



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO  
DOCTORADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES  
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

MATERIALES SUPRAMOLECULARES A PARTIR DE COMPUESTOS DE  
COORDINACIÓN DE NÍQUEL(II) Y EL TETRAAZAMACROCICLO *TPMC*

**TESIS**  
QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE  
DOCTOR EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

PRESENTA:  
M. en C. BRENDA LIZETTE RUIZ HERRERA

Tesis codirigida por:

Dra. Martha Elena Sosa Torres  
Facultad de Química

Dr. Roberto Escudero Derat  
Instituto de Investigaciones en  
Materiales

Comité tutor:

Dr. Lauro Bucio Galindo  
Instituto de Física

Dr. Francisco Morales Leal  
Instituto de Investigaciones en  
Materiales

Ciudad Universitaria, Cd. Mx., Octubre 2016



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

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

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

## **JURADO ASIGNADO**

**PRESIDENTE:** Dr. Rubén Alfredo Toscano  
**VOCAL:** Dra. Martha Elena Sosa Torres  
**SEGUNDO VOCAL:** Dr. José Norberto Farfán García  
**TERCER VOCAL:** Dr. Heriberto Pfeiffer Perea  
**SECRETARIO:** Dr. Braulio Rodríguez Molina

### **SITIO DONDE SE DESARROLLO EL PROYECTO DE INVESTIGACIÓN:**

LABORATORIO 212  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA INORGÁNICA Y NUCLEAR  
FACULTAD DE QUÍMICA

LABORATORIO A – 006, EDIFICIO A  
DEPARTAMENTO DE MATERIA CONDENSADA Y CRIOGENIA  
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

### **ASESORES DEL PROYECTO:**

Dra. Martha Elena Sosa Torres  
Dr. Roberto Escudero Derat

### **SUSTENTANTE:**

M. en C. Brenda Lizette Ruiz Herrera

---

Con amor para  
Armando y Darío,  
ustedes son mi inspiración  
y mi mayor alegría

---

## Agradecimientos

Este trabajo ha sido posible gracias al apoyo de muchas personas e instituciones. En primer lugar agradezco a la UNAM por haberme otorgado mi formación académica desde la preparatoria hasta el doctorado. Agradezco a la Facultad de Química y al Instituto de Investigaciones en Materiales por haberme cobijado en sus instalaciones todos estos años, así como al personal académico y administrativo de ambas instituciones por el apoyo brindado.

Agradezco al CONACyT por apoyarme con una beca (240230), la cual me permitió realizar mis estudios de doctorado. Al posgrado, en especial al programa PAEP, por los múltiples apoyos que me otorgaron.

A mis tutores, la Dra. Martha E. Sosa por haberme adoptado en su laboratorio, brindándome todos los medios para llevar a cabo mi proyecto de doctorado, por su tiempo y esfuerzo, y por estar siempre dispuesta a discutir para que ambas obtengamos siempre el mayor aprendizaje. Al Dr. Roberto Escudero Derat, de quien he aprendido mucho a través de los años, tanto académicamente como en el ámbito personal, gracias por el apoyo, los consejos, los regaños y las recetas de cocina.

A mi comité tutorial, los doctores Francisco Morales Leal y Lauro Bucio Galindo, gracias por estar siempre dispuestos a escuchar y discutir, sus consejos fueron siempre muy acertados. Al Dr. Marcos Flores Álamo quien nos apoyo tanto con la resolución de varias de las estructuras reportadas en este trabajo, como con el diseño de imágenes, encontrando siempre la perspectiva adecuada para mostrar lo que deseábamos resaltar.

A los miembros de mi jurado, en primer lugar a los doctores Braulio Rodríguez Molina y José Norberto Farfán García, por su apoyo en la revisión de este trabajo. Al Dr. Heriberto Pfeiffer Perea, quien nos brindó además mucho apoyo en la parte experimental y en la comprensión del fenómeno de adsorción. Y al Dr. Rubén Alfredo Toscano quien nos apoyo en la resolución de las estructuras cristalinas que fueron clave para la comprensión de las propiedades funcionales encontradas.

A Víctor Lemus N, Nayeli López B. y Maricela Gutiérrez F. de la USAI-FQ; a Antonio Morales E. y al Dr Xim Bokhimi del Laboratorio de Refinamiento de Estructuras Cristalinas (LAREC) del Instituto de Física; por su apoyo en la caracterización de los compuestos sintetizados.

Finalmente, quisiera agradecer a mis padres quienes han estado siempre al pendiente de mi educación, incluso ahora que ya soy un adulto. Y por supuesto a mis amigos y compañeros de vida cuyo apoyo y compañía han sido vitales para poder alcanzar este objetivo. A Armando, Nora, Esmeralda y Gaby. A Luis, Lizbeth, Pedro, Poncho, Daniel, Malinali, Juan Pablo León, Juan Pablo Saucedo, Alejandro, Daniela, Marcos y Rodrigo del laboratorio 212, gracias por adoptarme y por todo el apoyo y cariño que me han dado. A Ana, Carlos, Rodolfo, Paola, Cintli, Mike, Eugenio, Francisco, José y Luz María del laboratorio de materiales, todos ustedes de alguna manera me han enseñado algo y les estoy muy agradecida por ello.

---

## Resumen

La química supramolecular es un área de la ciencia dedicada al estudio de las interacciones intermoleculares, enfocándose a sistemas de agregados o conjuntos de moléculas estabilizados mediante enlaces no-covalentes. Los compuestos de coordinación y los sistemas supramoleculares, son la base de los materiales moleculares funcionales. Clasificación que comprende mallas moleculares o materiales con estructura tipo zeolita, redes metal-orgánicas (Metal-Organic Frameworks) o compuestos de coordinación porosos, y sistemas auto-ensamblados, entre muchos otros.

El trabajo de investigación reportado en este documento, comprende la síntesis y caracterización de compuestos de coordinación a base de níquel (II) y el macrociclo 1,4,8,11-tetrakis-(2-piridilmetil)-1,4,8,11-tetraazaciclotetradecano, *tpmc*. Mismos que en estado sólido estabilizan arreglos supramoleculares tridimensionales y que debido a las propiedades que exhiben pueden clasificarse como materiales funcionales.

Se diseñaron dos series de compuestos de Ni(II)-*tpmc*, la primera utiliza nitrato como segundo ligante, dando lugar a los complejos  $[\text{Ni}_2(\textit{tpmc})(\mu\text{-NO}_3)](\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_2[\text{LiNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]$ , al cual nos referiremos como **1**, y  $\text{Ni}_2(\textit{tpmc})(\mu\text{-NO}_3)_2[\text{Ni}_2(\textit{tpmc})(\mu\text{-NO}_3)\text{Li}(\text{NO}_3)_2\text{OH}]_2(\text{LiOH}(\text{H}_2\text{O})_3)_2(\text{NO}_3)_8(\text{H}_2\text{O})_{13} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , a quien nombraremos **2**. La segunda serie de compuestos incorpora acetato como segundo ligante, resultando en los compuestos  $\alpha\text{-}[\text{Ni}_2(\textit{tpmc})(\text{CH}_3\text{COO})_2](\text{PF}_6)_2$ , al que nos referiremos como **3** y  $\beta\text{-}[\text{Ni}_2(\textit{tpmc})(\text{CH}_3\text{COO})_2](\text{PF}_6)_2$ , a quien nombraremos **4**.

De acuerdo a la caracterización espectroscópica en las regiones de infrarrojo y UV-Visible, los productos obtenidos corresponden en todos los casos a compuestos binucleares de níquel(II) en un entorno octaédrico, es decir con número de coordinación igual a 6. Siendo estos de los pocos compuestos de coordinación conocidos para el macrociclo *tpmc* en los cuales estabiliza una geometría octaédrica, ya que dicho macrociclo suele estabilizar compuestos binucleares pentacoordinados. Las propiedades magnéticas encontradas para los compuestos sintetizados confirman la obtención de compuestos de níquel(II)  $d^8$ , en entornos octaédricos. Además de revelar que éstos corresponden a materiales superparamagnéticos.

Los compuestos de Ni(II)-*tpmc* con nitratos están involucrados en un fenómeno de adsorción reversible, en el que el compuesto **1**, inicialmente de color azul, adsorbe vapor de agua dando lugar al compuesto **2**, ahora lila.

Los compuestos a base de nitrato fueron caracterizados mediante difracción de rayos X de monocristal, confirmando la geometría octaédrica de los átomos de níquel, entorno que resulta de un modo de coordinación poco usual para el nitrato, quien actúa como ligante tetradentado en el compuesto **1**, y como ligante pentadentado en el compuesto **2**.

La caracterización por difracción de monocristal permitió evidenciar que la adsorción de agua induce una transición estructural reversible, pasando de la estructura monoclinica del compuesto **1** hacia la triclinica del compuesto **2**; transición que se acompaña de una reacción reversible de intercambio de ligante. Esta modificación en la esfera de coordinación del compuesto es inducida por el rearrreglo de las interacciones supramoleculares en el sólido, provocadas por la incorporación de agua en la red cristalina. La reacción reversible de intercambio de ligante, promovida por la adsorción de agua, modifica el entorno electrónico de los átomos de níquel, lo que explica el cambio de color observado, propiedad que convierte a los compuestos de Ni(II)-*tpmc* y nitratos en potenciales sensores moleculares.

Mediante isotermas de adsorción de nitrógeno y dióxido de carbono, realizadas a bajas y altas presiones, así como isotermas en función de la humedad relativa, se confirmó que el compuesto **1** tiene capacidad de adsorber diferentes gases, tales como oxígeno, dióxido de carbono y vapor de agua, confirmando que lleva a cabo una adsorción altamente selectiva hacia el agua.

En cuanto a los compuestos de Ni(II)-*tpmc* con acetatos, su caracterización espectroscópica y magnética indica que, los compuesto **3** y **4** guardan una relación de isometría estructural.

La presente tesis, así como la publicación derivada de este trabajo de investigación, corresponden al primer reporte de un compuesto de coordinación a base del macrociclo *tpmc*, donde este se encuentra involucrado en un fenómeno de adsorción reversible. Además de contener las primeras estructuras cristalinas reportadas de compuestos hexacoordinados de níquel(II) con *tpmc*.

---



---

## Abstract

Supramolecular chemistry comprises the study of intermolecular interactions, focusing on aggregated systems or sets of molecules stabilized by non-covalent bonds. Functional molecular materials are based on coordination compounds and supramolecular systems. In this work, novel supramolecular networks based on coordination compounds of nickel (II) and the macrocycle 1,4,8,11-tetrakis-(2-pyridylmethylene)-1,4,8,11-tetraazacyclotetradecane, *tpmc*, were synthesized.

Two of them contain nitrate as a second ligand, resulting in the compounds  $[\text{Ni}_2(\textit{tpmc})(\mu\text{-NO}_3)](\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_2[\text{LiNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]$ , designated as **1**, and  $\text{Ni}_2(\textit{tpmc})(\mu\text{-NO}_3)_2[\text{Ni}_2(\textit{tpmc})(\mu\text{-NO}_3)\text{Li}(\text{NO}_3)_2\text{OH}]_2(\text{LiOH}(\text{H}_2\text{O})_3)_2(\text{NO}_3)_8(\text{H}_2\text{O})_{13} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , called **2**. The other two are based on acetate, resulting in the compounds  $\alpha\text{-}[\text{Ni}_2(\textit{tpmc})(\text{CH}_3\text{COO})_2](\text{PF}_6)_2$ , designated as **3** and  $\beta\text{-}[\text{Ni}_2(\textit{tpmc})(\text{CH}_3\text{COO})_2](\text{PF}_6)_2$ , called **4**.

According to electronic spectra and infrared spectroscopy, all Ni(II)-*tpmc* complexes synthesized correspond to binuclear compounds with the nickel atoms in octahedral environments, in spite of, the *tpmc* ligand usually stabilizes pentacoordinated compounds. Found magnetic properties also correspond to those of nickel(II) compounds,  $d^8$ , with the metals in an octahedral geometry. In addition, magnetic characterization reveals the synthesized compounds are superparamagnetic materials.

Ni(II)-*tpmc* complexes based on nitrate are involved in a reversible adsorption phenomenon, where the blue compound **1** adsorbs water changing into the violet compound **2**. They were characterized by single crystal X-ray diffraction, verifying nickel ions are in an octahedral environment, in which nitrate acts as a tetradentated ligand in **1**, while as a pentadentated ligand in **2**. Both of which are unusual binding modes of coordination for a nitrate.

Additionally, by single crystal X-ray diffraction it was confirmed that the water adsorption leads to a reversible crystal-to-crystal structural phase transition, from the monoclinic structure of **1**, to the triclinic structure of **2**. This phase transition, also corroborated by XRPD, is accompanied by

a reversible reaction of ligand exchange responsible for the observed colour-change in the compounds, property which might be useful for the development of molecular sensors.

