553.39	601.87	800.85	1272.31	591.46
Crystal system	Triclinic	Monoclinic	Triclinic	Monoclinic	Monoclinic	Triclinic
Space group	$P\bar{1}$	$P2_1/n$	$P\bar{1}$	$P2_1/c$	$P2_1$	$P\bar{1}$
$a/\text{Å}$	7.4640(5)	8.4714(7)	7.359(1)	7.3808(6)	10.216(1)	7.032(1)
$b/\text{Å}$	11.7638(8)	20.276(2)	12.348(1)	32.937(3)	18.514(1)	12.785(2)
$c/\text{Å}$	13.5851(9)	13.315(1)	13.870(2)	13.184(1)	27.606(2)	14.381(2)
$\alpha/^\circ$	81.132(1)	90	87.08(1)	90	90	86.59(2)
$\beta/^\circ$	79.124(1)	100.051(2)	81.66(1)	99.534(2)	96.488(1)	85.08(2)
$\gamma/^\circ$	73.027(1)	90	78.55(1)	90	90	84.95(1)
$V/\text{Å}^3$	1114.1(1)	2251.9(3)	1221.9(3)	3160.7(5)	2420.2(2)	1281.4(3)
Z	2	4	2	4	2	2
Reflections collected	9162	18210	4327	25681	19951	4907
Indep. reflections	3914	3963	3998	5553	8524	4504
R_{int}	0.033	0.0869	0.0644	0.1027	0.0388	0.0315
Obs. refl. [$I > 2\sigma(I)$]	3148	2046	3243	4844	6760	3786
$R_{\text{w}}R$ [$I > 2\sigma(I)$]	0.0472/0.1336	0.0597/0.1146	0.0369/0.0847	0.0546/0.0821	0.0395/0.0700	0.0465/0.1198
$R_{\text{w}}R$ (all reflect.)	0.0554/0.1291	0.1111/0.1245	0.0520/0.0922	0.1091/0.0914	0.0502/0.0725	0.0609/0.1354

Table 2 Selected bond distances (Å) and angles (°) for compounds 1–6

1							
Cu1–O1	1.916(2)	Cu1–N3	2.011(3)	O1–Cu1–O3	86.9(1)	O3–Cu1–N3	98.3(1)
Cu1–N1	2.034(3)	Cu1–O3	2.276(3)	O3–Cu1–N1	89.8(1)	O1–Cu1–N2	169.0(1)
Cu1–N2	1.933(3)			O3–Cu1–N2	104.0(1)	N1–Cu1–N3	159.7(1)
2							
Cu1–O1	1.897(4)	Cu1–N3	2.024(5)	O1–Cu1–O3	88.5(2)	O3–Cu1–N3	93.1(2)
Cu1–N1	2.030(5)	Cu1–O3	2.291(5)	O3–Cu1–N1	94.0(2)	O1–Cu1–N2	173.4(2)
Cu1–N2	1.927(4)			O3–Cu1–N2	98.0(2)	N1–Cu1–N3	159.6(2)
3							
Cu1–O1	1.932(2)	Cu1–N3	2.036(3)	O1–Cu1–O3	82.2(1)	O3–Cu1–N3	92.5(1)
Cu1–N1	2.027(3)	Cu1–O3	2.214(2)	O3–Cu1–N1	100.0(1)	O1–Cu1–N2	168.6(1)
Cu1–N2	1.951(2)			O3–Cu1–N2	108.6(1)	N1–Cu1–N3	158.5(1)
4							
Cu1–O1	2.168(3)	Cu1–N3	2.035(4)	O1–Cu1–O3	89.9(1)	O3–Cu1–N3	95.4(2)
Cu1–N1	2.033(4)	Cu1–O3	1.938(3)	O3–Cu1–N1	102.2(2)	O1–Cu1–N2	107.3(1)
Cu1–N2	1.941(4)			O3–Cu1–N2	162.4(2)	N1–Cu1–N3	157.8(2)
5							
Cu1–O1	1.928(3)	Cu1–N3	2.022(4)	O1–Cu1–O3	89.5(2)	O3–Cu1–N3	91.5(2)
Cu1–N1	2.027(4)	Cu1–O3	2.218(4)	O3–Cu1–N1	98.0(2)	O1–Cu1–N2	172.0(2)
Cu1–N2	1.937(4)			O3–Cu1–N2	98.5(2)	N1–Cu1–N3	158.7(2)
Cu2–O6	1.912(3)	Cu2–N6	2.015(4)	O6–Cu2–O8	86.7(1)	O8–Cu2–N6	100.9(2)
Cu2–N4	2.044(4)	Cu2–O8	2.301(4)	O8–Cu2–N4	100.9(2)	O6–Cu2–N5	173.3(2)
Cu2–N5	1.934(3)			O8–Cu2–N5	100.0(2)	N4–Cu2–N6	159.1(2)
6							
Cu1–O1	1.922(3)	Cu1–N3	2.045(3)	O1–Cu1–O3	89.5(1)	O3–Cu1–N3	98.7(1)
Cu1–N1	2.045(3)	Cu1–O3	2.262(3)	O3–Cu1–N1	90.3(1)	O1–Cu1–N2	173.8(1)
Cu1–N2	1.949(3)			O3–Cu1–N2	96.2(1)	N1–Cu1–N3	158.2(1)

five-membered rings were considered. As long as Cu(II) presents Jahn–Teller distortions, donor sets of 4 + 1, 4 + 2 and 5 + 1 are common. In this study we considered Cu(II)–L distances up to 3.0 Å as bonding distances, in this way the set with CN = 4 + 1 is included in CN = 5 and 4 + 2 and 5 + 1 are included in CN = 6.

3 Results

3.1 CSD study

A CSD study was done to evaluate the possible use of tridentate ligands to control the geometry of Cu(II) compounds, the main results are presented in Table 3. Firstly, we analyzed the frequency of different coordination numbers,

Table 3 Geometric analysis of the structures of Cu(II) compounds found in the CSD

Structure	Total number of structures	Number of structures with $R < 0.075$
Four-coordinate	685	534
Five-coordinate	7266	6280
Six-coordinate	3252	2835
Seven-coordinate	28	22
Eight-coordinate	9	6
Cu(planar tridentate) ^a , CN = 4	40	33
Cu(planar tridentate), CN = 5	918	825
Cu(planar tridentate), CN = 6	275	232
Cu(planar tridentate), CN = 7	0	0
Cu(planar tridentate), CN = 7	0	0
Cu(planar tridentate)	797	727
(monodentate) ₂ , CN = 5		
Cu(planar tridentate)	72	67
(monodentate) ₃ , CN = 6		
Cu(planar tridentate)(H ₂ O)(CA) ^b	30	29

^a Cu(II) complexes with any planar tridentate ligand. ^b Mono- and dicarboxylic acid.

of Cu(II) compounds, finding that CN = 5 is the more common coordination number in the crystal structures reported in the CSD (64.6%). We then analyzed how frequent these coordination numbers were when tridentate ligands forming two five member rings were used, the pre-eminence of CN = 5 increases to 74.4%. An analysis of the stereochemistry of the complexes with CN = 5 using the model proposed by Kepert¹¹ resulted in a considerable complication due to the large number of structures, but we found that a simple approach with complexes having one planar tridentate ligand and two monodentate ligands was possible. The angle between the two monodentate ligands is around 90° in a square pyramidal structure, SP, and 120° in a trigonal bipyramidal structure, TBP. A graphic including all the structures with CN = 5 and one tridentate ligand clearly indicates that the SP structure is favored, see Fig. 1. When complexes containing a tridentate planar ligand and monodentate ligands are used we found that CN = 5 is a lot more common than CN = 6, 91.7 and 8.3%, respectively, indicating that CN = 5 is clearly preferred.

Considering the previous analysis, a series of six Cu(II) compounds with 2,2':6',2''-terpyridine as a planar tridentate ligand, carboxylic acids and one water molecule were obtained and their single crystal X-ray structures determined. Fig. 2.

3.2 Crystal structures

The crystal structure of **1** contains a [Cu(H₂O)(trpy)(CA1)] cation and a disordered perchlorate anion, Fig. 2a. The CA1 is coordinated in basal position as well as the tridentate trpy ligand. The apical position is occupied by a water molecule. The complex cation presents a square pyramidal structure, $\tau = 0.16(1)$, as defined by Addison.¹² The phenyl ring from the CA1 forms an angle of 12.1(2)° with respect to the mean plane of the central ring of the trpy. The coordinated water molecule forms an H-bond with the non-coordinated oxygen atom of

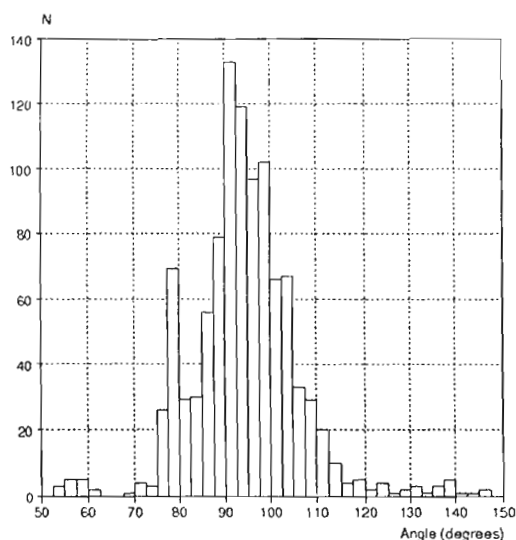


Fig. 1 Histogram of the X-Cu-Y angle (X and Y monodentate ligands) in pentacoordinated Cu(II) compounds containing a tridentate ligand and two monodentate ligands.

the carboxylic acid of another molecule, generating a 1D H-bonded chain, $O3 \cdots O2$ ($-1 + x, y, z$), 2.756(4) Å. Fig. 3a. The phenyl rings of the CA1 ligand are always on the same side of the chain. There is also a π - π interaction between the N2/C7-C11 ring on one chain and the N3/C12-C15 ($1 - x, -y, 1 - z$) ring of another chain, with a centroid-centroid distance, $Cg \cdots Cg$, of 3.833(2) Å.

The crystal structure of **2** shows a $[Cu(H_2O)(trpy)(CA2)]^+$ cation and a disordered perchlorate anion, Fig. 2b. The Cu(II) ion is pentacoordinated with a square pyramidal geometry, $\tau = 0.23(2)$. The trpy ligand is coordinated in a basal position with an oxygen atom of the CA2 in the fourth basal position. A water molecule is coordinated in an apical position. The phenyl ring of the CA2 is almost perpendicular to the trpy ligand. The coordinated water molecule forms a H-bond with the non-coordinated oxygen atom of the carboxylic acid of another complex cation producing a H-bonded 1D chain; $O3 \cdots O2$ ($1/2 + x, 1/2 - y, 1/2 + z$), 2.775(6) Å, the trpy and the CA2 alternate sides as shown in Fig. 3b. The 1D chains run parallel and interlock due to π - π interactions between the N1/C9-C13 ring with the N3/C19-C23 ($1 + x, y, z$) ring of another chain, with $Cg \cdots Cg$, 3.630(4) Å. The phenyl ring of the CA2 (C17-C22) has also a π - π interaction with the CA2 of another chain, $Cg \cdots Cg$ ($-x, 1 - y, -z$), 3.804(4) Å.

The crystal structure of **3** contains the neutral molecule $[Cu(H_2O)(trpy)(DCA3)]$ and three water molecules. The metal complex is pentacoordinated with a square pyramidal geometry, $\tau = 0.17(1)$. The dianionic DCA3 coordinates as a monodentate. The trpy and the O atom from the phthalate coordinate in a basal position and the water molecule occupies the apical position, see Fig. 2c. The phenyl ring from the phthalate is almost parallel ($1.6(2)^\circ$) with respect to the central

ring of the trpy. One of the hydrogen atoms from the coordinated water molecule H-bonds with the oxygen atom of the coordinated carboxylate of another molecule, $O3 \cdots O2$ ($-1 + x, y, z$), 2.770(3) Å, forming the 1D chain shown in Fig. 3c. Parallel 1D structures pack through π - π interactions between N2/C8-C12 and N3/C13-C18 ($1 - x, 1 - y, 2 - z$), $Cg \cdots Cg = 3.695(2)$ Å, and N1/C2-C6 with C19-C24 ($1 - x, 1 - y, 1 - z$), $Cg \cdots Cg = 3.869(2)$ Å.

The asymmetric unit of **4** contains one $[Cu(H_2O)(trpy)(HDCA3)]^+$ cation, a HDCA3 anion and one solvent water molecule. The geometry of the Cu(II) cation is pentacoordinated with a square pyramidal geometry, $\tau = 0.08(2)$. The trpy is coordinated in a basal position as well as the water molecule and a mono-anionic phthalate coordinate in the apical position, see Fig. 2d. The coordinated water molecule H-bonds to the coordinated carboxylate generating 1D H-bonded chains, $O5 \cdots O2$ ($-1 + x - 1, y, z$), 2.602(5) Å, as shown in Fig. 3d. The solvate water molecule links the anions and chains together. There is an intramolecular π - π interaction between the HDCA3 (C16-C21) and one of the trpy rings (N1/C1-C5), $Cg \cdots Cg$ ($x, -y, -z$), 3.703(3) Å. The non-coordinated anionic HDCA3 stack through π - π interactions, $Cg \cdots Cg$ ($-x, -y, 2 - z$), 3.675(3) Å.

The asymmetric unit of **5** contains two different coordination compounds, a monocationic $[Cu(H_2O)(trpy)(HDCA4)]^+$ and the neutral $[Cu(H_2O)(trpy)(DCA4)]$. One perchlorate anion and four water molecules are also present. In both complexes the coordination number is five with a square pyramidal geometry, with the trpy ligand and one O atom of the phthalic acid in a basal position and a water molecule in the apical position, $\tau(Cu1) = 0.22(2)$ and $\tau(Cu2) = 0.24(2)$. The phenyl ring from the DCA4 forms an angle of $11.4(2)^\circ$ in the cationic complex, as shown in Fig. 2f and $21.8(2)^\circ$ in the neutral complex, see Fig. 2e, with respect to the central ring of the trpy. Each complex forms a 1D H-bonded chain. In the cationic chain, see Fig. 3f, the H atom of the HDCA4 is H-bonded to a water molecule, $O10 \cdots O7$ ($-1 + x, y, z$), 2.827(4) Å, and this water molecule is also H-bonded to the chain formed by the neutral $[Cu(trpy)(DCA4)(H_2O)]$ complexes. In the neutral chain, Fig. 3e, the coordinated water molecule forms H-bonds to O atoms of both carboxylates of the DCA4 of another molecule generating a 1D H-bonded chain, $O5 \cdots O2$ ($-1 + x, y, z$), 2.858(5) Å. Alternating neutral-anionic molecules stack through π - π interactions, N4/C33-C36-N2/C14-C18 ($1 - x, 1/2 + y, 1 - z$), 3.670(3) Å, and N3/C19-C23 with N5/C37-C41 ($-1 - x, 1/2 + y, 1 - z$), $Cg \cdots Cg = 3.714(3)$ Å.

The asymmetric unit of the crystal structure of **6** contains a neutral coordination compound $[Cu(trpy)(DCA5)(H_2O)]$, one quarter of a methanol molecule and three water molecules, Fig. 2g. The metal complex is pentacoordinated with a square pyramidal geometry, $\tau = 0.26(2)$, Table 2. The dianionic 2,3-naphthalene-dicarboxylate coordinates as a monodentate. The trpy and an O atom from the carboxylate coordinate in basal position and the water molecule occupies the apical position. One of the hydrogen atoms from the coordinated water molecule H-bonds with the oxygen atom of the coordinated carboxylate of another complex forming a 1D chain shown in Fig. 3g, $O3 \cdots O2$ ($1 + x, y, z$), 2.791(4) Å. Two

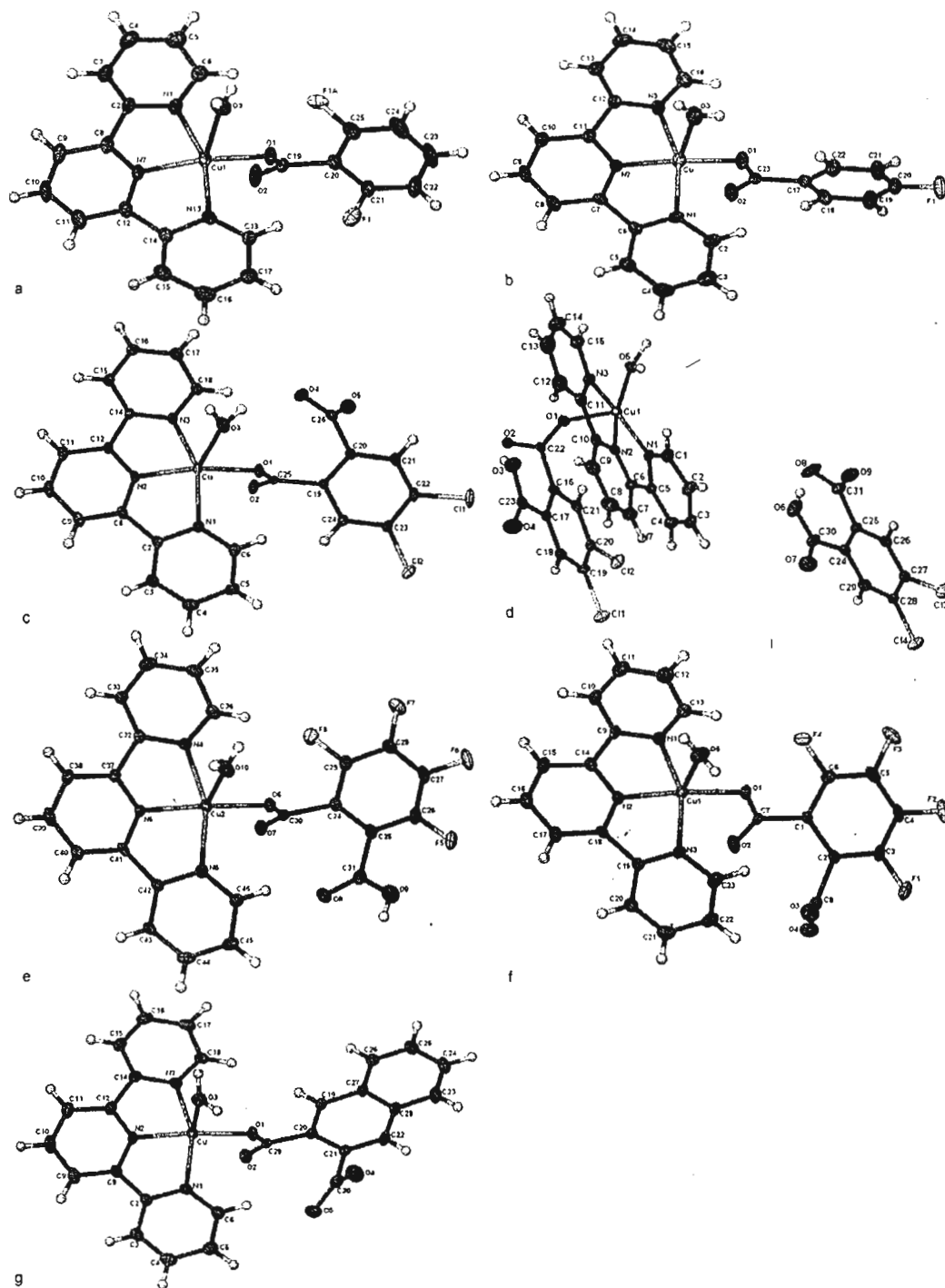


Fig. 2. Molecular geometries, thermal ellipsoids, and numbering schemes for 1-6.