The sorption phenomenon was also characterized by nitrogen and carbon dioxide adsorption-desorption isotherms, made at low and high pressure, and by dynamic water vapour isotherms. We found compound **1** has capacity of adsorb oxygen, carbon dioxide and water vapour, being highly selective for the adsorption of water vapour.

This is the first time Ni(II)-*tpmc* complex has been observed to be involved in a reversible gas adsorption process, furthermore, this work contains the first reported crystal structures of six-coordinated nickel(II) complexes with *tpmc*.

On the other hand, Ni(II)-*tpmc* complexes based on acetate, **3** and **4**, are structural isomers between them, according to their spectroscopic characterization and its magnetic properties.

# Índice

|  | Página |
|--|--------|
| Portada  | I      |
| Asignación de jurado   | II     |
| Agradecimientos  | IV     |
| Resumen  | VI     |
| Abstract   | VIII   |
| Índice   | X      |
| Lista de Figuras y Tablas  | XIII   |
| Lista de Símbolos y Abreviaciones  | XX     |
| Introducción   | 1      |
| Capítulo 1: Antecedentes   |        |
| 1.1 Química Supramolecular   | 3      |
| 1.2 Materiales funcionales a base de azamacrociclos y sus compuestos de coordinación                 | 7      |
| 1.3 Compuestos de coordinación con ligantes macrocíclicos tipo tetraaza y el ligante <i>tpmc</i>     | 9      |
| 1.4 Compuestos de coordinación con níquel y ligantes macrocíclicos                                   | 13     |
| Capítulo 2: Fundamento Teórico   |        |
| 2.1 Fenómeno de adsorción  | 18     |
| 2.2 Fundamentos de Magnetismo  | 24     |
| Objetivo General   | 30     |
| Objetivos Particulares   | 30     |
| Capítulo 3: Parte Experimental   |        |
| 3.1 Obtención del ligante tetraaza macrocíclico  | 31     |
| 3.1.1 Síntesis del 1,4,8,11-tetraazaciclotetradecano: <i>ciclam</i>                                  | 31     |
| 3.1.2 Síntesis del 1,4,8,11-tetrakis(2-metilpiridil)-1,4,8,11-tetraaza ciclotetradecano: <i>tpmc</i> | 33     |

|  |     |
|--|-----|
| 3.2 Síntesis de compuestos binucleares de níquel (II)- <i>tpmc</i> con nitrato   |     |
| 3.2.1 Síntesis del $[\text{Ni}_2(\text{tpmc})(\mu\text{-NO}_3)](\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_2[\text{LiNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]$ : <b>1</b>  | 34  |
| 3.2.2 Síntesis de $[\text{Ni}_2(\text{tpmc})(\mu\text{-NO}_3)]_2[\text{Ni}_2(\text{tpmc})(\mu\text{-NO}_3)\text{Li}(\text{NO}_3)_2\text{OH}]_2$<br>(LiOH(H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>8</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>13</sub> ·nH <sub>2</sub> O: <b>2</b> | 36  |
| 3.3 Síntesis de compuestos binucleares de níquel (II)- <i>tpmc</i> con acetato   | 36  |
| 3.3.1 Síntesis del isómero α- $[\text{Ni}_2(\text{tpmc})(\text{CH}_3\text{COO})_2](\text{PF}_6)_2$ : <b>3</b>  | 36  |
| 3.3.2 Síntesis del isómero β- $[\text{Ni}_2(\text{tpmc})(\text{CH}_3\text{COO})_2](\text{PF}_6)_2$ : <b>4</b>  | 37  |
| 3.4 Equipos y Técnicas de caracterización  | 38  |
| 3.5 Estudio de propiedades funcionales   | 40  |
| 3.6 Estudio de propiedades magnéticas  | 41  |
| Capítulo 4: Resultados y discusión   |     |
| 4.1 Precursor 1,4,8,11-tetraazaciclotetradecano: <i>ciclam</i>   | 43  |
| 4.2 Ligante 1,4,8,11-tetrakis(2-metilpiridil)-1,4,8,11-tetraaza ciclotetradecano:<br><i>tpmc</i>   | 45  |
| 4.2.1 Cristalografía de rayos-X de monocristal de las formas di y<br>tetraprotonadas del <i>tpmc</i>   | 48  |
| 4.3 Compuestos binucleares de níquel (II) con <i>tpmc</i> y nitrato  | 55  |
| 4.3.1 Estructuras cristalinas de los compuestos binucleares de níquel (II) con<br><i>tpmc</i> y nitrato  | 60  |
| 4.3.2 Reacción reversible de intercambio de ligante inducida por adsorción<br>de agua  | 70  |
| 4.3.3 Análisis del fenómeno de adsorción mediante difracción de rayos X de<br>polvos   | 73  |
| 4.3.4 Caracterización del fenómeno de adsorción  | 75  |
| 4.3.5 Estudio de las propiedades magnéticas de los compuestos de Ni(II)-<br><i>tpmc</i> con nitratos   | 83  |
| 4.3.6 Determinación de una estructura cristalina adicional para los<br>compuestos de Ni(II)- <i>tpmc</i> con nitratos  | 92  |
| 4.4 Compuestos binucleares de níquel (II)- <i>tpmc</i> con acetato   | 96  |
| 4.4.1 Estudio de las propiedades magnéticas de los compuestos de Ni(II)-<br><i>tpmc</i> con acetatos   | 101 |

---

|   |     |
|---|-----|
| Capítulo 5: Resumen y conclusiones  | 108 |
| Apéndices   |     |
| Apéndice 1: Especificaciones de los reactivos y disolventes empleados.                    | 111 |
| Apéndice 2: Perspectivas adicionales y detalles de las estructuras cristalinas reportadas | 113 |
| Apéndice 3: Material suplementario  | 117 |
| Apéndice 4: Tablas con distancias y ángulos de enlace seleccionados                       | 120 |
| Apéndice 5: Congresos y publicaciones derivadas del trabajo de investigación              | 122 |

| Figura |   | Página |
|--------|---|--------|
| 1.1.1  | Principales geometrías adoptadas por enlaces de hidrógeno.  | 5      |
| 1.1.2  | Asignación de representaciones gráficas para diferentes motivos formados por enlaces de hidrógeno.  | 6      |
| 1.2.1  | Representación de los azamacrociclos: a) 1,4,7,10-tetraaza ciclododecano ( <i>ciclen</i> ), y b) 1,4,8,11-tetraazaciclotetradecano ( <i>ciclam</i> )  | 8      |
| 1.3.1  | Derivados di y tetra funcionalizados de los azamacrociclos a) <i>ciclen</i> y b) <i>ciclam</i>  | 10     |
| 1.3.2  | a) Representación del 1,4,8,11-tetrakis-(2-piridilmetil)-1,4,8,11-tetraazaciclotetradecano, ( <i>tpmc</i> ), b) conformación tipo silla, c) conformación tipo bote.   | 11     |
| 1.4.1  | a) Complejo macrocíclico de Ni(II), donde X= Cl <sup>-</sup> , Br <sup>-</sup> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ; b) Mecanismo propuesto para la actividad catalítica de dismutación del ion O <sub>2</sub> <sup>-</sup> por medio del complejo macrocíclico de Ni(II)  | 14     |
| 1.4.2  | Transformación estructural, de cristalina a amorfo, o de cristalina a cristalina, inducida por la inclusión de moléculas.   | 15     |
| 2.1.1  | Tipos de isotermas de adsorción de gas, de acuerdo con la clasificación de la IUPAC realizada en 1985, con la adición de las isotermas Ib, IIb y IVb.   | 22     |
| 2.2.1  | a) Dependencia de la susceptibilidad con la temperatura de acuerdo con la Ley de Curie; b) Inverso de la susceptibilidad en función de la temperatura; c) $\chi T = f(T)$ .   | 27     |
| 2.2.2  | a) La Ley de Curie Weiss establece tres casos: $\theta = 0$ (paramagneto), $\theta > 0$ (ferromagneto) y $\theta < 0$ (antiferromagneto); b) Inverso de la susceptibilidad en función de la temperatura; c) $\chi T = f(T)$ , se muestran las desviaciones a la ley de Curie, de acuerdo con la Ley de Curie Weiss. | 28     |
| 4.1.1  | a) Espectro de RMN-H <sup>1</sup> del macrociclo <i>ciclam</i> sintetizado, disuelto en cloroformo deuterado. Se muestra la asignación de las señales. b) Intercambio isotópico: se adiciona D <sub>2</sub> O para identificar protones unidos a heteroátomos   | 44     |
| 4.1.2  | Espectro de infrarrojo medio del <i>ciclam</i> y b) <i>tpmc</i> . Se muestra la asignación de las principales bandas.   | 44     |
| 4.2.1  | a) Espectro de RMN-H <sup>1</sup> del ligante <i>tpmc</i> sintetizado, disuelto en cloroformo deuterado. Se muestra la asignación de las señales.   | 45     |
| 4.2.2  | Comparación entre los espectros de infrarrojo medio del a) <i>ciclam</i> y b) <i>tpmc</i> . Se muestra la asignación de bandas. Las señales marcadas como * corresponden a bandas características de piridinas 2-monosustituídas.   | 47     |
| 4.2.3  | Estructura molecular del $[H_2tpmc]((C_6H_5)_4B)_2$ . Se omite una molécula de  | 48     |

|        |  |    |
|--------|--|----|
|        | tetrafenilborato para apreciar la estructura del catión $[\text{H}_2\text{tpmc}]^{2+}$ con claridad. Colores según el elemento (gris: carbono, blanco: hidrógeno, azul: nitrógeno, rosa: boro). Elipsoides mostrados en un 50 % de probabilidad, mientras que los hidrógenos en un 20 %. A la derecha se muestra una representación plana de <i>tpmc</i> diprotonado.  |    |
| 4.2.4  | Interacciones por puente de hidrógeno en el macrociclo $[\text{H}_2\text{tpmc}]^{2+}$ .  | 50 |
| 4.2.5  | Interacciones intermoleculares tipo $\sigma$ - $\pi$ el compuesto $[\text{H}_2\text{tpmc}]((\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{B})_2$ .  | 51 |
| 4.2.6  | Estructura molecular del $[\text{H}_4\text{tpmc}](\text{NO}_3)_4$ . Se omiten dos moléculas de nitratos para apreciar la estructura con claridad. Asignación de colores según el elemento (gris: carbono, blanco: hidrógeno, azul: nitrógeno, rojo: oxígeno). Los elipsoides de los átomos se muestran en un 50 % de probabilidad, a excepción de los hidrógenos que se muestran en un 20 %. A la derecha se muestra una representación plana de <i>tpmc</i> tetraprotonado. | 51 |
| 4.2.7  | Interacciones por puente de hidrógeno en el compuesto $[\text{H}_4\text{-tpmc}](\text{NO}_3)_4$  | 52 |
| 4.2.8  | Estructura cristalina del $[\text{H}_4\text{tpmc}](\text{NO}_3)_4$ vista a través del eje b, en rojo y en verde se indica las interacciones por puente de hidrógeno.   | 53 |
| 4.2.9  | Estructura ORTEP de los macrociclos: a) <i>tpmc</i> , <sup>3</sup> (elipsoides mostrados en un 30 % de probabilidad); b) $[\text{H}_2\text{tpmc}]^{2+}$ , y c) $[\text{H}_4\text{tpmc}]^{4+}$ (elipsoides mostrados en un 50 % de probabilidad, para mayor claridad de presentan solo los cationes correspondientes al tetraazamacrociclo).  | 54 |
| 4.2.10 | Geometrías posibles para el macrociclo <i>tpmc</i> : 1) endodentada, 2) exodentada   | 54 |
| 4.3.1  | Representación esquemática de la recuperación de los productos <b>1</b> y <b>2</b> .   | 55 |
| 4.3.2  | Comparación de los espectros electrónicos de los compuestos de Ni(II)- <i>tpmc</i> -nitrato: <b>1</b> (línea azul) y <b>2</b> (línea morada).  | 56 |
| 4.3.3  | Comparación de los espectros, en la región del infrarrojo medio, de los compuestos: <b>1</b> (línea azul) y <b>2</b> (línea morada)  | 58 |
| 4.3.4  | Comparación de los espectros, en la región del infrarrojo lejano, de los compuestos: <b>1</b> (línea azul) y <b>2</b> (línea morada)   | 59 |
| 4.3.5  | Comparación de los espectros de infrarrojo de los compuestos deuterados <b>1</b> (azul) y <b>2</b> (morado), en las regiones de a) infrarrojo medio, b) infrarrojo lejano.   | 59 |
| 4.3.6  | Estructura molecular del catión $[\text{Ni}_2(\text{tpmc})(\mu\text{-NO}_3)]^{3+}$ y del compuesto de litio $\text{Li}(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})_3$ presentes en <b>1</b> . Los elipsoides se muestran en un 50 % de probabilidad. Colores de acuerdo al elemento: C (negro), H (blanco), O (rojo), N (azul), Ni (verde) y Li (rosa).   | 62 |
| 4.3.7  | Representación plana del catión $[\text{Ni}_2(\text{tpmc})(\mu\text{-NO}_3)]^{3+}$ y del compuesto de litio  | 62 |