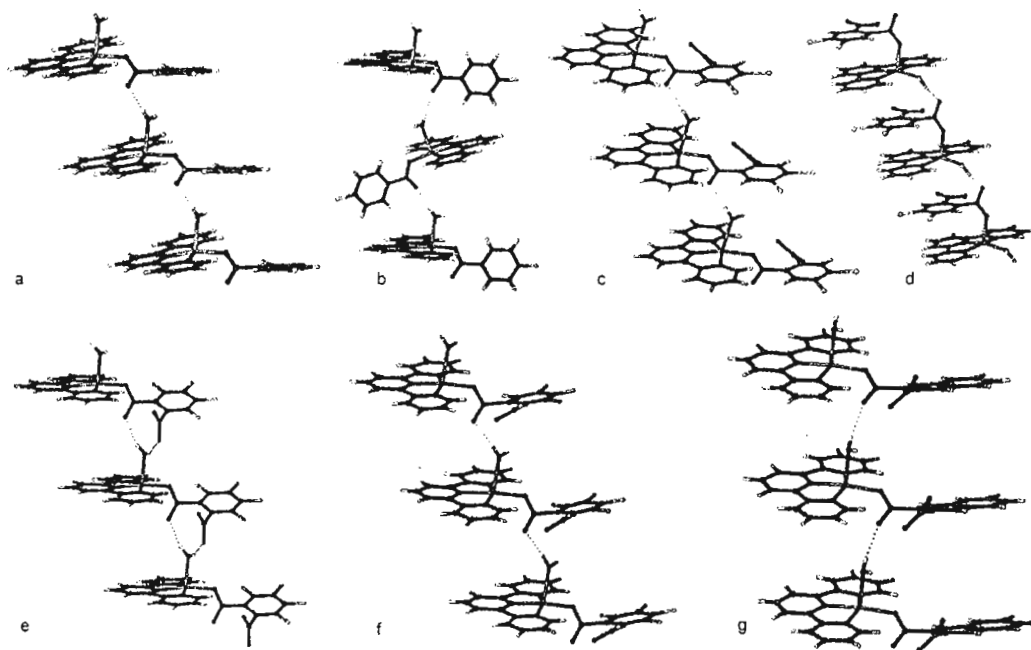


Fig. 3 Hydrogen bonded chains observed in 1–6.

parallel 1D chains pack through π - π interactions, N1/C2–C6 with N1/C2–C6 ($-x, 1-y, 2-z$), Cg...Cg = 3.670(3) Å, and N3/C14–C18 with C19: C20–C21–C22 C28–C27 ($1-x, 1-y, 1-z$), Cg...Cg, = 3.673(2) Å.

4 Discussion

The results from the CSD analysis clearly indicate that a pentacoordinated square pyramid is the more probable geometry in Cu(II) compounds with a planar tridentate ligand and two monodentate ligands. The compounds reported here, as well as the two structures reported in the CSD containing trpy, a carboxylic acid and a coordinated water molecule (JEDOIQ¹³ and NATHAR¹⁴), have a square pyramidal geometry as indicated by both the τ parameter¹² ($\tau = 0$ for a perfect square pyramid, $\tau = 1$ for a perfect trigonal bipyramid) and the Kepert's model.¹¹ When this analysis is extended to Cu(II) compounds with any planar tridentate ligand and two monodentate ligands (28 more structures) the square pyramid is still the preferred geometry as shown in Fig. 4, see ESI for details.†

In structures 1–2, 4–6 as well as in JEDOIQ and NATHAR the trpy ligand is always in a basal position, the carboxylate is coordinated as monodentate, also in a basal position, and in the apical position there is a water molecule, the only exception being structure 3 where the water molecule is in a basal and the carboxylate in an apical position. These results indicate that an important control on the molecular geometry of the compounds is obtained with the trpy ligand.

From a supramolecular point of view a common feature in all structures 1–6 is that there is an O–H...O hydrogen bond between the coordinated water molecule and the non-coordinated O atom of the carboxylate, generating the hydrogen bonded chains shown in Fig. 3. This same chains are observed in JEDOIQ and NATHAR. An analysis of the other 28 structures reported in the CSD, Table 3, shows that in eight of them similar H-bonded 1D chains are present. This indicates that in 53.3% of the structures (the six reported here plus ten of the 28 reported in the CSD) the 1D chains are present (supramolecular yield of 53.3%), but with trpy the supramolecular yield is 100%.

Due to the presence of polarized aromatic rings in the trpy ligands π - π stacking interactions actively participate in the organization of the molecules in the crystal. This is interesting given that from the beginning of crystal engineering there has been an interest in understanding the packing of aromatic tectones.¹⁵ However, little attention has been paid until recently by inorganic coordination and organometallic chemists to the use of π - π interactions as a tool in the design and synthesis of crystal structures.¹⁶ In the present compounds, π - π interactions are important in the organization of the molecules in all 1–6 structures.

5 Conclusion

We have shown that it is possible to control the geometry around the Cu(II) centers using tridentate amines and two monodentate ligands, obtaining reliable tectons that can be

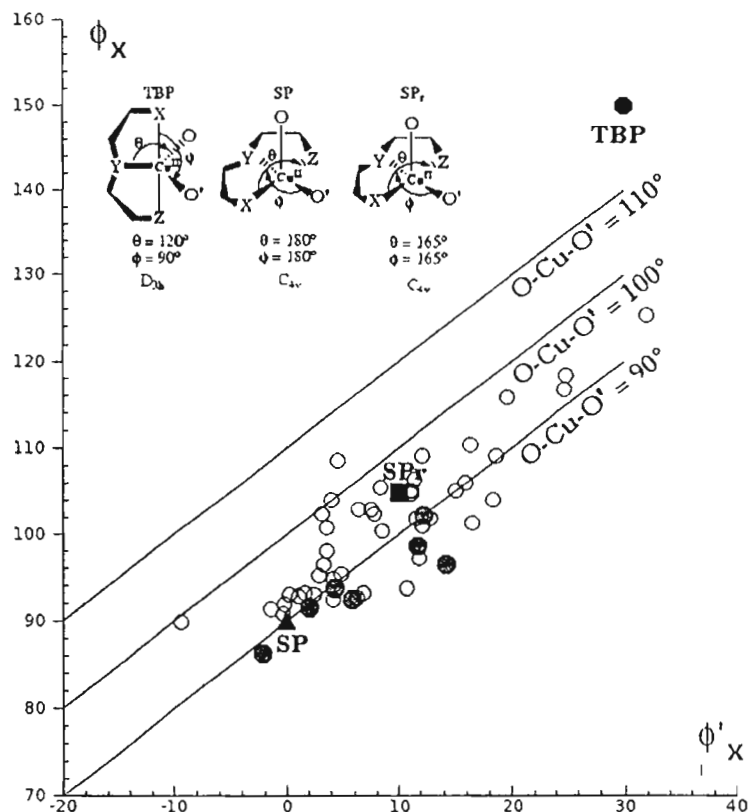


Fig. 4 Variation of the angular coordinates ϕ_X and ϕ'_X for the ideal geometries, structures 1–6 (gray circles) and structures reported in the CSD having a planar tridentate ligand, a carboxylate and a water molecule.

used to obtain predictable supramolecular structures. We have also found that it is possible to incorporate water molecules into a tecton and use them as hydrogen bonding donors obtaining in the present cases 1D H-bonded chains. The molecular and supramolecular control is preserved even in the presence of carboxylic acids, anions and solvent water molecules that participate actively in the H-bond networks. Studies with more flexible tridentate amines are in progress and will be published elsewhere.

Acknowledgements

S. M-V would like to thank CONACYT for a Ph.D. Scholarship. Gabriela Salcedo is thanked for technical assistance. The authors are grateful to CONACYT (40332-Q) and DGAPA-UNAM (IN216806) for financial support, and to the CSCI, Spain, for a license to use the Cambridge Structural Database.

References

- 1 M. Simard, D. Su and J. D. Wuest, *J. Am. Chem. Soc.*, 1991, **113**, 4696.
- 2 M. Henry and M. W. Hosseini, *New J. Chem.*, 2004, **28**, 897.
- 3 G. R. Desiraju, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 1995, **34**, 2311.
- 4 C. B. Ankeröy, A. M. Beatty, J. Desper, M. O'Shea and J. Valdés-Martínez, *Dalton Trans.*, 2003, 3956.
- 5 (a) D. López, R. Costa, F. Illas, E. Molins and E. Espinosa, *Inorg. Chem.*, 2000, **39**, 4560; (b) R. Costa, A. García, J. Ribas, T. Mallah, Y. Journaux, J. Slatten, X. Solans and V. Rodríguez, *Inorg. Chem.*, 1993, **32**, 3733; (c) T. R. Felthouse, E. J. Laskowsky and D. N. Hendrickson, *Inorg. Chem.*, 1977, **16**, 1077.
- 6 SMART (Version 6.625), SAINT-Plus (Version 6.23C), SADABS and XPREP. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA.
- 7 G. M. Sheldrick, SHELXS-97. Program for Structure Solution, *Acta Crystallogr., Sect. A*, 1990, **46**, 467.
- 8 G. M. Sheldrick, SHELXL-97. Program for Crystal Structure Refinement, University of Göttingen, Germany, 1998.
- 9 A. L. Spek, *J. Appl. Crystallogr.*, 2003, **36**, 7.
- 10 (a) F. H. Allen, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.*, 2002, **58**, 380; (b) F. H. Allen and W. D. S. Motherwell, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.*, 2002, **58**, 407.
- 11 D. L. Kepert, E. S. Kucharski and A. H. White, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1980, 1932.
- 12 A. W. Addison, T. N. Rao, J. Reedijk, J. van Rijn and G. C. Verschoor, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1984, 1349.
- 13 J. V. Folgado, E. Escrivá, A. Beltrán-Porter, D. Beltrán-Porter, A. Fuertes and C. Miravittles, *Polyhedron*, 1987, **6**, 1533.
- 14 J. Cano, G. De Munno, J. L. Sanz, R. Ruiz, J. Faus, F. Lloret, M. Julve and A. Caneschi, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1997, 1915.
- 15 G. R. Desiraju and A. Gavezzotti, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1989, 621.

- 16 See for example: (a) C. Janiak, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2000, 3885; (b) H. W. Roesky and M. Andruh, *Coord. Chem. Rev.*, 2003, 236, 91; (c) J. McMurtrie and I. Dance, *CrystEngComm*, 2005, 7, 216; (d) I. Dance, *CrystEngComm*, 2003, 5, 208; (e) D. Ghoshal, A. K. Ghosh, J. Ribas, G. Mostafa and N. Ray Chaudhuri, *CrystEngComm*, 2005, 7, 61; (f) D. Ghoshal, A. K. Ghosh, J. Ribas, E. Zangrando, G. Mostafa, T. K. Maji and N. Ray Chaudhuri, *Cryst. Growth Des.*, 2005, 5, 941; (g) N. S. Oxtoby, N. R. Champness and C. Wilson, *CrystEngComm*, 2005, 284; (h) S. Banerjee, B. Wu, P.-G. Lassahn, C. Janiak and A. Ghosh, *Inorg. Chim. Acta*, 2005, 358, 535; (i) S. Banerjee, A. Ghosh, B. Wu, P.-G. Lassahn and C. Janiak, *Polyhedron*, 2005, 24, 593; (j) K. Abu-Shandi, H. Winkler, H. Paulsen, R. Glaum, B. Wu and C. Janiak, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 2005, 631, 2705; (k) A. M. Madalan, N. Avarvari and M. Andruh, *Cryst. Growth Des.*, 2006, 6, 1671; (l) R. Carballo, B. Covelto, C. Lodeño and E. M. Vázquez-López, *CrystEngComm*, 2005, 7, 294.