|               |  |    |
|---------------|--|----|
|               | Li(NO <sub>3</sub> )(H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> presentes en <b>1</b> .  |    |
| <b>4.3.8</b>  | Celda unidad del compuesto <b>1</b> .  | 64 |
| <b>4.3.9:</b> | Estructura cristalina del compuesto <b>1</b> . Las interacciones por puente de hidrógeno se marcan en verde.   | 65 |
| <b>4.3.10</b> | Estructura molecular del catión [Ni <sub>2</sub> (tpmc)(μ-NO <sub>3</sub> )Li(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> OH] <sup>+</sup> presente en el compuesto <b>2</b> .  | 66 |
| <b>4.3.11</b> | Representación plana del catión [Ni <sub>2</sub> (tpmc)(μ-NO <sub>3</sub> )Li(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> OH] <sup>+</sup> presente en el compuesto <b>2</b> .  | 66 |
| <b>4.3.12</b> | Celda unidad del compuesto <b>2</b> .  | 68 |
| <b>4.3.13</b> | Estructura cristalina del compuesto <b>2</b> . Las interacciones por puente de hidrógeno se marcan en verde.   | 69 |
| <b>4.3.14</b> | Reacción de intercambio de ligante y transición estructural inducidas por la adsorción de agua. a) Interconversión de los cationes de Ni(II)- <i>tpmc</i> presentes en los compuestos <b>1</b> y <b>2</b> . Colores de acuerdo al elemento: C (negro), O (rojo), N (azul), Ni (verde) y Li (rosa). b) Perspectivas de las redes supramoleculares de los compuestos <b>1</b> y <b>2</b> a través de los ejes <i>a</i> (b), <i>b</i> (c) y <i>c</i> (d). Los poliedros de níquel se marcan en verde. | 71 |
| <b>4.3.15</b> | Esbozo del posible movimiento de las moléculas involucradas en la reacción de intercambio de ligante.  | 72 |
| <b>4.3.16</b> | Patrones de difracción de polvos correspondientes a los compuestos <b>2</b> (a), <b>1</b> (b) y el compuesto recuperado <b>2</b> (c).  | 74 |
| <b>4.3.17</b> | Análisis térmico del compuesto <b>2</b> . Medidas realizadas bajo atmósfera de nitrógeno a 5 °C/min.   | 75 |
| <b>4.3.18</b> | Comparación entre las curvas termogravimétricas y diferenciales para los compuestos <b>1</b> (en azul) y <b>2</b> (en lila). Medidas realizadas bajo atmósfera de nitrógeno a 5 °C/min.  | 77 |
| <b>4.3.19</b> | a) Isotherma de adsorción-desorción de N <sub>2</sub> del compuesto <b>1</b> medida a presiones relativas bajas; b) Isotherma de adsorción-desorción de CO <sub>2</sub> del compuesto <b>1</b> medida a altas presiones.   | 78 |
| <b>4.3.20</b> | Isotherma de adsorción-desorción de agua para el compuesto <b>1</b> medida a 30, 40 y 60 °C usando N <sub>2</sub> como gas acarreador.   | 79 |
| <b>4.3.21</b> | Isotherma de adsorción-desorción de agua para el compuesto <b>1</b> medida a 30 °C usando como gases acarreadores N <sub>2</sub> , CO <sub>2</sub> y O <sub>2</sub> .  | 80 |
| <b>4.3.22</b> | a) Imagen obtenida usando electrones retrodispersados para el compuesto de Ni(II)- <i>tpmc</i> después de la adsorción de agua. b) Análisis elemental realizado por EDS.   | 82 |



|               |  |     |
|---------------|--|-----|
| <b>4.3.23</b> | Comparación de las medidas de susceptibilidad magnética molar en función de la temperatura de los compuestos a) <b>1</b> y b) <b>2</b> .   | 85  |
| <b>4.3.24</b> | Inverso de la susceptibilidad magnética molar en función de la temperatura para los compuestos a) <b>1</b> y b) <b>2</b> . La línea roja muestra el ajuste de Curie-Weiss.   | 85  |
| <b>4.3.25</b> | Comparación entre el momento magnético efectivo en función de la temperatura para los compuestos <b>1</b> (■) y <b>2</b> (●).  | 86  |
| <b>4.3.26</b> | a) Magnetización en función del campo magnético aplicado para los compuestos <b>1</b> (en azul) y <b>2</b> (en rosa). Ampliación mostrando la coercitividad en la magnetización, para el compuesto <b>1</b> (b), y <b>2</b> (c).   | 87  |
| <b>4.3.27</b> | M/Ms en función del campo magnético aplicado, para los compuestos <b>1</b> (a) y <b>2</b> (b). La línea roja representa el ajuste a la Función de Brillouin.   | 88  |
| <b>4.3.28</b> | Espectros de EPR en banda X para los compuestos <b>1</b> (azul) y <b>2</b> (lila). Condiciones de medida: frecuencia $9.439 \times 10^9$ Hz, potencia 0.010 W, temperatura 296 K   | 90  |
| <b>4.3.29</b> | Espectros de EPR en banda X para los compuestos <b>1</b> (azul) y <b>2</b> (lila) medidos a diferentes temperaturas. Condiciones de medida: frecuencia $9.441 \times 10^9$ Hz, potencia 0.01017 W, a) temperatura 150 K; b) temperatura 220 K; c) temperatura 296 K; d) temperatura 390 K; e) temperatura 451 K.   | 91  |
| <b>4.3.30</b> | Estructura molecular del catión $[\text{Ni}_2(\text{tpmc})(\mu\text{-NO}_3)]^{3+}$ y de las entidades de litio $\text{Li}(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})_3$ y $[\text{LiOH}(\text{NO}_3)_2]^{2-}$ presentes en el compuesto $[\text{Ni}_2(\text{tpmc})(\mu\text{-NO}_3)](\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})$ $[\text{LiNO}_3(\text{H}_2\text{O})_3][\text{LiOH}(\text{NO}_3)_2]$ . | 93  |
| <b>4.3.31</b> | Representación plana del catión $[\text{Ni}_2(\text{tpmc})(\mu\text{-NO}_3)]^{3+}$ y de las entidades de litio $\text{Li}(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})_3$ y $[\text{LiOH}(\text{NO}_3)_2]^{2-}$ presentes en el compuesto $[\text{Ni}_2(\text{tpmc})(\mu\text{-NO}_3)](\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})$ $[\text{LiNO}_3(\text{H}_2\text{O})_3][\text{LiOH}(\text{NO}_3)_2]$ . | 93  |
| <b>4.3.32</b> | Celda unidad del compuesto $[\text{Ni}_2(\text{tpmc})(\mu\text{-NO}_3)](\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})$ $[\text{LiNO}_3(\text{H}_2\text{O})_3][\text{LiOH}(\text{NO}_3)_2]$ .  | 94  |
| <b>4.4.1</b>  | Representación esquemática de la recuperación de los productos <b>3</b> y <b>4</b> .   | 96  |
| <b>4.4.2</b>  | Espectros electrónicos en estado sólido de los compuestos de Ni(II)- <i>tpmc</i> y acetatos: a) <b>3</b> y b) <b>4</b> .   | 98  |
| <b>4.4.3</b>  | Espectros en el infrarrojo medio de los compuestos a) <b>3</b> y b) <b>4</b> después de tratamiento térmico.   | 99  |
| <b>4.4.4</b>  | Estructuras propuestas para los compuestos de Ni(II)- <i>tpmc</i> y acetatos.  | 100 |
| <b>4.4.5</b>  | Medidas de susceptibilidad magnética molar en función de la temperatura de los compuestos a) <b>3</b> y b) <b>4</b>  | 102 |
| <b>4.4.6</b>  | Inverso de la susceptibilidad magnética molar en función de la temperatura para los compuestos a) <b>3</b> y b) <b>4</b> . La línea roja muestra el ajuste de Curie-Weiss.   | 103 |

|        |  |     |
|--------|--|-----|
| 4.4.7: | Momento magnético efectivo en función de la temperatura para los compuestos 3(■) y 4(●).   | 104 |
| 4.4.8  | a) Magnetización en función del campo magnético aplicado para los compuestos 3(■) y 4(●).  | 105 |
| 4.4.9  | M/Ms en función del campo magnético aplicado, para los compuestos 3 (a) y 4 (b). La línea roja representa el ajuste a la Función de Brillouin.   | 106 |
| 4.4.10 | Espectros de EPR en banda X para los compuestos 3 y 4. Condiciones de medida: frecuencia $9.439 \times 10^9$ Hz, potencia 0.010 W, temperatura 296 K.  | 107 |
| A.2.1  | Celda unidad del macrociclo $H_2tpmc$ .  | 113 |
| A.2.2  | Celda unidad del macrociclo $H_4tpmc$ .  | 113 |
| A.2.3  | Interacciones a lo largo de la red del compuesto $[H_2tpmc]((C_6H_5)_4B)_2$ vista a través de los ejes cristalográficos <i>a</i> (a), <i>b</i> (b) y <i>c</i> (c).   | 114 |
| A.2.4  | Arreglos supramoleculares del compuesto $[H_4tpmc](NO_3)_4$ , vista a través del eje <i>a</i> (a) y del eje <i>c</i> (b).  | 115 |
| A.2.5  | Interacciones por puente de hidrógeno presentes en la red del compuesto 1  | 116 |
|        | Interacciones por puente de hidrógeno presentes en la red del compuesto 2 a lo   | 116 |
| A.2.6  | largo de los planos <i>b-c</i> (izquierda) y <i>a-c</i> (derecha). Por claridad solo se muestran los nitratos, moléculas de agua y compuestos de litio.  |     |
| A.3.1  | Comparación entre los espectros de RMN- $H^1$ del ligante <i>tpmc</i> sintetizado (Lig06) usando como disolvente $CDCl_3$ y el correspondiente con $D_2O$ para mostrar el intercambio isotópico.                   | 117 |
| A.3.2  | Comparación de los patrones de difracción de los compuestos 1 y 2, e indexación de las reflexiones de cada patrón.   | 117 |
| A.3.3  | Espectros de EPR en banda X para los compuestos 1 (azul) y 2 (lila).   | 118 |
| A.3.4  | Condiciones de medida: frecuencia $9.439 \times 10^9$ Hz, potencia 0.010 W, temperatura 296 K.   |     |
| A.3.5  | Tubo de cuarzo de EPR una vez concluidas las medidas a diferente temperatura. Se amplía la imagen y se señala la zona donde se observó condensación de agua debida a su expulsión después de calentar el producto. | 118 |
| A.3.6  | Comparación de los espectros de infrarrojo medio de los compuestos 3 (a) y 4 (b) antes del tratamiento térmico.  | 119 |
|        | Espectros de EPR en banda X para el compuesto 3 medidos a diferentes   | 119 |
| A.3.7  | temperaturas. Condiciones de medida: frecuencia $9.441 \times 10^9$ Hz, potencia 0.01017 W.  |     |

| Tabla |  | Página |
|-------|--|--------|
| 1     | Comparación entre bandas seleccionadas de FTIR de los macrociclos <i>ciclam</i> y <i>tpmc</i>  | 47     |
| 2     | Parámetros cristalográficos del ligante <i>tpmc</i> , en sus formas aprótica, di y tetra protonada.  | 49     |
| 3     | Interacciones por puente de hidrógeno presentes en la estructura del <b>[H<sub>2</sub><i>tpmc</i>](C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>B)<sub>2</sub>.</b>  | 50     |
| 4     | Principales interacciones por puente de hidrógeno en la estructura del <b>[H<sub>4</sub><i>tpmc</i>](NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>.</b>  | 52     |
| 5     | Parámetros cristalográficos y de refinamiento de los compuestos binucleares de níquel (II) con <i>tpmc</i> y nitratos  | 61     |
| 6     | Principales interacciones por puente de hidrógeno en la estructura del compuesto <b>1</b> . Los oxígenos e hidrógenos de moléculas de agua se nombran con la letra W, para distinguirlos de los otros oxígenos e hidrógenos presentes en la estructura.                    | 65     |
| 7     | Principales interacciones por puente de hidrógeno en la estructura del compuesto <b>2</b>  | 69     |
| 8     | Susceptibilidad magnética a temperatura ambiente y momento magnético efectivo para los compuestos <b>1</b> y <b>2</b>  | 83     |
| 9     | Comparación entre los momentos magnéticos efectivos encontrados experimentalmente y los calculados, para los compuestos <b>1</b> y <b>2</b>  | 84     |
| 10    | Parámetros derivados del ajuste de Curie-Weiss para los compuestos <b>1</b> y <b>2</b>   | 86     |
| 11    | Valores de g para los compuestos <b>1</b> y <b>2</b> , obtenidos a partir de los espectros de EPR en banda X medidos a 296 K, frecuencia 9.439 x 10 <sup>9</sup> Hz, potencia 0.010 W.   | 90     |
| 12    | Parámetros cristalográficos y de refinamiento de los compuestos binucleares de níquel (II) con <i>tpmc</i> y nitratos  | 92     |
| 13    | Distancias y ángulos de enlace seleccionados de los átomos de níquel en el compuesto <b>[Ni<sub>2</sub>(<i>tpmc</i>)(μ-NO<sub>3</sub>)](NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O) [LiNO<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>][LiOH(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]</b> . | 94     |
| 14    | Distancias y ángulos de enlace para las entidades de litio presentes en el compuesto <b>[Ni<sub>2</sub>(<i>tpmc</i>)(μ-NO<sub>3</sub>)](NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)[LiNO<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>] [LiOH(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]</b> . | 95     |
| 15    | Composición porcentual determinada mediante análisis elemental para los compuestos <b>3</b> y <b>4</b> .   | 97     |
| 16    | Bandas seleccionadas de los espectros de infrarrojo de los compuestos <b>3</b> y <b>4</b>  | 99     |

|              |   |     |
|--------------|---|-----|
| <b>17</b>    | Susceptibilidad magnética a temperatura ambiente y momento magnético efectivo para los compuestos <b>3</b> y <b>4</b> . Se comparan los momentos magnéticos efectivos encontrados experimentalmente con el teóricamente esperado. | 101 |
| <b>18</b>    | Parámetros derivados del ajuste de Curie-Weiss para los compuestos <b>3</b> y <b>4</b>  | 103 |
| <b>19</b>    | Valores de g para los compuestos <b>3</b> y <b>4</b> , obtenidos a partir de los espectros de EPR en banda X medidos a 296 K, frecuencia $9.439 \times 10^9$ Hz, potencia 0.010 W.  | 107 |
| <b>A.4.1</b> | Distancias y ángulos de enlace seleccionados de los átomos de níquel en los compuestos <b>1</b> , <b>2</b> . Se comparan los centros Ni(1) y Ni(2) presentes en los compuestos.   | 120 |
| <b>A.4.2</b> | Distancias y ángulos de enlace para el compuesto $\text{Li}(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})_3$ presente en <b>1</b> .  | 121 |
| <b>A.4.3</b> | Distancias y ángulos de enlace alrededor del litio coordinado del compuesto <b>2</b> .  | 121 |

|                         |  |
|-------------------------|--|
| <i>tpmc</i>             | 1,4,8,11-tetrakis-(2-piridilmetil)-1,4,8,11-tetraazaciclotetradecano   |
| <b>1</b>                | $[\text{Ni}_2(\text{tpmc})(\mu\text{-NO}_3)](\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_2[\text{LiNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]$  |
| <b>2</b>                | $\text{Ni}_2(\text{tpmc})(\mu\text{-NO}_3)_2[\text{Ni}_2(\text{tpmc})(\mu\text{-NO}_3)\text{Li}(\text{NO}_3)_2\text{OH}]_2(\text{LiOH}(\text{H}_2\text{O})_3)_2(\text{NO}_3)_8$<br>$(\text{H}_2\text{O})_{13} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ |
| <b>3</b>                | $\alpha\text{-}[\text{Ni}_2(\text{tpmc})(\text{CH}_3\text{COO})_2](\text{PF}_6)_2$   |
| <b>4</b>                | $\beta\text{-}[\text{Ni}_2(\text{tpmc})(\text{CH}_3\text{COO})_2](\text{PF}_6)_2$  |
| <i>ciclen</i>           | 1,4,7,10-tetraazaciclododecano   |
| <i>ciclam</i>           | 1,4,8,11-tetraazaciclotetradecano  |
| <i>tetrametilciclam</i> | 1,4,8,11-tetrametil-1,4,8,11-tetraazaciclotetradecano  |
| <i>taec</i>             | 1,4,8,11-tetrakis-(2-aminoetil)-1,4,8,11-tetraazaciclotetradecano  |
| IUPAC                   | <i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>   |
| BET                     | Brunauer-Emmett-Teller   |
| $\alpha(\text{BET})$    | Área superficial específica,   |
| BJH                     | Barrett-Joyner-Halenda   |
| $\mu_B$                 | Magnetón de Bohr   |
| $\chi$                  | Susceptibilidad magnética  |
| $\chi_M$                | Susceptibilidad magnética molar  |
| $\mu_{\text{ef}}$       | Momento magnético efectivo   |
| $\chi = f(T)$           | Susceptibilidad a temperatura variable,  |
| $M = f(H)$              | Magnetización a campo variable y temperatura constante,  |
| RMN- $\text{H}^1$       | Resonancia magnética nuclear de protón   |
| $\lambda$               | Longitud de onda   |
| TGA                     | Termogravimetría   |
| DTA                     | Análisis térmico diferencial   |
| DSC                     | Calorimetría diferencial de barrido  |
| SEM                     | Microscopía electrónica de barrido   |
| EDS                     | Espectroscopía de rayos-X  |
| g                       | Constante de desplazamiento magnético  |

# Introducción

La química supramolecular es un área de la ciencia que ha adquirido mucho interés en los últimos años, la cual comprende sistemas moleculares estabilizados por interacciones no-covalentes. Éstos incluyen sistemas anfitrión-huésped, de reconocimiento molecular, sistemas ensamblados, máquinas moleculares, nano estructuras, y materiales con capacidad de respuesta a estímulos, entre muchos otros.<sup>1</sup>

Los sólidos flexibles, son materiales funcionales que pueden ser tanto sistemas supramoleculares como redes de coordinación. Estos poseen cavidades capaces de adsorber una gran variedad de moléculas, dando lugar a transformaciones estructurales reversibles, inducidas por la adsorción o remoción de moléculas huésped.<sup>2</sup>

Los sólidos flexibles tienen aplicación en las áreas de almacenamiento de gases y como sensores. En particular, una de sus importantes aplicaciones tecnológicas involucra procesos de adsorción de agua, como son sistemas almacenadores, intercambiadores de calor o unidades de control de calor en vehículos y deshumidificadores.<sup>3</sup>

En el diseño de materiales funcionales se ha empleado una gran variedad de moléculas, entre ellos compuestos heterocíclicos multidentados, así como compuestos de coordinación a base de estos.<sup>4</sup> El presente trabajo se enfoca en materiales funcionales a base de compuestos de coordinación de níquel(II) con el ligante tetraazamacrocíclico 1,4,8,11-tetrakis-(2-piridilmetil)-1,4,8,11-tetraaza ciclotetradecano (*tpmc*), empleando como segundo ligante nitrato, para una

---

1 a) Steed J. W., Atwood J. L., *Supramolecular Chemistry*, Second Edition, John Wiley and Sons, UK 2009.  
b) Seiffert S. (Editor), *Supramolecular polymer networks and gels*, Advances in polymer science 268, Springer, Switzerland 2015. c) Steed J. W., Turner D. R., Wallace K. J., *Core concepts in supramolecular chemistry and nanochemistry*, John Wiley and Sons, UK 2007.

2 J. Boonmak, M. Nakano, N. Chaichit, C. Pakawatchai, S. Youngme, *Dalton Trans.*, 2010, **39**, 8161.

3 H. Furukawa, F. Gándara, Y. Zhang, J. Jiang, W. Queen, M. Hudson, O. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.*, 2014, **136**, 4369.

4 a) J. Cejka, A. Corma, S. Zones, *Zeolites and Catalysis, Synthesis, Reactions and Applications*; Wiley-VCH, Weinheim, Germany, 2010. b) P. Wright, M. Maple, A. Slawin, V. Patinec, A. Aitken, S. Welsh, P. Cox, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2000, 1243.

primera serie de compuestos, y acetato, para una segunda. El trabajo comprende la síntesis de los compuestos de Ni(II)-*tPMC*, su caracterización espectroscópica y estructural, y el análisis de sus propiedades funcionales.

El primer capítulo dedicado a antecedentes amplía la descripción de sistemas supramoleculares, compuestos de coordinación a base de azamacrociclos y en particular del ligante *tPMC*. El capítulo de fundamentos describe a los materiales adsorbentes, sus propiedades y algunas técnicas para caracterizarlos. Así mismo describe de manera general las principales interacciones magnéticas presentes en los materiales, definiendo los parámetros utilizados en la caracterización de los compuestos sintetizados.

En el capítulo 3 se detalla la metodología para la obtención de los compuestos de Ni(II)-*tPMC*, con nitrato y con acetato, y se describen las técnicas empleadas para su caracterización y el estudio de sus propiedades funcionales.

El capítulo 4 dedicado a resultados y discusión, se divide en tres secciones. En la primera se presenta la caracterización espectroscópica y estructural del ligante *tPMC* y del precursor *ciclam*, así como las nuevas estructuras cristalinas determinadas correspondientes al *tPMC* en sus formas di y tetraprotonada. La segunda parte se enfoca en los compuestos de Ni(II)-*tPMC* con nitratos, su caracterización espectroscópica, estructural y magnética, y la descripción del fenómeno de adsorción que lleva a cabo. La tercera parte corresponde a los compuestos de Ni(II)-*tPMC* con acetatos, su caracterización espectroscópica y la determinación de sus propiedades magnéticas.

En el capítulo 5 se presenta el resumen y las conclusiones de la investigación desarrollada. Finalmente en los apéndices se presenta información adicional de las estructuras cristalinas determinadas, como son diferentes perspectivas, interacciones y datos de distancias y ángulos; se presenta también material suplementario correspondiente a gráficas y espectros, así como el artículo publicado resultado del desarrollo de la presente investigación.

# Capítulo 1

## Antecedentes

### 1.1 Química Supramolecular

La química molecular, enfocada a la química de coordinación, estudia compuestos estabilizados por medio de enlaces covalentes. Mientras que la química supramolecular, se dedica al estudio de las interacciones intermoleculares. Enfocándose a sistemas de agregados o conjuntos de moléculas estabilizados mediante enlaces no-covalentes, donde cada unidad contribuye con sus propiedades individuales a todo el ensamblado. <sup>1</sup>

Los compuestos supramoleculares comprenden sistemas tipo anfitrión-huésped, de reconocimiento molecular, auto-ensamblados, máquinas o dispositivos moleculares, e incluso nano partículas. De manera general, los sistemas supramoleculares se puede clasificar en tres grandes grupos dependiendo del tamaño de las moléculas involucradas:

- Sistemas anfitrión-huésped (*host-guest*), aquéllos en los que el hospedero o anfitrión corresponde a una molécula grande capaz de albergar a una pequeña, denominada huésped. Un ejemplo son los sistemas enzima-sustrato. Los sistemas anfitrión-huésped se pueden presentar en disolución o en estado sólido.
- Compuestos de inclusión o clatratos, sistemas que exhiben la propiedad anfitrión-huésped solo en estado sólido, ya que el huésped ocupa cavidades que resultan del empaquetamiento de las moléculas del anfitrión. Se puede considerar que los clatratos son sistemas cristalinos formados por más de un tipo de molécula.

---

1 a) Steed J. W., Atwood J. L., *Supramolecular Chemistry*, Second Edition, John Wiley and Sons, UK 2009. b) Seiffert S. (Editor), *Supramolecular polymer networks and gels*, Advances in polymer science 268, Springer, Switzerland 2015. c) Steed J. W., Turner D. R., Wallace K. J., *Core concepts in supramolecular chemistry and nanochemistry*, John Wiley and Sons, UK 2007.



- Sistemas auto-ensamblados (*self-assembly*), aquellos en donde no existe una diferencia significativa entre el tamaño de los componentes, por lo que no se puede decir que uno actúe como hospedero y otro como huésped. Son asociaciones reversibles y espontáneas de dos o más componentes, para formar un arreglo unido a través de interacciones no covalentes.