Looking for that **special**
chemical science research paper?

TRY this free news service:

Chemical Science

- highlights of newsworthy and significant advances in chemical science from across RSC journals
- free online access
- updated daily
- free access to the original research paper from every online article
- also available as a free print supplement in selected RSC journals.*

*A separately issued print subscription is also available.

Registered Charity Number 207890

RSC Publishing

www.rsc.org/chemicalscience

metal-organic compounds

Acta Crystallographica Section E

Structure Reports

Online

ISSN 1600-5368

(3-Carboxypyridine-2-carboxylato- κ^2N,O)(4'-phenyl-2,2':6',2''-terpyridine- κ^3N,N',N'')copper(II) tetrafluoridoborate

Sergio Martínez-Vargas, Rubén A. Toscano and Jesús Valdés-Martínez*

Instituto de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, Circuito Exterior, Ciudad Universitaria, 04510 Coyoacán, México, DF, México
Correspondence e-mail: jvaldes@servidor.unam.mx

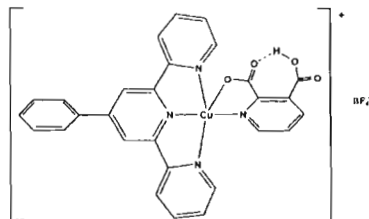
Received 14 June 2007; accepted 20 June 2007

Key indicators: single-crystal X-ray study; $T = 298$ K; mean $\sigma(\text{C}-\text{C}) = 0.005$ Å; disorder in solvent or counterion; R factor = 0.043; wR factor = 0.084; data-to-parameter ratio = 10.0.

The title compound, $[\text{Cu}(\text{C}_7\text{H}_4\text{NO}_4)(\text{C}_{21}\text{H}_{15}\text{N}_3)]\text{BF}_4$, was obtained from an attempt to use 3-carboxypyridine-2-carboxylate as an N,O -bidentate ligand with the carboxyl group as an intermolecular hydrogen-bond site to organize the molecules in the crystal structure. Unfortunately, instead of an intermolecular hydrogen bond, an intramolecular $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ hydrogen bond was observed, and the molecules are organized by van der Waals and $\pi-\pi$ stacking interactions [3.770 (2) Å]. The metal center has a square-pyramidal geometry, with the 4'-phenyl-2,2':6',2''-terpyridine coordinated in a tridentate manner in basal positions and the 3-carboxypyridine-2-carboxylate ligand coordinated as a bidentate ligand with the pyridine N atom basal and the O atom of the carboxylate group apical. The F atoms are disordered over three sites with occupancies of approximately 2:1:1.

Related literature

For related structures see: Turner *et al.* (2007); Xiang *et al.* (2006); Patrick *et al.* (2003); Sengupta *et al.* (2001); Okabe *et al.* (1996); Goher *et al.* (1993); Drew *et al.* (1971). For related literature, see: Constable *et al.* (1990).



Experimental

Crystal data

$[\text{Cu}(\text{C}_7\text{H}_4\text{NO}_4)(\text{C}_{21}\text{H}_{15}\text{N}_3)]\text{BF}_4$
 $M_r = 625.82$
 Monoclinic, $P2_1/n$
 $a = 9.7975$ (5) Å
 $b = 25.102$ (1) Å
 $c = 11.0414$ (6) Å
 $\beta = 108.183$ (1)°

$V = 2579.9$ (2) Å³
 $Z = 4$
 Mo $K\alpha$ radiation
 $\mu = 0.92$ mm⁻¹
 $T = 298$ (2) K
 $0.24 \times 0.16 \times 0.06$ mm

Data collection

Bruker SMART APEX CCD diffractometer
 Absorption correction: analytical (Sheldrick, 2000)
 $T_{\min} = 0.797$, $T_{\max} = 0.946$

21071 measured reflections
 4561 independent reflections
 3122 reflections with $I > 2\sigma(I)$
 $R_{\text{int}} = 0.058$

Refinement

$R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.043$
 $wR(F^2) = 0.085$
 $S = 0.88$
 4561 reflections
 457 parameters
 251 restraints

H atoms treated by a mixture of independent and constrained refinement
 $\Delta\rho_{\text{max}} = 0.63$ e Å⁻³
 $\Delta\rho_{\text{min}} = -0.25$ e Å⁻³

Table 1
Hydrogen-bond geometry (Å, °).

$D-H\cdots A$	$D-H$	$H\cdots A$	$D\cdots A$	$D-H\cdots A$
$\text{O3}-\text{H3}\cdots\text{O2}$	0.897 (11)	1.539 (15)	2.412 (3)	163 (4)

Data collection: SMART (Bruker, 1999); cell refinement: SAINT (Bruker, 1999); data reduction: SAINT; program(s) used to solve structure: SHELXTL (Sheldrick, 2000); program(s) used to refine structure: SHELXTL; molecular graphics: SHELXTL; software used to prepare material for publication: publCIF (Westrip, 2007) and enCIFer (Allen *et al.*, 2004).

SMV thanks CONACYT for a PhD scholarship. The authors are grateful to CONACYT (grant No. 40332-Q) and DGAPA-UNAM (grant No. IN216806) for financial support, and to the CSCI, Spain, for a license to use the Cambridge Structural Database.

Supplementary data and figures for this paper are available from the IUCr electronic archives (Reference: DN2202).

References

- Allen, F. H., Johnson, O., Shields, G. P., Smith, B. R. & Towler, M. (2004). *J. Appl. Cryst.* **37**, 335–338.
 Bruker (1999). SMART (Version 5.625) and SAINT (Version 6.23c). Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA.
 Constable, E. C., Lewis, J., Liptrot, M. C. & Raithby, P. R. (1990). *Inorg. Chim. Acta*, **178**, 47–54.
 Drew, M. G. B., Matthews, R. W. & Walton, R. A. (1971). *J. Chem. Soc. A*, pp. 2959–2962.
 Goher, M. A. S., Youssef, A. A., Zhou, Z.-Y. & Mak, T. C. W. (1993). *Polyhedron*, **12**, 1871–1878.
 Okabe, N., Miura, J. & Shimozaki, A. (1996). *Acta Cryst. C52*, 1610–1612.
 Patrick, B. O., Stevens, C. L., Storr, A. & Thompson, R. C. (2003). *Polyhedron*, **22**, 3025–3035.
 Sengupta, P., Ghosh, S. & Mak, T. C. W. (2001). *Polyhedron*, **20**, 975–980.

metal-organic compounds

Sheldrick, G. M. (2000). *SHELXTL* (Windows Version 6.12). Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA.

Turner, D. R. & Batten, S. R. (2007). *Acta Cryst.* E63, m452–m454.

Westrip, S. P. (2007). *publCIF*. In preparation.

Xiang, J.-F., Li, M., Wu, S.-M., Yuan, L.-J. & Sun, J.-T. (2006). *Acta Cryst.* E62, m1122–m1123.

m1976 Martínez-Vargas et al. • $[\text{Cu}(\text{C}_7\text{H}_4\text{NO}_2)(\text{C}_{21}\text{H}_{15}\text{N}_3)]\text{BF}_4$

Acta Cryst. (2007). E63, m1975–m1976

supplementary materials

supplementary materials

Acta Cryst. (2007). E63, m1975-m1976 [doi:10.1107/S1600536807030073]

(3-Carboxypyridine-2-carboxylato- κ^2N,O)(4'-phenyl-2,2':6',2''-terpyridine- κ^3N,N',N'')copper(II) tetrafluoroborate

S. Martínez-Vargas, R. A. Toscano and J. Valdés-Martínez

Comment

Compounds with the 3-carboxypyridine-2-carboxylato as ligand have been reported with the carboxyl group forming intermolecular (Turner *et al.*, 2007), (Patrick *et al.*, 2003), (Goher *et al.*, 1993) or intramolecular (Xiang *et al.*, 2006), (Sengupta *et al.*, 2001), (Okabe *et al.*, 1996), (Goher *et al.*, 1993), (Drew *et al.*, 1971), hydrogen bonds. In an attempt to use the carboxyl group in this ligand as an intermolecular H-bond site to organize the molecules in the crystal, the title compound, (I), was synthesized. Unfortunately, only an intramolecular O—H \cdots O is observed.

In compound (I), the metal center has a square pyramidal geometry with the 4'-phenyl-2,2':6',2''-terpyridine coordinated as tridentate in equatorial position and the 3-carboxypyridine-2-carboxylato coordinated as bidentate with the pyridine N atom in equatorial and the O atom of the carboxylate in axial position (Fig. 1). The 4-phenyl ring in the trpy (C26 - C31) forms an angle of 40.0 (2) Å with the central ring of the trpy (N14/C15—C19). The phenyl ring of the 3-carboxypyridine-2-carboxylato is almost perpendicular to the trpy, the angle between the mean planes of N14/C15—C19 and N1/C2—C6 is 81.6 (2) Å.

The molecules intercalate with $\pi - \pi$ stacking between N14/C15—C19 and N20/C21—C25 of a molecule generated by the symmetry code (1/2 + x, 1/2 - y, 1/2 + z), the rings are almost parallel (2.05 °) and have a centroid-centroid distance of 3.770 (2) Å an interplanar distance of 3.55 Å, and an offset angle of 19.7 Å°.

Experimental

The 4'-Phenyl-2,2':6',2''-terpyridine was synthesized according to a published procedure (Constable *et al.*, 1990). The 4'-phenyl-2,2':6',2''-terpyridine (15.4 mg, 0.05 mmol) was dissolved on warm ethanol (10 ml), solid copper(II) tetrafluoroborate hydrate (11.9 mg, 0.05 mmol) was added and then a warm aqueous solution (5 ml) of 2,3-pyridinedicarboxylic acid (8.36 mg, 0.05 mmol) was added to form a blue solution. Blue crystals suitable for X-ray structure determination were obtained by slow evaporation after three days at room temperature.