Entre las interacciones no-covalentes se encuentran los enlaces de hidrógeno o interacciones por puente de hidrógeno, que han sido descritos como la llave maestra de la química supramolecular. <sup>2</sup> Linus Pauling los definió de la siguiente manera:

“Un enlace de hidrógeno es una asociación entre un átomo de hidrógeno covalentemente enlazado, con uno o más átomos, grupos de átomos o moléculas dentro de un agregado, el cual es suficientemente estable, como para ser considerado una especie química independiente.” <sup>3</sup>

Los enlaces de hidrógeno se consideran como una clase especial de interacción dipolo – dipolo, en la que un átomo de hidrógeno se encuentra enlazado a un átomo muy electronegativo, generando una densidad de carga positiva sobre el hidrógeno, quien es atraído por el dipolo negativo de una molécula o grupo funcional vecino. Se representan comúnmente de la forma D – H --- A, denotando como átomo donador, D, al átomo electronegativo a que se encuentra enlazado el hidrógeno, por lo general oxígeno o nitrógeno; mientras que el aceptor, A, corresponde al otro elemento de elevada electronegatividad, quien generalmente posee al menos un par de electrones libre, por el cual el hidrógeno se siente atraído. <sup>1</sup>

La energía asociada a un enlace de hidrógeno, se encuentra entre los 4 hasta los 60 KJ/mol, pudiendo alcanzar hasta los 120 KJ/mol. La distancia D – A suele encontrarse entre 2.5 a 2.8 Å, sin embargo, se llegan a presentar interacciones incluso a distancias mayores a los 3 Å.

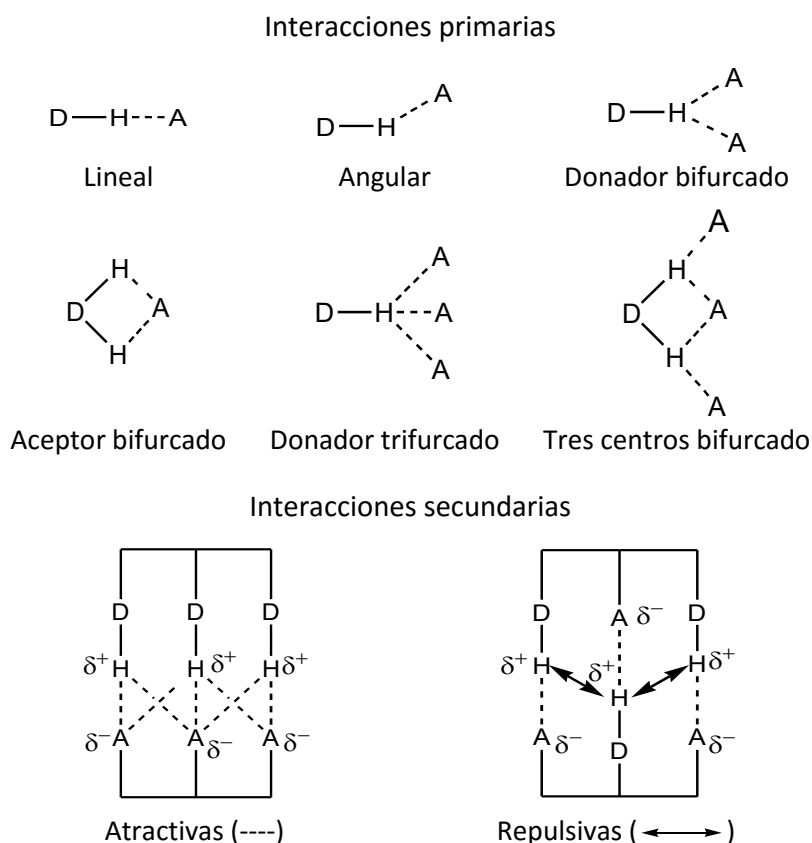
Los enlaces de hidrógeno se clasifican en interacciones primarias, en los que existe una interacción directa entre el hidrógeno del grupo donador y aceptor; y en interacciones

---

<sup>2</sup> J. M. Lehn, *Supramolecular Chemistry*, First edition, VCH, Weinheim 1995.

<sup>3</sup> M. C. Etter, *Acc. Chem. Res.*, 1990, **23**, 120.

secundarias, donde las interacciones se presentan entre grupos vecinos o adyacentes, pudiendo ser estas atractivas o repulsivas. Los enlaces de hidrógeno pueden estabilizar diferentes geometrías, las principales se muestran en la figura 1.1.1.

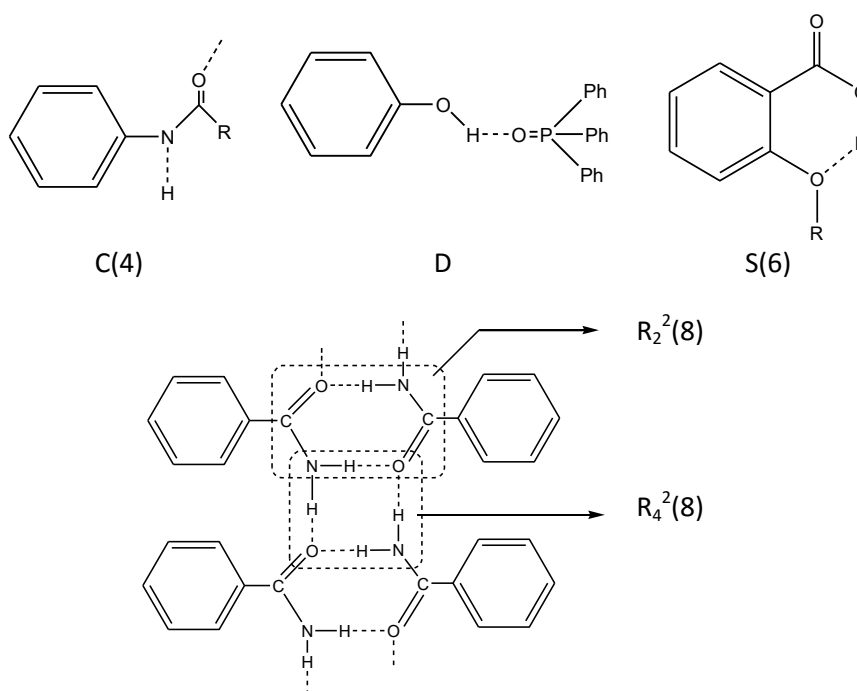


**Figura 1.1.1:** Principales geometrías adoptadas por enlaces de hidrógeno. <sup>1</sup>

En sistemas donde existen un gran número de interacciones por puente de hidrógeno, en el que diferentes tipos de moléculas están involucradas, existe la necesidad de referirse a cada interacción de manera específica. Una forma de hacerlo es asignando una representación gráfica para cada tipo de puente de hidrógeno. <sup>3</sup> El primer paso es identificar el motivo, es decir, el grupo de moléculas enlazadas por puente de hidrógeno, así como definir si dicho motivo es finito o si se repite a lo largo de la estructura, y si es cíclico o lineal. La nomenclatura propuesta es la siguiente:

- Para motivos generados por enlaces de hidrógeno intermoleculares, se designa C para cadenas, R para anillos, y D para dímeros o conjuntos finitos.
- Los enlaces de hidrógeno intramoleculares se denotan con la letra S.
- El número de donadores involucrados se asigna mediante un subíndice, mientras que el número de aceptores con un superíndice.
- El tamaño o grado del motivo, es decir, el número de átomos involucrados en el puente de hidrógeno, de denota en paréntesis.

La figura 1.1.2 muestra diferentes ejemplos de enlaces de hidrógeno, con su correspondiente representación gráfica.



**Figura 1.1.2:** Asignación de representaciones gráficas para diferentes motivos formados por enlaces de hidrógeno. <sup>3</sup>

Los enlaces por puente de hidrógeno son las principales interacciones responsables de la estructura que adquiere un gran número de sistemas supramoleculares, entre ellos, son responsables de la forma que adquieren las proteínas, del reconocimiento de sustratos por

parte de muchas enzimas, y, junto con las interacciones  $\pi$ - $\pi$ , de la estabilización de la doble hélice del ADN.

## 1.2 Materiales funcionales a base de azamacrociclos y sus compuestos de coordinación

Los compuestos de coordinación y los sistemas supramoleculares, son la base de los materiales moleculares funcionales. <sup>4</sup> Clasificación que comprende mallas moleculares o materiales con estructura tipo zeolita, <sup>5</sup> redes metal-orgánicas (Metal-Organic Frameworks) o compuestos de coordinación porosos, <sup>6</sup> y sistemas auto-ensamblados, <sup>7</sup> entre muchos otros.

Un ligante macrocíclico es por lo general un compuesto orgánico heterocíclico, formado por nueve o más miembros, de los cuales tres o más son átomos donadores; cuando estos son nitrógenos, se conocen como azamacrociclos. <sup>8</sup> Los compuestos de coordinación basados en macrociclos, principalmente en azamacrociclos han sido utilizados como plantillas o bloques de construcción de materiales funcionales moleculares. <sup>5</sup>

Entre los azamacrociclos más estudiados, se encuentran el 1,4,7,10-tetraazaciclododecano (*ciclen*) y el 1,4,8,11-tetraazaciclotetradecano (*ciclam*), los cuales son históricamente importantes, entre otras razones, debido a que son precursores de los éteres corona. <sup>1</sup> Un ejemplo del uso de macrociclos en el diseño de materiales funcionales, es que el *ciclam* y uno de sus derivados sustituidos, el 1,4,8,11-tetrametil-1,4,8,11-tetraazaciclotetradecano (*tetrametilciclam*) han sido usados como agentes formadores de estructuras porosas (*structure-*

---

4 P. Dinolfo, J. Hupp, *Chem. Mater.* 2001, **13**, 3113.

5 Zhao D., Wan Y., Zhou W., *Ordered Mesoporous Materials*, Wiley-VCH, Weinheim, Germany, 2013.

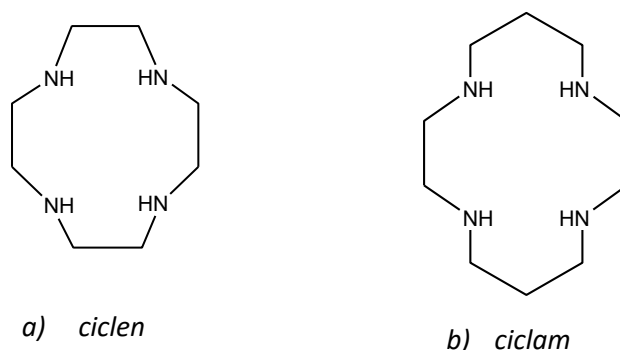
6 a) M. Foo, R. Matsuda, S. Kitagawa, *Chem. Mater.* 2014, **26**, 310. b) T. Barton, L. Bull, W. Klemperer, D. Loy, B. McEnaney, M. Misono, P. Monson, G. Pez, G. Scherer, J. Vartuli, O. Yaghir, *Chem. Mater.* 1999, **11**, 2633.

7 a) K. Roy, A. Wibowo, P. Pellechia, S. Ma, M. Geer, L. Shimizu, *Chem. Mater.* 2012, **24**, 4773. b) M. Dewal, M. Lufaso, A. Hughes, S. Samuel, P. Pellechia, L. Shimizu, *Chem. Mater.* 2006, **18**, 4855.

8 a) J. Narayanan, Tesis de doctorado, *Estudio estructural, magnético, cinético y electroquímico de los compuestos de metales de transición con un macrociclo tipo tetra-aza*, UNAM, México, 2008. b) F. M, Ramírez de la Cruz, Tesis de doctorado, *Compuestos noveles de lantánidos formados con ligantes tetraazamacrocíclicos*, UNAM, México, 1996.

*directing agents SDA*).<sup>9</sup> Donde complejos de cobre-*ciclam* se han usado como precursores de estructuras tipo zeolitas, mientras que el uso de *tetrametilciclam* en presencia de magnesio, manganeso, zinc y cobalto, derivó en una nueva estructura tipo metal-aluminofosfato, la cual puede ser descrita como una red tetraédrica con cajas tridimensionales y canales porosos.<sup>10</sup>

Los macrociclos *ciclen* y *ciclam* se muestran en la figura 1.2.1.



**Figura 1.2.1:** Representación de los azamacrociclos: a) 1,4,7,10-tetraazaciclododecano (*ciclen*), y b) 1,4,8,11-tetraazaciclotetradecano (*ciclam*)

Los ligantes macrocíclicos, entre ellos los azamacrociclos, forman complejos de gran estabilidad cinética y termodinámica, debido al llamado *efecto macrocíclico*,<sup>8</sup> el cual, puede considerarse un caso particular del efecto quelato. El efecto macrocíclico, consiste en:

- incremento de la inercia hacia la descomposición, en medio acuoso,
- incremento de la fuerza del campo ligante,
- aumento de varios órdenes de magnitud de la estabilidad termodinámica,
- estabilización de estados de oxidación altos de los iones metálicos.

<sup>9</sup> J. Cejka, A. Corma, S. Zones, *Zeolites and Catalysis, Synthesis, Reactions and Applications*; Wiley-VCH, Weinheim, Germany, 2010.

<sup>10</sup> a) P. Wright, M. Maple, A. Slawin, V. Patinec, A. Aitken, S. Welsh, P. Cox, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 2000, 1243; b) M. Castro, R. García, S. J. Warrender, A. M. Slawin, P. A. Wright, P. A. Cox, A. Fecant, C. Mellot-Draznieks, N. Bats, *Chem. Commun.*, 2007, 3470.

Su habilidad para coordinar depende principalmente del tamaño del macrociclo, aunque las constantes de equilibrio de formación de complejos con azamacrociclos y sus derivados, dependen también del radio iónico del metal, de la habilidad de solvatación del disolvente, y de la habilidad del macrociclo para adquirir una conformación óptima al momento de coordinar al metal, es decir, depende también de factores estéricos.<sup>11, 12</sup>

La importancia de los azamacrociclos como el *ciclen*, el *ciclam* y sus derivados, recae en su capacidad para coordinar diferentes metales, pero sobretodo, para reconocerlos y actuar selectivamente frente a ellos; lo que deriva en su aplicación como compuestos con actividad biomimética o modelos biológicos,<sup>11</sup> inhibidores de la corrosión,<sup>12</sup> como catalizadores,<sup>13</sup> sensores o electrodos sensibles a iones,<sup>14</sup> para usos médicos,<sup>15</sup> y como compuestos útiles para la captura de CO<sub>2</sub> y su reducción electroquímica a monóxido de carbono.<sup>16</sup>

### 1.3 Compuestos de coordinación con ligantes macrocíclicos tipo tetraaza y el ligante *tpmc*

La N-funcionalización de los azamacrociclos, incrementa su selectividad hacia iones metálicos, así como la estabilidad de sus complejos, dependiendo de las propiedades de coordinación de los grupos sustituyentes. La presencia de estos, da lugar a equilibrios adicionales *intra* e *inter* moleculares, siendo de los más importantes, aquellos derivados de la capacidad de protonación

---

11 J. Costamagna, G. Ferraudi, B. Matsuhira, M. Campos-Vallete, J. Canales, M. Villagrán, J. Vargas, M. J. Aguirre; *Coord. Chem. Reviews*, 2000, **196**, 125.

12 B. Petkovic, M. Milcic, D. Stankovic, I. Stambolic, D. Manojlovic, V. Jovanovic, S. Sovilj, *Electrochim. Acta*, 2013, **89**, 680.

13 S. Sovilj, G. Vuckovic, K. Babic, N. Matsumoto, M. Avramovic, V. Jovanovic, *J. of Coord. Chem.*, 1994, **31**, 2, 167.

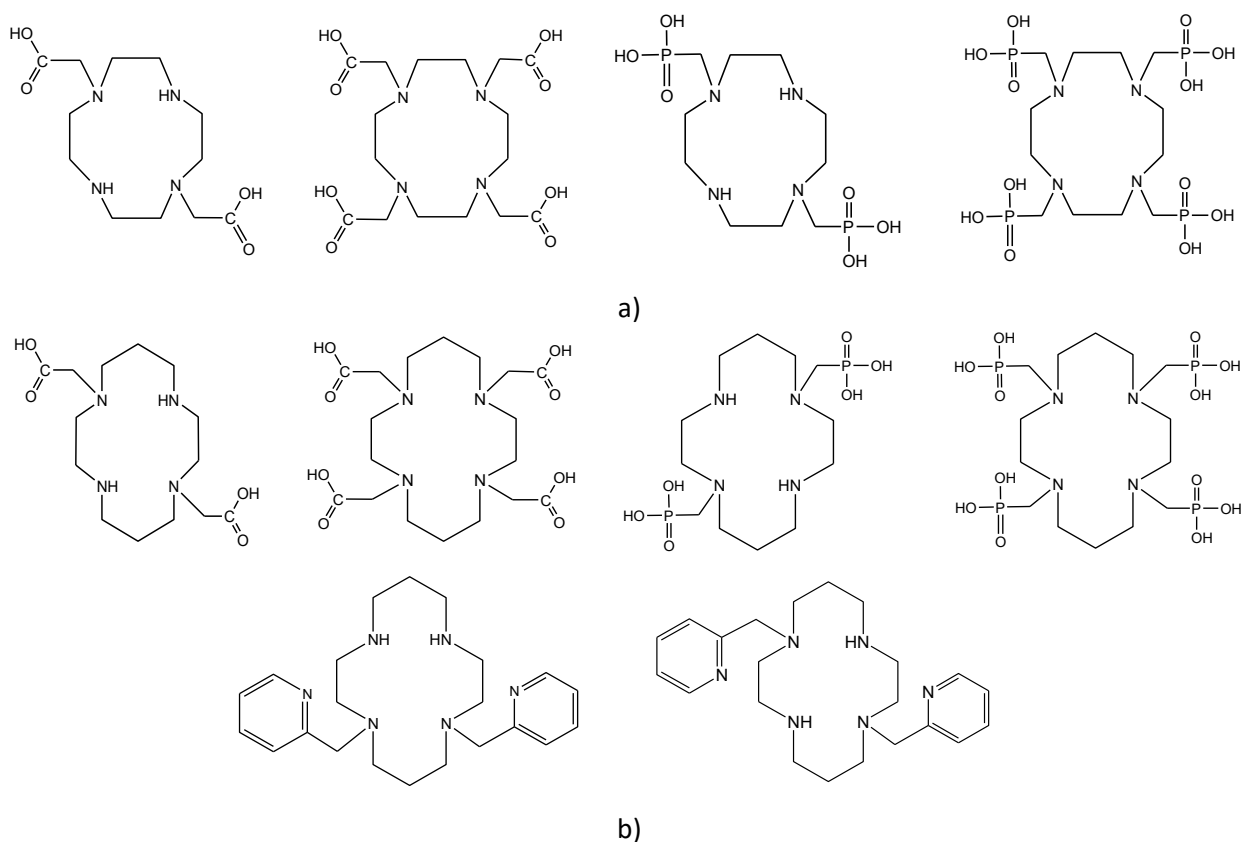
14 a) B. Petkovic, S. Sovilj, M. Budimir, R. Simonovic, V. Jovanovic, *Electroanalysis*, 2010, **22**, 16, 1894. b) J. Lizondo-Sabater, R. Martínez-Mañez, F. Sancenón, M. Seguí, J. Soto, *Anal. Chim. Acta*, 2002, **459**, 229. c) A. Josceanu, P. Moore, S. Rawle, P. Sheldon, S. Smith, *Inorg. Chim. Acta*, 1995, **240**, 159.

15 R. Delgado, V. Félix, L. Lima, D. Price, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 2007, 2734.

16 a) R. Miyake, C. Kuwata, Y. Masumoto, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 2015, **44**, 2993; b) A. M. Appel, R. Newell, D. L. DuBois, R. DuBois, *Inorg. Chem.*, 2005, **44**, 9, 3046; c) I. Murase, G. Vuckovic, M. Kodera, H. Harada, N. Matsumoto, S. Kida, *Inorg. Chem.*, 1991, **30**, 728. d) F. Abbá, G. De Santis, L. Fabbrizzi, M. Licchelli, A. M. Manotti-Lanfredi, P. Pallavicini, A. Poggi, F. Ugozzoli, *Inorg. Chem.*, 1994, **33**, 1366.

de dichos grupos. Además, su presencia genera nuevos enlaces intramoleculares, así como cambios estructurales y conformacionales.<sup>12</sup>

La figura 1.3.1 muestra algunos derivados N-funcionalizados de los macrociclos *ciclen* y *ciclam*, los cuales estabilizan compuestos de coordinación con metales de transición divalentes, así como con iones lantánidos trivalentes.<sup>15, 17</sup>



**Figura 1.3.1:** Derivados di y tetra funcionalizados de los azamacrociclos a) *ciclen* y b) *ciclam*

La N-funcionalización de azamacrociclos con sustituyentes tipo piridinas ha mostrado estabilizar compuestos de coordinación con metales de transición en estados de oxidación bajos, M(II).<sup>18</sup>

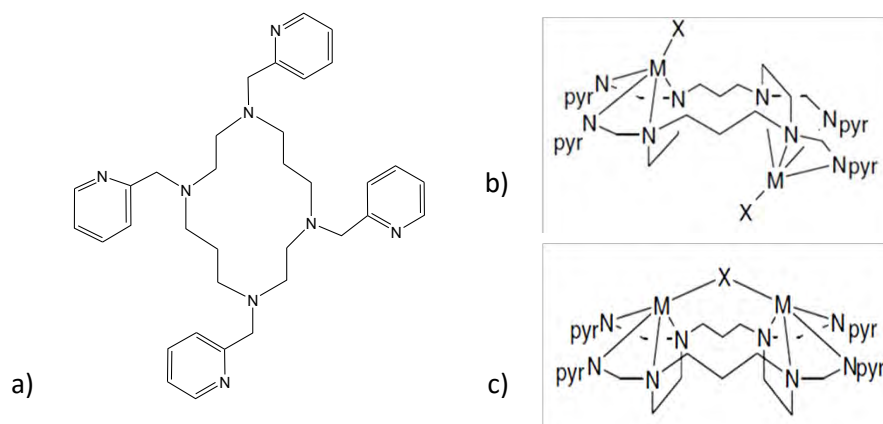
<sup>19</sup> El 1,4,8,11-tetrakis-(2-piridilmetil)-1,4,8,11-tetraazaciclotetradecano (*tpmc*), mostrado en la

<sup>17</sup> A. E. Goeta, J. A. Howard, D. Maffeo, H. Puschmann, J. A. Gareth Williams, D. S. Yufit, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 2000, 1873.

<sup>18</sup> J. Narayanan, M. Sosa-Torres, R. Toscano, *J. Chem. Crystall.*, 2001, **31**, 129.

<sup>19</sup> J. Narayanan, A. Solano-Peralta, V. Ugalde-Saldivar, R. Escudero, H. Hopfl, M. Sosa-Torres, *Inorg. Chim. Acta*, 2008, **361**, 2747

figura 1.3.2 (a), es un ligante multidentado derivado del azamacrociclo *ciclam*, del cual se conocen compuestos binucleares de cobre (II), cobalto (II) y níquel (II).<sup>19, 20</sup>



**Figura 1.3.2:** a) Representación del 1,4,8,11-tetrakis-(2-piridilmetil)-1,4,8,11-tetraazaciclo tetradecano, (*tpmc*), b) conformación tipo silla, c) conformación tipo bote.

No obstante, el *tpmc* estabiliza principalmente compuestos binucleares con metales de transición divalentes, también se conocen compuestos mononucleares a base de *tpmc* y rutenio(II), cromo(III) y renio(V),<sup>21</sup> así como un compuesto tetranuclear de cobre (II).<sup>22</sup>

En los complejos binucleares, los iones metálicos se encuentran exo-coordinados, es decir, ocupan posiciones fuera de la cavidad del macrociclo.<sup>18, 19</sup> La cercanía entre los centros metálicos dependerá de la conformación que adopte el *tpmc*, la cual puede ser de tipo silla o bote. La figura 1.3.2 (b) muestra las conformaciones estructurales que adopta el tetraazamacrociclo en compuestos binucleares.

La conformación estructural que adopta el *tpmc*, está en función del ion metálico al que se coordina. De las estructuras cristalinas reportadas, se ha observado que en los compuestos con cobre(II), el *tpmc* adopta preferentemente una conformación tipo bote, mientras que en

20 a) G. Vuckovic, M. Antonijevic-Nikolic, T. Lis, J. Mrozinski, M. Korabik, D. Radanovic, *J. of Mol. Struct.*, 2008, **872**, 135; b) G. Vuckovic, E. Asato, N. Matsumoto, *Inorganica Chimica Acta*, 1990, **171**, 45; c) Alcock, P. Karapulli, P. Balakrishnan, P. Moore, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1986, 1743.

21 a) C. M. Che, W. T. Tang, T. C. Mak, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1988, 2879; b) J. Narayanan, M. Sosa-Torres, H. Höpfl, *J. of Chem. Crystallography*, 2011, **41**, 2, 236; c) M. A. Masood, D. J. Hodson, *Inorg. Chem.*, 1994, **33**, 2488.

22 G. Vuckovic, M. Antonijevic-Nickolic, T. Lis, J. Mrozinski, *J. Mol. Struct.*, 2008, **872**, 135.



compuestos con cobalto(II) adopta una conformación tipo silla. Estudios teóricos sugieren que en los compuestos a base de níquel(II) el *tpmc* adoptaría una estructura tipo bote.<sup>12</sup> La naturaleza del segundo ligante unido al metal, pudiendo ser este mono o polidentado, es también determinante para la conformación que adopte el ligante macrocíclico.