Refinement

C-bound H atoms were placed in geometrically idealized positions and refined using a riding model with C—H = 0.93 Å, and $U_{iso}(H) = 1.2U_{eq}(C)$. The O-bound H atom was located in a difference map and refined isotropically. The fluorine atoms of the tetrafluoroborate were refined with statistical disorder over three positions, with site occupancies of 0.54 (1) (for F1, F2 and F3), 0.25 (1) (for F1B, F2B and F3B) and 0.22 (1) (for F1C, F2C and F3C).

sup-1

supplementary materials

Figures

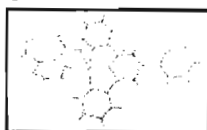


Fig. 1. The molecular structure of the complex cation in (I), showing the atom-labelling scheme. Displacement ellipsoids are drawn at the 30% probability level and H atoms are shown as small spheres of arbitrary radius.

(3-Carboxypyridine-2-carboxylato- κ^2N,O)(4'-phenyl-2,2':6',2''-terpyridine- κ^3N,N',N'')copper(II) tetrafluoroborate

Crystal data

$[\text{Cu}(\text{C}_7\text{H}_4\text{NO}_4)(\text{C}_{21}\text{H}_{15}\text{N}_3)]\text{BF}_4$

$M_r = 625.82$

Monoclinic, $P2_1/n$

Hall symbol: $-P\ 2_1/n$

$a = 9.7975$ (5) Å

$b = 25.1020$ (10) Å

$c = 11.0414$ (6) Å

$\beta = 108.1830$ (10)°

$V = 2579.9$ (2) Å³

$Z = 4$

$F_{000} = 1268.3$

$D_x = 1.611$ Mg m⁻³

Mo $K\alpha$ radiation

$\lambda = 0.71073$ Å

Cell parameters from 5948 reflections

$\theta = 2.3\text{--}30.9^\circ$

$\mu = 0.92$ mm⁻¹

$T = 298$ (2) K

Prism, blue

$0.24 \times 0.16 \times 0.06$ mm

Data collection

Bruker SMART APEX CCD diffractometer

Radiation source: fine-focus sealed tube

Monochromator: graphite

Detector resolution: 0.661 pixels mm⁻¹

$T = 298$ (2) K

ω scans

Absorption correction: analytical (Sheldrick, 2000)

$T_{\min} = 0.797$, $T_{\max} = 0.946$

21071 measured reflections

4561 independent reflections

3122 reflections with $I > 2\sigma(I)$

$R_{\text{int}} = 0.058$

$\theta_{\text{max}} = 25.0^\circ$

$\theta_{\text{min}} = 2.1^\circ$

$h = -11 \rightarrow 11$

$k = -29 \rightarrow 29$

$l = -13 \rightarrow 13$

Refinement

Refinement on F^2

Least-squares matrix: full

$R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.043$

$wR(F^2) = 0.085$

Secondary atom site location: difference Fourier map

Hydrogen site location: inferred from neighbouring sites

H atoms treated by a mixture of independent and constrained refinement

$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.036P)^2]$

sup-2

supplementary materials

$S = 0.88$	where $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
4561 reflections	$(\Delta/\sigma)_{\max} = 0.001$
457 parameters	$\Delta\rho_{\max} = 0.63 \text{ e } \text{Å}^{-3}$
251 restraints	$\Delta\rho_{\min} = -0.25 \text{ e } \text{Å}^{-3}$
Primary atom site location: structure-invariant direct methods	Extinction correction: none

Special details

Geometry. All e.s.d.'s (except the e.s.d. in the dihedral angle between two l.s. planes) are estimated using the full covariance matrix. The cell e.s.d.'s are taken into account individually in the estimation of e.s.d.'s in distances, angles and torsion angles; correlations between e.s.d.'s in cell parameters are only used when they are defined by crystal symmetry. An approximate (isotropic) treatment of cell e.s.d.'s is used for estimating e.s.d.'s involving l.s. planes.

Refinement. Refinement of F^2 against ALL reflections. The weighted R -factor wR and goodness of fit S are based on F^2 , conventional R -factors R are based on F , with F set to zero for negative F^2 . The threshold expression of $F^2 > \sigma(F^2)$ is used only for calculating R -factors(gt) etc. and is not relevant to the choice of reflections for refinement. R -factors based on F^2 are statistically about twice as large as those based on F , and R -factors based on ALL data will be even larger.

Fractional atomic coordinates and isotropic or equivalent isotropic displacement parameters (Å^2)

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$	Occ. (<1)
Cu1	0.93735 (4)	0.164025 (14)	0.23849 (4)	0.03900 (14)	
O1	0.8720 (2)	0.14954 (8)	0.4057 (2)	0.0472 (6)	
O2	0.7696 (3)	0.08826 (9)	0.4917 (2)	0.0698 (8)	
O3	0.7734 (3)	-0.00739 (10)	0.5131 (3)	0.0752 (8)	
H3	0.754 (4)	0.0275 (5)	0.501 (3)	0.090*	
O4	0.8507 (3)	-0.07591 (9)	0.4332 (2)	0.0640 (7)	
C1	0.8353 (3)	0.10311 (13)	0.4160 (3)	0.0433 (8)	
N1	0.8989 (3)	0.08547 (9)	0.2279 (2)	0.0369 (6)	
C2	0.8651 (3)	0.06176 (11)	0.3245 (3)	0.0345 (8)	
C3	0.8586 (3)	0.00616 (12)	0.3314 (3)	0.0371 (8)	
C4	0.8873 (3)	-0.02276 (12)	0.2352 (3)	0.0469 (9)	
H4	0.8897	-0.0598	0.2397	0.056*	
C5	0.9120 (4)	0.00184 (13)	0.1340 (4)	0.0549 (10)	
H5	0.9243	-0.0179	0.0669	0.066*	
C6	0.9182 (4)	0.05619 (13)	0.1337 (3)	0.0507 (9)	
H6	0.9365	0.0733	0.0657	0.061*	
C7	0.8259 (4)	-0.02882 (14)	0.4319 (3)	0.0480 (9)	
N8	1.1567 (3)	0.16328 (10)	0.3086 (2)	0.0370 (6)	
C9	1.2439 (4)	0.12160 (13)	0.3443 (3)	0.0454 (9)	
H9	1.2034	0.0878	0.3380	0.055*	
C10	1.3912 (4)	0.12612 (14)	0.3902 (3)	0.0518 (9)	
H10	1.4483	0.0960	0.4160	0.062*	
C11	1.4525 (4)	0.17548 (14)	0.3974 (3)	0.0537 (10)	
H11	1.5518	0.1794	0.4259	0.064*	
C12	1.3637 (3)	0.21937 (13)	0.3616 (3)	0.0478 (9)	

sup-3

supplementary materials

H12	1.4027	0.2534	0.3668	0.057*	
C13	1.2169 (3)	0.21217 (12)	0.3179 (3)	0.0363 (8)	
N14	0.9758 (2)	0.23913 (9)	0.2358 (2)	0.0340 (6)	
C15	1.1114 (3)	0.25650 (11)	0.2800 (3)	0.0352 (8)	
C16	1.1407 (3)	0.31016 (11)	0.2911 (3)	0.0388 (8)	
H16	1.2352	0.3220	0.3212	0.047*	
C17	1.0275 (3)	0.34679 (11)	0.2569 (3)	0.0365 (8)	
C18	0.8878 (3)	0.32764 (11)	0.2081 (3)	0.0379 (8)	
H18	0.8107	0.3511	0.1827	0.045*	
C19	0.8651 (3)	0.27295 (11)	0.1976 (3)	0.0343 (7)	
N20	0.7350 (3)	0.19182 (10)	0.1475 (2)	0.0381 (6)	
C21	0.7243 (3)	0.24570 (12)	0.1464 (3)	0.0348 (7)	
C22	0.5939 (3)	0.27147 (13)	0.1016 (3)	0.0432 (8)	
H22	0.5892	0.3085	0.1008	0.052*	
C23	0.4704 (3)	0.24127 (14)	0.0578 (3)	0.0514 (9)	
H23	0.3813	0.2578	0.0269	0.062*	
C24	0.4804 (4)	0.18665 (14)	0.0600 (3)	0.0524 (10)	
H24	0.3983	0.1657	0.0316	0.063*	
C25	0.6140 (3)	0.16369 (13)	0.1053 (3)	0.0490 (9)	
H25	0.6204	0.1267	0.1065	0.059*	
C26	1.0554 (3)	0.40427 (12)	0.2780 (3)	0.0384 (8)	
C27	1.1720 (4)	0.42823 (13)	0.2552 (3)	0.0536 (10)	
H27	1.2338	0.4080	0.2246	0.064*	
C28	1.1973 (4)	0.48222 (14)	0.2775 (4)	0.0648 (11)	
H28	1.2756	0.4979	0.2611	0.078*	
C29	1.1096 (4)	0.51244 (14)	0.3230 (3)	0.0614 (11)	
H29	1.1283	0.5485	0.3385	0.074*	
C30	0.9930 (4)	0.48949 (13)	0.3459 (3)	0.0565 (10)	
H30	0.9318	0.5101	0.3762	0.068*	
C31	0.9662 (4)	0.43578 (12)	0.3240 (3)	0.0483 (9)	
H31	0.8873	0.4205	0.3403	0.058*	
B1	1.0843 (4)	0.15628 (14)	-0.0468 (4)	0.0564 (12)	
F1	0.9637 (6)	0.1576 (3)	-0.0024 (8)	0.048 (2)	0.537 (14)
F2	1.1713 (14)	0.1141 (4)	0.0048 (14)	0.087 (4)	0.537 (14)
F3	1.1512 (9)	0.2052 (2)	-0.0138 (14)	0.071 (4)	0.537 (14)
F4	1.0292 (13)	0.1520 (4)	-0.1777 (5)	0.097 (3)	0.537 (14)
F1B	0.9442 (8)	0.1429 (7)	-0.0690 (19)	0.092 (5)	0.250 (8)
F2B	1.159 (3)	0.1154 (10)	0.031 (3)	0.068 (5)	0.250 (8)
F3B	1.127 (2)	0.2018 (6)	0.0264 (18)	0.067 (5)	0.250 (8)
F4B	1.1384 (18)	0.1567 (6)	-0.1481 (11)	0.093 (4)	0.250 (8)
F1C	1.007 (2)	0.1714 (9)	0.0328 (17)	0.070 (5)	0.215 (12)
F2C	1.186 (3)	0.1190 (12)	0.013 (4)	0.080 (7)	0.215 (12)
F3C	1.1472 (17)	0.1973 (7)	-0.093 (2)	0.080 (4)	0.215 (12)
F4C	0.9825 (19)	0.1355 (9)	-0.1543 (17)	0.084 (5)	0.215 (12)

Atomic displacement parameters (Å^2)
 U^{11} U^{22} U^{33} U^{12} U^{13} U^{23}

sup-4

supplementary materials

Cu1	0.0377 (2)	0.0258 (2)	0.0521 (3)	-0.00247 (19)	0.01201 (19)	0.0014 (2)
O1	0.0622 (16)	0.0309 (13)	0.0509 (15)	-0.0052 (11)	0.0214 (12)	-0.0050 (11)
O2	0.105 (2)	0.0463 (15)	0.083 (2)	-0.0069 (14)	0.0654 (18)	-0.0038 (14)
O3	0.119 (2)	0.0430 (16)	0.080 (2)	-0.0027 (17)	0.0537 (19)	0.0127 (15)
O4	0.087 (2)	0.0342 (14)	0.0670 (18)	-0.0035 (13)	0.0185 (15)	0.0097 (13)
C1	0.046 (2)	0.039 (2)	0.044 (2)	-0.0005 (17)	0.0123 (18)	-0.0020 (17)
N1	0.0406 (16)	0.0258 (14)	0.0457 (17)	-0.0039 (12)	0.0156 (14)	-0.0030 (13)
C2	0.0277 (17)	0.0314 (18)	0.042 (2)	-0.0031 (14)	0.0075 (15)	0.0001 (15)
C3	0.0304 (18)	0.0299 (18)	0.047 (2)	-0.0034 (14)	0.0062 (16)	0.0011 (16)
C4	0.046 (2)	0.0252 (18)	0.070 (3)	-0.0041 (16)	0.0203 (19)	-0.0049 (18)
C5	0.071 (3)	0.034 (2)	0.072 (3)	-0.0080 (18)	0.041 (2)	-0.0120 (19)
C6	0.064 (2)	0.038 (2)	0.059 (3)	-0.0078 (18)	0.033 (2)	-0.0015 (18)
C7	0.051 (2)	0.041 (2)	0.049 (2)	-0.0081 (18)	0.0099 (19)	0.0021 (19)
N8	0.0393 (15)	0.0281 (14)	0.0433 (16)	0.0033 (13)	0.0123 (13)	0.0023 (13)
C9	0.049 (2)	0.036 (2)	0.052 (2)	0.0038 (18)	0.0171 (18)	0.0042 (17)
C10	0.048 (2)	0.044 (2)	0.062 (3)	0.0175 (19)	0.0144 (19)	0.0061 (18)
C11	0.037 (2)	0.055 (2)	0.065 (3)	0.0059 (19)	0.0096 (18)	-0.005 (2)
C12	0.037 (2)	0.037 (2)	0.066 (3)	-0.0050 (17)	0.0115 (18)	-0.0077 (17)
C13	0.0365 (19)	0.0322 (19)	0.040 (2)	-0.0007 (15)	0.0117 (16)	-0.0020 (15)
N14	0.0296 (15)	0.0266 (14)	0.0431 (16)	-0.0004 (12)	0.0074 (13)	0.0011 (12)
C15	0.0361 (19)	0.0285 (18)	0.041 (2)	-0.0026 (15)	0.0128 (16)	0.0004 (15)
C16	0.0324 (18)	0.0340 (18)	0.047 (2)	-0.0033 (15)	0.0081 (16)	-0.0012 (15)
C17	0.038 (2)	0.0319 (18)	0.0393 (19)	-0.0027 (15)	0.0122 (16)	-0.0002 (15)
C18	0.0367 (18)	0.0282 (18)	0.046 (2)	0.0024 (15)	0.0084 (15)	0.0032 (15)
C19	0.0338 (18)	0.0306 (17)	0.038 (2)	0.0002 (15)	0.0101 (15)	0.0013 (15)
N20	0.0351 (16)	0.0297 (15)	0.0472 (17)	-0.0035 (12)	0.0095 (13)	-0.0002 (12)
C21	0.0331 (18)	0.0354 (19)	0.0360 (19)	-0.0003 (15)	0.0108 (15)	0.0009 (15)
C22	0.040 (2)	0.0361 (19)	0.051 (2)	0.0006 (16)	0.0101 (17)	0.0036 (17)
C23	0.033 (2)	0.055 (2)	0.061 (3)	0.0025 (18)	0.0076 (18)	0.0060 (19)
C24	0.032 (2)	0.052 (2)	0.067 (3)	-0.0107 (18)	0.0065 (18)	0.0030 (19)
C25	0.043 (2)	0.038 (2)	0.063 (2)	-0.0076 (18)	0.0122 (18)	-0.0006 (18)
C26	0.0376 (19)	0.0323 (18)	0.042 (2)	-0.0031 (16)	0.0080 (16)	0.0003 (16)
C27	0.061 (2)	0.039 (2)	0.065 (3)	-0.0039 (19)	0.027 (2)	0.0024 (19)
C28	0.069 (3)	0.042 (2)	0.085 (3)	-0.020 (2)	0.027 (2)	0.003 (2)
C29	0.077 (3)	0.031 (2)	0.067 (3)	-0.010 (2)	0.008 (2)	-0.0044 (19)
C30	0.056 (2)	0.039 (2)	0.068 (3)	0.0030 (19)	0.010 (2)	-0.0080 (19)
C31	0.045 (2)	0.034 (2)	0.061 (2)	-0.0051 (17)	0.0107 (18)	-0.0014 (17)
B1	0.047 (3)	0.046 (3)	0.075 (4)	-0.006 (2)	0.016 (3)	0.008 (3)
F1	0.054 (3)	0.053 (4)	0.044 (5)	-0.013 (3)	-0.008 (5)	-0.005 (3)
F2	0.057 (7)	0.043 (5)	0.146 (8)	0.011 (5)	0.012 (6)	0.000 (5)
F3	0.040 (3)	0.042 (3)	0.137 (10)	-0.006 (2)	0.036 (5)	0.004 (4)
F4	0.121 (7)	0.118 (6)	0.064 (4)	0.007 (5)	0.045 (4)	0.012 (3)
F1B	0.049 (6)	0.096 (8)	0.092 (10)	-0.024 (6)	-0.032 (7)	0.024 (8)
F2B	0.059 (9)	0.058 (9)	0.100 (9)	0.019 (8)	0.041 (7)	0.035 (7)
F3B	0.059 (9)	0.068 (7)	0.083 (8)	-0.005 (6)	0.035 (6)	-0.019 (6)
F4B	0.111 (9)	0.109 (8)	0.067 (7)	-0.029 (8)	0.036 (7)	-0.006 (6)
F1C	0.078 (10)	0.072 (10)	0.052 (8)	0.011 (8)	0.009 (8)	-0.020 (6)
F2C	0.046 (10)	0.063 (11)	0.132 (13)	0.005 (9)	0.028 (11)	0.028 (11)
F3C	0.078 (7)	0.084 (8)	0.085 (9)	0.001 (7)	0.035 (7)	0.027 (7)

sup-5

supplementary materials

F4C 0.070 (9) 0.112 (10) 0.072 (9) -0.006 (7) 0.023 (8) -0.020 (8)

Geometric parameters (Å, °)

Cu1—N14	1.925 (2)	C17—C18	1.390 (4)
Cu1—N1	2.004 (2)	C17—C26	1.474 (4)
Cu1—N8	2.045 (2)	C18—C19	1.390 (4)
Cu1—N20	2.045 (2)	C18—H18	0.9300
Cu1—O1	2.165 (2)	C19—C21	1.485 (4)
Cu1—F1	2.756 (7)	N20—C25	1.333 (4)
O1—C1	1.236 (3)	N20—C21	1.356 (3)
O2—C1	1.260 (4)	C21—C22	1.378 (4)
O3—C7	1.283 (4)	C22—C23	1.381 (4)
O3—H3	0.897 (11)	C22—H22	0.9300
O4—C7	1.206 (4)	C23—C24	1.374 (4)
C1—C2	1.539 (4)	C23—H23	0.9300
N1—C6	1.334 (4)	C24—C25	1.374 (4)
N1—C2	1.350 (3)	C24—H24	0.9300
C2—C3	1.400 (4)	C25—H25	0.9300
C3—C4	1.386 (4)	C26—C27	1.382 (4)
C3—C7	1.526 (4)	C26—C31	1.387 (4)
C4—C5	1.362 (4)	C27—C28	1.386 (4)
C4—H4	0.9300	C27—H27	0.9300
C5—C6	1.366 (4)	C28—C29	1.354 (5)
C5—H5	0.9300	C28—H28	0.9300
C6—H6	0.9300	C29—C30	1.372 (5)
N8—C9	1.330 (4)	C29—H29	0.9300
N8—C13	1.351 (3)	C30—C31	1.380 (4)
C9—C10	1.377 (4)	C30—H30	0.9300
C9—H9	0.9300	C31—H31	0.9300
C10—C11	1.368 (4)	B1—F1B	1.360 (6)
C10—H10	0.9300	B1—F2	1.366 (6)
C11—C12	1.383 (4)	B1—F3C	1.376 (7)
C11—H11	0.9300	B1—F2C	1.379 (7)
C12—C13	1.379 (4)	B1—F4B	1.379 (6)
C12—H12	0.9300	B1—F4	1.380 (5)
C13—C15	1.487 (4)	B1—F1C	1.382 (7)
N14—C15	1.337 (3)	B1—F3	1.385 (5)
N14—C19	1.338 (3)	B1—F3B	1.385 (7)
C15—C16	1.375 (4)	B1—F2B	1.390 (7)
C16—C17	1.399 (4)	B1—F4C	1.392 (7)
C16—H16	0.9300	B1—F1	1.414 (5)
N14—Cu1—N1	175.58 (10)	C15—C16—H16	120.2
N14—Cu1—N8	80.04 (10)	C17—C16—H16	120.2
N1—Cu1—N8	99.75 (10)	C18—C17—C16	118.6 (3)
N14—Cu1—N20	79.78 (10)	C18—C17—C26	120.8 (3)
N1—Cu1—N20	99.86 (10)	C16—C17—C26	120.5 (3)
N8—Cu1—N20	158.79 (10)	C19—C18—C17	119.1 (3)
N14—Cu1—O1	106.81 (9)	C19—C18—H18	120.4