Al igual que otros ligantes tetraazamacrocíclicos, el *tpmc* coordina a cada centro metálico a través de dos nitrógenos del anillo de *ciclam*, y de dos átomos donadores de sus grupos sustituyentes, en este caso, a través de los nitrógenos de los grupos piridina.<sup>19</sup> De manera que deja libre una de las posiciones axiales para ser ocupada por un segundo ligante, mientras que la otra posición axial se encuentra estéricamente bloqueada. Este modo de coordinación explica la preferencia del *tpmc* para formar compuestos pentacoordinados.<sup>23</sup> Sin embargo, estructuras hexacoordinadas de complejos metálicos con ligantes tipo tetraaza, son factibles mediante el uso de un segundo ligante apropiado. Por ejemplo, complejos a base de cobalto (II) y níquel (II) con el macrociclo 1,4,8,11-tetrakis-(2-aminoetil)-1,4,8,11-tetraazaciclotetradecano (*taec*), también derivado del *ciclam*, exhiben una geometría octaédrica distorsionada para los centros metálicos. En estos ejemplos, el segundo ligante es un anión carbonato, el cual actúa como ligante puente, en una forma simétrica bidentada.<sup>24</sup>

En el caso de complejos con *tpmc*, sólo se conoce una estructura cristalina de compuestos binucleares con metales de transición en entorno octaédrico, un complejo de cobalto(II)-*tpmc*, en el que el segundo ligante es un nitrato quelato.<sup>19</sup> Para otros complejos reportados de cobalto y el tetraazamacrociclo:  $[\text{Co}_2\text{CO}_3(\text{tpmc})](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  y  $[\text{Co}_2\text{CO}_3(\text{tpmc})](\text{BF}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , se sugiere un entorno octaédrico para los centros metálicos, sólo basados en su caracterización espectroscópica.<sup>20b</sup>

Sorprendentemente, aunque existe un gran número de estructuras cristalinas descritas del tipo  $[\text{M}_2(\text{tpmc})\text{L}]$ , no se conocen hasta la fecha estructuras correspondientes a compuestos binucleares de níquel(II) con *tpmc*,<sup>12</sup> a pesar de que los compuestos a base de dicho metal y el

---

23 M. Mikuriya, I. Murase, E. Asato, S. Kida, *Chem. Lett.*, 1989, **18**, 497.

24 H. Harada, M. Kodera, G. Vuckovic, N. Matsumoto, S. Kida, *Inorg. Chem.*, 1991, **30**, 1190.

tetraazamacrociclo:  $[\text{Ni}_2(\text{tpmc})](\text{ClO}_4)_4$ ,  $[\text{Ni}_2(\text{tpmc})](\text{ClO}_4)_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  y  $[\text{Ni}_2\text{Br}(\text{tpmc})](\text{ClO}_4)_2$ , se conocen desde hace muchos años.<sup>20b</sup>

#### 1.4 Compuestos de coordinación con níquel y ligantes macrocíclicos

Debido a la capacidad del níquel para formar compuestos de coordinación estables con macromoléculas, ha sido ampliamente utilizado como plantilla para formar ligantes macrocíclicos.<sup>1, 25</sup> Asimismo, debido a la capacidad del níquel para presentarse en diferentes estados de oxidación, así como de estabilizar compuestos con diferentes números de coordinación, muchos complejos de níquel con ligantes macrocíclicos exhiben propiedades de materiales funcionales, a continuación se describirán algunos ejemplos.

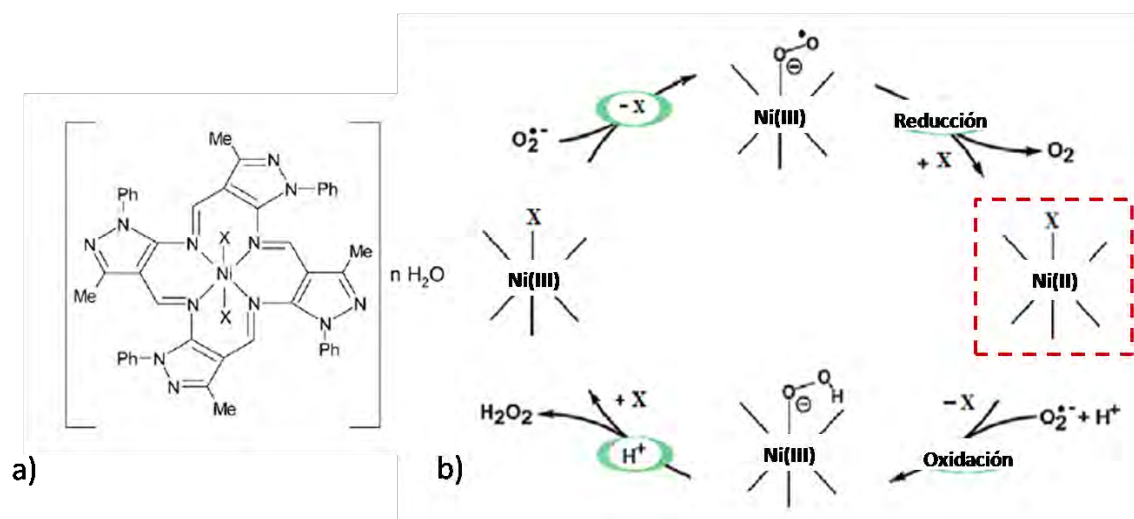
Los compuestos de níquel con el *ciclam* y sus derivados presentan actividad catalítica para la reducción electroquímica de dióxido de carbono a monóxido.<sup>16d</sup> Los valores de potencial de los pares  $\text{Ni(III)/Ni(II)}$  y  $\text{Ni(II)/Ni(I)}$  cambian dependiendo de la naturaleza de los grupos sustituyentes del macrociclo. Sin embargo, la capacidad electrocatalítica de los complejos se mantiene, incluso cuando se sustituye un NH del azamacrociclo por un grupo metileno, debido a que la estructura y el arreglo geométrico alrededor del metal se conservan, y que los estados de oxidación  $\text{Ni(I)}$  y  $\text{Ni(III)}$  son estabilizados en dichos complejos.<sup>1,16</sup>

Otra aplicación, es el uso de compuestos macrocíclicos de níquel(II) como modelos biológicos, un caso particular es el del estudio de la relación entre estructura y actividad de la enzima superóxido dismutasa; donde el tetraazamacrociclo utilizado proporcionó al níquel un entorno estable y flexible, que le permitió cambiar de geometría y llevar a cabo procesos de óxido-reducción intramoleculares.<sup>26</sup> La actividad catalítica observada se atribuyó a la capacidad del compuesto para intercambiar uno de los ligantes en la posición axial, a medida que se aproximaba el anión superóxido; siendo el nitrato el mejor grupo saliente, en comparación con los halogenuros, debido a su débil coordinación como ligante monodentado. La figura 1.4.1

25 E. Barefield, F. Wagner, *Inorganic Syntheses*, Volume XVI, Edited by Fred Basolo, McGraw-Hill, 1976.

26 A. E-M. M. Ramadan, *J. Mol. Struct.*, 2012, **1015**, 56.

muestra el compuesto de níquel y el proceso mediante el cual lleva a cabo su actividad catalítica.



**Figura 1.4.1:** a) Complejo macrocíclico de Ni(II), donde X= Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>; b) Mecanismo propuesto para la actividad catalítica de dismutación del ion O<sub>2</sub><sup>-</sup> por medio del complejo macrocíclico de Ni(II).<sup>26</sup>

También se han observado sólidos flexibles a base de compuestos macrocíclicos de níquel.<sup>27</sup> Donde los sólidos flexibles son materiales funcionales que pueden ser sistemas supramoleculares o redes de coordinación, estabilizados principalmente por interacciones débiles, capaces de efectuar transformaciones estructurales reversibles, inducidas por la adsorción o remoción de moléculas.<sup>28</sup> Estas transformaciones se llevan a cabo cuando dichos sólidos entran en contacto, ya sea con una disolución de moléculas huésped, o con el vapor de las mismas. La introducción de las moléculas huésped modifica las interacciones supramoleculares en el sólido anfitrión, provocando un cambio en su estructura, que puede ser hacia otra estructura cristalina o hacia un sistema amorfo. Una vez removidas o desorbidas las moléculas huésped, la estructura original se regenera.

27 a) R. Miyake, M. Shionoya, *Chem. Commun.*, 2012, **48**, 7553; b) R. Miyake, M. Shionoya, *Inorg. Chem.*, 2014, **53**, 5717. ; c) R. Miyake, C. Kuwata, Y. Masumoto, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 2015, **44**, 2993.

28 a) S. Kitagawa, R. Kitaura, S. Noro, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2004, **43**, 2334; b) J. Boonmak, M. Nakano, N. Chaichit, C. Pakawatchai, S. Youngme, *Dalton Trans.*, 2010, **39**, 8161.

La figura 1.4.2 esquematiza las transformaciones de fase en las que participan los sólidos flexibles. Se usa como ejemplo un compuesto de coordinación a base de cobalto(II), cuya transformación estructural provocada por la adsorción de moléculas huésped, se atribuye a la ruptura y reordenamiento de los puentes de hidrógeno que estabilizan la estructura bidimensional en capas del compuesto. <sup>28a</sup>



**Figura 1.4.2:** Transformación estructural, de cristalina a amorfo, o de cristalina a cristalina, inducida por la inclusión de moléculas. <sup>28a</sup>

La mayoría de las transformaciones de fase reversibles reportadas implican un cambio en las interacciones débiles responsables de la estabilización de la estructura. Tal es el caso de los compuestos supramoleculares a base de cobalto(II), hierro(II) y cadmio(II), <sup>28b</sup> cuya transformación cristalina-amorfo-cristalina, fue inducida por la adsorción y remoción de moléculas de agua, demostrando el papel que juegan los enlaces por puente de hidrógeno entre moléculas de agua, y la presencia de contraiones, en la estabilización estructural. En estos compuestos, el cambio de fase estaba acompañado de un cambio de color, sin embargo, ésta no es la única propiedad física de interés que se modifica junto con la estructura, por ejemplo otros compuestos de cobalto(II), a base de azida y etilendiamina, <sup>29</sup> presentaron cambio

29 K. S. Lim, D. W. Ryu, W. R. Lee, E. K. Koh, H. C. Kim, C. S. Hong., *Chem. Eur. J.*, 2012, **18**, 11541.

tanto en el color como en sus propiedades magnéticas, al llevar a cabo la transformación reversible de cristalina a amorfa inducida por la pérdida de agua.

Entre los sólidos flexibles de níquel(II) encontrados en la literatura, los compuestos macrocíclicos basados en péptidos, presentan cavidades de tamaño variable, siendo capaces de efectuar adsorción selectiva de gases, así como una transición cristalina-cristalina inducida por un proceso de adsorción-desorción de agua, en el que una vez más las contracciones presentes en la estructura cristalina tienen un papel fundamental en la estabilización de las interacciones supramoleculares del compuesto, así como en la transformación estructural efectuada.<sup>27</sup>

De manera particular, en la literatura se ha informado un fenómeno muy novedoso para estos sólidos flexibles a base de níquel, donde la transformación cristalina reversible se explica mediante una reacción de intercambio de ligante, proceso que implica la modificación de la esfera de coordinación del metal, debida a la inclusión de moléculas huésped en la estructura cristalina del compuesto. Dicho proceso ha sido reportado, en sistemas a base de cobalto y zinc, como ruptura reversible de enlaces metal-ligante o sustitución concertada de ligante.<sup>30</sup>

Para los sólidos de níquel(II) y macrociclos basados en péptidos, la reacción de intercambio de ligante efectuada a temperatura ambiente, es provocada por la inclusión de moléculas de agua a la red cristalina, lo que da lugar a una modificación en la esfera de coordinación del níquel(II), así como a un proceso reversible de apertura o cierre de las cavidades nanométricas presentes en los compuestos. Cuando el agua de red es desorbida, los grupos carbonilo coordinados al níquel, a través de sus átomos de oxígeno, se separan, siendo remplazados por los oxígenos de aniones nitratos presentes en la estructura cristalina y cercanos a los centros de níquel(II).<sup>27</sup>

Retomando la discusión de los compuestos binucleares de níquel(II) con *tpmc*, reportados por primera vez hace más de 20 años,<sup>20b</sup> llama la atención que dos de los compuestos:  $[\text{Ni}_2(\text{tpmc})](\text{ClO}_4)_4$  y  $[\text{Ni}_2(\text{tpmc})](\text{ClO}_4)_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  se encuentran relacionados mediante un fenómeno

---

30 a) D. Bradshaw, J. E. Warren, M. J. Rosseinsky, *Science*, 2007, **315**, 977; b) J. Seo, C. Bonneau, R. Matsuda, M. Takata, S. Kitawaga, *J. Am. Chem. Soc.* 2011, **133**, 9005.

de hidratación – pérdida de agua, acompañado de un cambio de color, siendo naranja el compuesto deshidratado y azul el hidratado. Sin embargo, este fenómeno solo es mencionado, sin existir una caracterización estructural para los compuestos ni un análisis del fenómeno de adsorción. Ahora, debido a la dificultad para sintetizar compuestos de níquel con *tpmc*, pero sobre todo a la dificultad para obtener cristales adecuados para la resolución de su estructura cristalina, existen muy pocos trabajos de compuestos de níquel con dicho ligante,<sup>12</sup> y no se ha encontrado en la base de datos cristalográficos *Cambridge Structural Data base* CSD, ninguna estructura cristalina correspondiente a compuestos de níquel con *tpmc*,<sup>12</sup> reportada hasta antes del presente trabajo y del artículo derivado de dicha investigación.<sup>31</sup>

---

<sup>31</sup> B. Ruiz-Herrera, M. Flores-Álamo, R. A. Toscano, R. Escudero, M. E. Sosa-Torres, *New J. Chem.*, 2016, **40**, 7465.