sup-6

supplementary materials

N1—Cu1—O1	77.56 (9)	C17—C18—H18	120.4
N8—Cu1—O1	103.36 (9)	N14—C19—C18	120.5 (3)
N20—Cu1—O1	88.70 (9)	N14—C19—C21	113.2 (3)
N14—Cu1—F1	87.96 (17)	C18—C19—C21	126.3 (3)
N1—Cu1—F1	87.62 (17)	C25—N20—C21	117.8 (3)
N8—Cu1—F1	87.76 (15)	C25—N20—Cu1	127.7 (2)
N20—Cu1—F1	85.07 (14)	C21—N20—Cu1	113.92 (19)
O1—Cu1—F1	162.70 (17)	N20—C21—C22	122.1 (3)
C1—O1—Cu1	114.2 (2)	N20—C21—C19	113.3 (3)
C7—O3—H3	114 (2)	C22—C21—C19	124.6 (3)
O1—C1—O2	124.3 (3)	C21—C22—C23	118.7 (3)
O1—C1—C2	117.1 (3)	C21—C22—H22	120.6 [†]
O2—C1—C2	118.5 (3)	C23—C22—H22	120.6
C6—N1—C2	120.2 (3)	C24—C23—C22	119.5 (3)
C6—N1—Cu1	121.2 (2)	C24—C23—H23	120.3
C2—N1—Cu1	118.4 (2)	C22—C23—H23	120.3
N1—C2—C3	120.6 (3)	C25—C24—C23	118.6 (3)
N1—C2—C1	111.4 (3)	C25—C24—H24	120.7
C3—C2—C1	128.0 (3)	C23—C24—H24	120.7
C4—C3—C2	117.2 (3)	N20—C25—C24	123.2 (3)
C4—C3—C7	113.3 (3)	N20—C25—H25	118.4
C2—C3—C7	129.5 (3)	C24—C25—H25	118.4
C5—C4—C3	121.4 (3)	C27—C26—C31	118.0 (3)
C5—C4—H4	119.3	C27—C26—C17	121.4 (3)
C3—C4—H4	119.3	C31—C26—C17	120.6 (3)
C4—C5—C6	118.3 (3)	C26—C27—C28	120.3 (3)
C4—C5—H5	120.8	C26—C27—H27	119.8
C6—C5—H5	120.8	C28—C27—H27	119.8
N1—C6—C5	122.1 (3)	C29—C28—C27	121.0 (3)
N1—C6—H6	119.0	C29—C28—H28	119.5
C5—C6—H6	119.0	C27—C28—H28	119.5
O4—C7—O3	121.7 (3)	C28—C29—C30	119.6 (3)
O4—C7—C3	119.0 (3)	C28—C29—H29	120.2
O3—C7—C3	119.2 (3)	C30—C29—H29	120.2
C9—N8—C13	117.9 (3)	C29—C30—C31	120.1 (3)
C9—N8—Cu1	128.4 (2)	C29—C30—H30	119.9
C13—N8—Cu1	113.7 (2)	C31—C30—H30	119.9
N8—C9—C10	123.1 (3)	C30—C31—C26	120.9 (3)
N8—C9—H9	118.4	C30—C31—H31	119.5
C10—C9—H9	118.4	C26—C31—H31	119.5
C11—C10—C9	119.1 (3)	F3C—B1—F2C	110.2 (15)
C11—C10—H10	120.4	F1B—B1—F4B	118.5 (9)
C9—C10—H10	120.4	F2—B1—F4	111.5 (7)
C10—C11—C12	118.7 (3)	F3C—B1—F1C	115.4 (11)
C10—C11—H11	120.7	F2C—B1—F1C	109.8 (16)
C12—C11—H11	120.7	F2—B1—F3	113.2 (7)
C13—C12—C11	119.3 (3)	F4—B1—F3	110.0 (5)
C13—C12—H12	120.3	F1B—B1—F3B	114.3 (11)
C11—C12—H12	120.3	F4B—B1—F3B	110.3 (9)

sup-7

supplementary materials

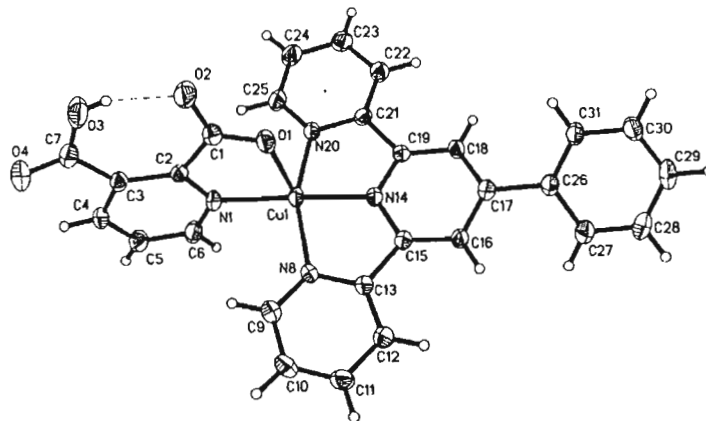
N8—C13—C12	121.9 (3)	F1B—B1—F2B	103.6 (14)
N8—C13—C15	114.2 (3)	F4B—B1—F2B	104.3 (13)
C12—C13—C15	123.9 (3)	F3B—B1—F2B	104.0 (15)
C15—N14—C19	121.6 (2)	F3C—B1—F4C	104.4 (10)
C15—N14—Cu1	119.39 (19)	F2C—B1—F4C	112.1 (17)
C19—N14—Cu1	118.89 (19)	F1C—B1—F4C	104.8 (10)
N14—C15—C16	120.5 (3)	F2—B1—F1	110.7 (7)
N14—C15—C13	112.5 (2)	F4—B1—F1	105.6 (5)
C16—C15—C13	126.9 (5)	F3—B1—F1	105.4 (5)
C15—C16—C17	119.6 (3)	B1—F1—Cu1	132.5 (5)

Hydrogen-bond geometry (Å, °)

<i>D—H...A</i>	<i>D—H</i>	<i>H...A</i>	<i>D...A</i>	<i>D—H...A</i>
O3—H3...O2	0.897 (11)	1.539 (15)	2.412 (3)	163 (4)

supplementary materials

Fig. 1



sup-9

metal-organic papers

Acta Crystallographica Section E
Structure Reports
Online

ISSN 1600-5368

Rubén A. Toscano, Sergio
Martínez-Vargas and Jesús
Valdés-Martínez*

Instituto de Química, Universidad Nacional
Autónoma de México, Circuito Exterior, Ciudad
Universitaria, 04510, Coyoacán, Cd. México,
DF, Mexico

Correspondence e-mail:
jvaldes@servidor.unam.mx

Key indicators

Single-crystal X-ray study
T = 294 K
Mean $\sigma(\text{C}-\text{C}) = 0.005 \text{ \AA}$
Disorder in solvent or counterion
R factor = 0.047
wR factor = 0.102
Data-to-parameter ratio = 10.6

For details of how these key indicators were
automatically derived from the article, see
<http://journals.iucr.org/e>.

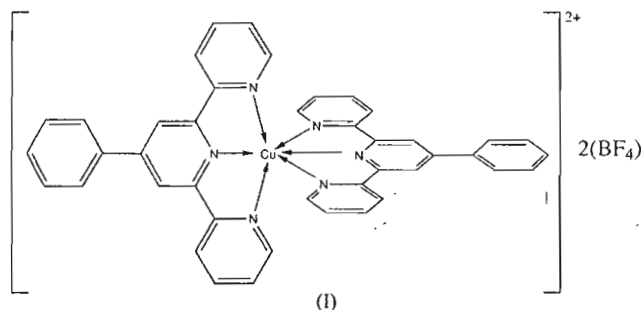
Bis(4'-phenyl-2,2':6',2''-terpyridine- κ^3N,N',N'')- copper(II) bis(tetrafluoroborate)

The 4-phenylterpyridine ligand coordinates to the Cu^{II} ion in the title compound, $[\text{Cu}(\text{C}_{21}\text{H}_{15}\text{N}_3)_2](\text{BF}_4)_2$, as an N,N',N'' -terdentate meridional ligand. The geometry of the Cu atom in the cation is octahedral. The BF_4^- anions are disordered.

Received 27 February 2006
Accepted 15 March 2006

Comment

4'-Phenyl-2,2':6',2''-terpyridine (Ph-terpy) has been used as a ligand with different metal ions, and a monomeric Zn^{II} compound (Tu *et al.*, 2004), as well as polymeric compounds with Zn^{II} (Tu, Yin, He *et al.*, 2005) and Cu^{II} (Tu, Yin, Li *et al.*, 2005), have been reported. As part of a research study devoted to the possible use of π - π interactions arising from heterocyclic rings as a tool for the designed synthesis of molecular networks, we synthesized the title compound, (I), for a crystal structure study.



The asymmetric unit of (I) consists of an octahedral $[\text{Cu}(\text{Ph-terpy})_2]^{2+}$ ion and two disordered BF_4^- anions. The Ph-terpy ligands coordinate as N,N',N'' -terdentate ligands in a meridional configuration. The Cu—N distance to the central pyridine ring is significantly shorter than the distances to the outer pyridine rings (Table 1), indicating a compressed octahedral geometry. The N—Cu distances are within the values reported in the Cambridge Structural Database (CSD, Version 5.26; Allen, 2002) for $[\text{Cu}(\text{NNN})_2]^{2+}$ compounds with NNN being terpy- and Ph-terpy-type ligands. In these compounds the lateral pyridine N—Cu distance ranges from 2.059 to 2.335 Å with a mean value of 2.18 (7) Å; the middle pyridine Cu—N distance ranges from 1.915 to 2.009 Å with a mean of 1.98 (3) Å [terpy ligand CSD refcodes: BEJPUB (Arriortua *et al.*, 1982), BEJPUB01 (Olmstead, *et al.*, 2004), NELKEU (Valdés-Martínez *et al.*, 2001), SIBWEF (Folgado *et al.*, 1990) and TERPYC01 (Allmann, *et al.*, 1978); Ph-terpy ligand refcodes: KOFQAX (Alcock *et al.*, 2000), NIQTAI (Storrier *et*

© 2006 International Union of Crystallography
All rights reserved

m846 Toscano *et al.* • $[\text{Cu}(\text{C}_{21}\text{H}_{15}\text{N}_3)_2](\text{BF}_4)_2$

doi:10.1107/S1600536806009664

Acta Cryst. (2006). E62, m846–m848

metal-organic papers

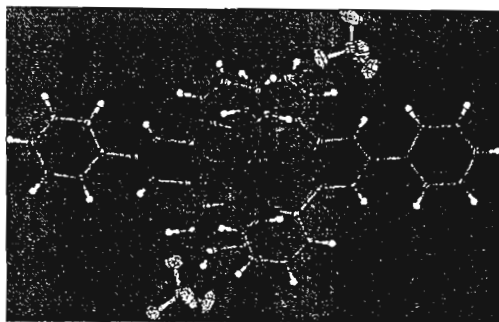


Figure 1
A view of (I), with the atom-numbering scheme. Displacement ellipsoids are drawn at the 30% probability level; H atoms are shown as circles of arbitrary radii. Only the major components of disordered atoms are shown.

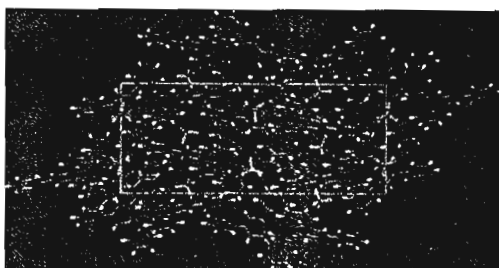


Figure 2
A molecular packing diagram of (I), viewed down the *a* axis. Only the major components of disordered atoms are shown.

al., 1997), PULCAA (Whittle *et al.*, 1998) and SIMJAZ (Storrier *et al.*, 1998)].

The terpy portion of the Ph-terpy ligands deviates from planarity as indicated by the N–C–C–N torsion angles (Table 1). The phenyl rings are twisted significantly from the terpy group; the angles between the mean planes of the phenyl rings C19–C24 and C43–C48 and the mean planes of the py rings to which they are attached are 32.5 (2) and 45.5 (2)°, respectively.

The molecules pack as shown in Fig. 2. The only possible π – π interaction within accepted centroid–centroid values (Janiak, 2000) is between the pyridyl ring N37/C38–C42 and the phenyl ring C43–C48 of the molecule generated by the symmetry code $(-x, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} - z)$ (3.890 Å); however, the distance is at the upper limit and the rings are not parallel [dihedral angle between planes: 10.6 (2)°]. Contrary to what is observed for bis(2,2',6,2'-terpyridyl) metal complexes functionalized with biphenyl 'tails', where coordination polymers assembled through π – π interactions were obtained (Alcock *et al.*, 2000), the π – π interactions in (I) are not capable of overcoming the collective directional 'packing forces' influencing the molecular arrangement in the crystal structure.

Experimental

4'-Phenyl-2,2':6',2''-terpyridine was synthesized according to a published procedure (Constable *et al.*, 1990). An aqueous solution (10 ml) of copper(II) tetrafluoroborate hydrate (23.72 mg, 0.10 mmol) was added to an ethanol solution (10 ml) of 4'-phenyl-2,2':6',2''-terpyridine (30.9 mg, 0.10 mmol), forming a light-blue solution. Blue crystals suitable for X-ray structure determination were obtained by slow evaporation after three days at room temperature.

Crystal data

[Cu(C ₂₁ H ₁₅ N ₃) ₂](BF ₄) ₂	<i>D_x</i> = 1.506 Mg m ⁻³
<i>M_r</i> = 855.88	Mo K α radiation
Monoclinic, <i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	Cell parameters from 7974 reflections
<i>a</i> = 9.4054 (4) Å	θ = 2.4–24.7°
<i>b</i> = 12.8726 (6) Å	μ = 0.66 mm ⁻¹
<i>c</i> = 31.520 (1) Å	<i>T</i> = 294 (2) K
β = 98.354 (1)°	Prism, blue
<i>V</i> = 3775.7 (3) Å ³	0.27 × 0.16 × 0.10 mm
<i>Z</i> = 4	

Data collection

Bruker SMART APEX CCD diffractometer	6637 independent reflections
ω scans	4253 reflections with <i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)
Absorption correction: analytical (SHELXTL; Sheldrick, 2000)	<i>R</i> _{int} = 0.056
<i>T</i> _{min} = 0.849, <i>T</i> _{max} = 0.947	θ _{max} = 25.0°
30307 measured reflections	<i>h</i> = –11 → 11
	<i>k</i> = –15 → 15
	<i>l</i> = –37 → 37

Refinement

Refinement on <i>F</i> ²	H-atom parameters constrained
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.047$	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0481P)^2]$
$wR(F^2) = 0.102$	where $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
<i>S</i> = 0.88	(Δ/σ) _{max} = 0.001
6637 reflections	$\Delta\rho_{max} = 0.48 \text{ e \AA}^{-3}$
624 parameters	$\Delta\rho_{min} = -0.46 \text{ e \AA}^{-3}$

Table 1

Selected geometric parameters (Å, °).

Cu1–N31	1.954 (3)	Cu1–N37	2.139 (3)
Cu1–N7	2.004 (3)	Cu1–N13	2.217 (3)
Cu1–N25	2.130 (3)	Cu1–N1	2.231 (3)
N31–Cu1–N7	173.76 (11)	N25–Cu1–N13	87.02 (11)
N31–Cu1–N25	78.29 (11)	N37–Cu1–N13	96.19 (10)
N7–Cu1–N25	101.97 (10)	N31–Cu1–N1	97.15 (11)
N31–Cu1–N37	78.13(10)	N7–Cu1–N1	76.61 (11)
N7–Cu1–N37	102.03 (10)	N25–Cu1–N1	97.15 (10)
N25–Cu1–N37	155.87 (11)	N37–Cu1–N1	90.76 (10)
N31–Cu1–N13	109.75 (11)	N13–Cu1–N1	153.05 (11)
N7–Cu1–N13	76.47 (11)		
N1–C2–C8–N7	–4.1 (5)	N25–C26–C32–N31	–7.5 (5)
N7–C12–C14–N13	–7.4 (5)	N31–C36–C38–N37	6.1 (5)

H atoms were located in a difference Fourier map and refined as riding [C–H = 0.93 Å and $U_{iso}(H) = 1.2U_{eq}(C)$]. Both BF₄ anions were found to be disordered over (at least) two sites with occupation factors of 0.554 (5) and 0.446 (5) for B1/F1–F4 and 0.520 (8) and 0.480 (8) for B2/F5–F8. A split model with restrained B–F and F–F distances was introduced.

Data collection: SMART (Bruker, 1999); cell refinement: SAINT-Plus (Bruker, 1999); data reduction: SAINT-Plus; program(s) used to solve structure: SHELXTL (Sheldrick, 2000); program(s) used to

metal-organic papers

refine structure: *SHELXTL*; molecular graphics: *X-SEED* (Version 2.0; Barbour, 2001); software used to prepare material for publication: *SHELXTL* and *enCIFer* (Allen *et al.*, 2004).

The authors are grateful to UNAM and CONACYT (40332-Q) for financial support and V. Gómez-Vidales for technical assistance.

References

- Alcock, N. W., Barker, P. R., Haider, J. M., Hannon, M. J., Painting, C. L., Pikramenou, Z., Plummer, E. A., Rissanen, K. & Saarenketo, P. (2000). *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* pp. 1447–1461.
- Allen, F. H. (2002). *Acta Cryst.* B58, 380–388.
- Allen, F. H., Johnson, O., Shields, G. P., Smith, B. R. & Towler, M. (2004). *J. Appl. Cryst.* 37, 335–338.
- Allmann, R., Henke, V. & Reinen, V. (1978). *Inorg. Chem.* 17, 378–382.
- Arriortua, M. I., Rojo, V., Amigo, V., Germain, G. & Declercq, J. P. (1982). *Acta Cryst.* B38, 1323–1324.
- Barbour, L. J. (2001). *J. Supramol. Chem.* 1, 189–191.
- Bruker (1999). *SMART* (Version 5.625) and *SAINT-Plus* (Version 6.23C). Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA.
- Constable, E. C., Lewis, J., Liptrot, M. C. & Raithby, P. R. (1990). *Inorg. Chim. Acta*, 178, 47–54.
- Folgado, J. V., Henke, W., Allmann, R., Stratemeier, H., Beltrán-Porter, D., Rojo, T. & Reinen, D. (1990). *Inorg. Chem.* 29, 2035–2042.
- Janiak, C. (2000). *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* pp. 3885–3896.
- Olmstead, M. M., Safari, N., Haddadzadeh, H. & Rezvani, A.-R. (2004). Private Communication.
- Sheldrick, G. M. (2000). *SHELXTL*. Version 6.12). Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA.
- Storrier, G. D., Colbran, S. B. & Craig, D. C. (1997). *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* pp. 3011–3028.
- Storrier, G. D., Colbran, S. B. & Craig, D. C. (1998). *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* pp. 1351–1364.
- Tu, Q.-D., Li, D., Wu, T., Yin, Y.-G. & Ng, S. W. (2004). *Acta Cryst.* E60, m1403–m1404.
- Tu, Q.-D., Yin, Y.-G., He, J., Xiang, J., Li, D. & Ng, S. W. (2005). *Acta Cryst.* E61, m254–m256.
- Tu, Q.-D., Yin, Y.-G., Li, D., Huang, X.-C. & Ng, S. W. (2005). *Acta Cryst.* E61, m103–m105.
- Valdés-Martínez, J., Toscano, R. A. & Salazar-Mendoza, D. (2001). *Acta Cryst.* E57, m331–m332.
- Whittle, B., Horwood, E. L., Rees, L. H., Batten, S. R., Jeffery, J. C. & Ward, M. D. (1998). *Polyhedron*, 17, 373–380.