# Capítulo 2

## Fundamento teórico

### 2.1 Fenómeno de adsorción

Todo sólido que es expuesto a un gas o a un líquido, es susceptible de llevar a cabo la adsorción de dicho fluido. Entendiéndose por adsorción, el fenómeno que consiste en el enriquecimiento en uno o más elementos de una capa intersticial.<sup>1</sup> A su vez, una capa intersticial, también conocida como interfase, es la región tridimensional encontrada entre dos fases, cuyo espesor suele ser de una a tres capas de moléculas.<sup>2</sup>

La *adsorción*, es entonces un fenómeno que se da exclusivamente en la interfase sólido-gas o sólido-líquido, a diferencia de la *absorción*, en la que el fluido penetra en el interior de la fase sólida, también conocido como bulto del sólido. Algunas veces la adsorción va acompañada de absorción, por lo que para evitar diferenciar entre ambos fenómenos se considera correcto usar el término sorción (del inglés *sorption*).<sup>1</sup> A lo largo del texto, nos referiremos al fenómeno como adsorción.

Para que se lleve a cabo una adsorción, se requiere de la interacción entre un adsorbato (del inglés *adsorbate* o *adsorptive*), siendo éste la sustancia o fluido a ser adsorbido, y un adsorbente o sustrato, es decir, el sólido no volátil en el cual se lleva a cabo la adsorción. Los términos adsorción y desorción, se usan para indicar la dirección en la cual se alcanza el estado de equilibrio. Donde la adsorción indica la incorporación del adsorbato en la interfase del sustrato, y la desorción la reincorporación de las moléculas del adsorbato hacia el fluido.

Existen dos tipos de adsorciones, la quimisorción, que implica la formación de enlaces entre adsorbato y sustrato, y la fisorción, que no involucra la formación de enlaces formales, sino que se presenta a través de fuerzas débiles de atracción, como son fuerzas de van der Waals o fuerzas de London.

---

1 a) F. Rouquerol, J. Rouquerol, K. Sing, *Adsorption by Powders and Porous Solids, Principles, Methodology and Applications*, Academic Press, UK 1999; b) F. Rouquerol, J. Rouquerol, K. Sing, P. Lewellyn, G. Maurin, *Adsorption by Powders and Porous Solids, Principles, Methodology and Applications*, Second edition, Academic Press, UK 2014.

2 I. N. Levine, *Fisicoquímica*, Cuarta edición, Mc Graw Hill, España 1996.

A continuación se comparan las principales características de los fenómenos de quimisorción y fisisorción: <sup>1</sup>

Fisisorción:

- Fenómeno con bajo grado de especificidad. Por ejemplo, para que el nitrógeno se adsorba sobre cualquier superficie de un sólido, basta con que la temperatura sea suficientemente baja.
- A presiones elevadas puede ocurrir en multicapas, debido a que las moléculas adsorbidas interactúan entre sí mediante fuerzas de dispersión.
- Las moléculas adsorbidas conservan su identidad, por lo que en un fenómeno de desorción, regresan al fluido en su forma original.
- Es siempre exotérmica, con una energía comparable a la de un cambio de fase del adsorbato. Si éste es un gas, la energía sería comparable con la que requiere para condensar. Por lo tanto, el fenómeno se lleva a cabo a temperaturas próximas o inferiores al punto de ebullición del gas.

Quimisorción:

- Tiene un elevado grado de especificidad ya que depende de la reactividad entre adsorbente y adsorbato.
- Las moléculas del adsorbato están ligadas a la parte reactiva de la superficie del sustrato, por lo que la quimisorción suele quedarse a nivel de monocapa.
- Las moléculas adsorbidas pueden sufrir disociaciones o reacciones en las que pierdan su identidad, por lo que pueden no ser recuperadas en su forma original, mediante una desorción.
- La energía para llevarla a cabo es comparable con la de cualquier reacción química. Requiere siempre de una energía de activación, por lo que a baja temperatura podría no presentarse.

La capacidad de adsorción de un sustrato se puede evaluar mediante un estudio de adsorción, para el cual, es necesario contar con una superficie limpia o activa, es decir, libre de moléculas adsorbidas. Para alcanzar dicha superficie, existen diferentes métodos. <sup>2</sup> Uno es la desgasificación, que consiste en calentar el sólido intensamente en alto vacío. Una alternativa



es vaporizar el sólido en alto vacío para condensarlo en forma de película delgada. Otra es bombardear la muestra con partículas inertes, o romper el sólido en el vacío para obtener una superficie limpia.

Los estudios de adsorción miden la cantidad de gas adsorbido, a una temperatura dada, en función de la presión del gas en equilibrio con el sólido. La cantidad o número de moles de gas adsorbido por el sólido se puede calcular, empleando la ecuación del gas ideal, a partir del cambio en la presión del gas, cuando entra en contacto con la muestra del sólido a evaluar. Una representación del número de moles de gas adsorbido, por gramo de adsorbente,  $n/m$ , en función de la presión del gas,  $P$ , a temperatura constante, corresponde a una isoterma de adsorción:

$$\frac{n^a}{m^s} = f\left(\frac{P}{P_0}\right)_T$$

Donde:  
 $n^a$  es el número de moles de adsorbato  
 $m^s$  es la masa del sustrato

De manera que una isoterma de adsorción representa la relación, a temperatura constante, entre la cantidad adsorbida y la presión de equilibrio. La forma más común de representarlas es a través del volumen de gas adsorbido por gramo de adsorbente, [ $\text{cm}^3\text{g}^{-1}$ ], en función de la presión relativa [ $P/P_0$ ].

La forma de la isoterma de adsorción va a depender del tamaño del poro que tenga el material adsorbente, así como de la interacción adsorbato – adsorbente, por lo que va a ser específica para cada sistema de medida. Sin embargo, se ha observado que la mayoría de las isotermas se pueden catalogar dentro de seis grandes grupos, clasificación acordada por la IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*) en 1985, la cual se ha actualizado mediante la adición de subclases, a medida que se esclarecen los mecanismos de interacción adsorbato – adsorbente. La figura 2.1.1 muestra los diferentes tipos de isotermas de adsorción de gas, de acuerdo con esta clasificación. A continuación se describen cada una de ellas:

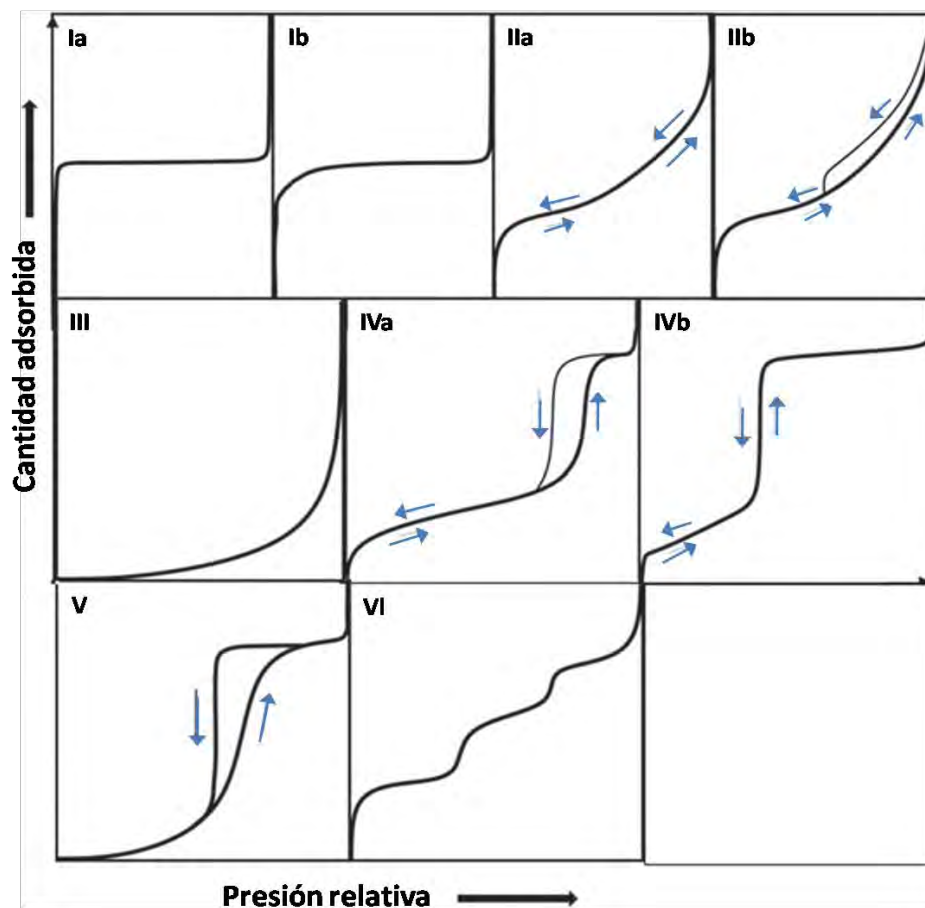
- Isotermas tipo I: En estas aumenta la cantidad de gas adsorbido hasta llegar a un valor máximo, a partir del cual permanece prácticamente constante a pesar del incremento en la presión. Se atribuye a sistemas que efectúan quimisorción, caracterizada por que en el valor límite, la superficie del sólido se encuentra cubierta por una monocapa de moléculas,

de manera que al cubrir todas las posiciones disponibles para efectuar una reacción, ya no es posible seguir adsorbiendo más gas. Es característica de sistemas donde las interacciones adsorbente – adsorbato ocurren a nivel molecular en microporos (poros de diámetro interno menor a 2 nm), donde las isothermas *tipo Ia* corresponden al llenado de microporos estrechos, mientras que las *tipo Ib* al llenado de microporos anchos.

- Isothermas tipo II: En estas hay un aumento constante en la cantidad de gas adsorbido, primero rápidamente, después casi lineal. Se atribuyen a sistemas que efectúan fisisorción o adsorción en multicapas. Es también característica de sistemas no porosos o macroporosos (poros de diámetro interno mayor a 50 nm), que permite que la adsorción de monocapa a multicapa ocurra sin restricción al alcanzar presiones relativas elevadas. Puede ser de dos tipos, dependiendo si se presenta o no histéresis. Donde una histéresis en un fenómeno de adsorción se presenta cuando la cantidad adsorbida no alcanza el mismo nivel en el sentido de la adsorción que en el de la desorción. La isoterma *tipo IIa* es completamente reversible y se asocia con una adsorción de monocapa a multicapa, en una superficie abierta de un polvo, que puede ser no poroso, macroporoso y en el menor de los casos, microporoso. La isoterma *tipo IIb* es característica de agregados de partículas tipo IIa, entendiéndose por agregado un conjunto de partículas no consolidadas, las cuales tienen poros no uniformes o espacio entre las partículas. En este tipo de sistemas el llenado en multicapas se puede llevar a cabo incluso al alcanzar el límite de presiones altas, en cuyo caso se puede dar la condensación del adsorbato, por lo que la curva de desorción sigue un camino diferente.
- Isothermas tipo III: Características de sistemas con débil o nula interacción adsorbato – adsorbente, en los cuales el adsorbato tiende a distribuirse no uniformemente en la superficie del sustrato, de manera que a medida que la presión aumenta se presenta un fenómeno cooperativo de adsorción en multicapas, donde las moléculas del adsorbato se acumulan en los sitios más favorables del sustrato.
- Isothermas tipo IV: Características de sistemas mesoporosos (poros de diámetro interno entre 2 y 50 nm). En las *tipo IVa*, la histéresis se asocia al llenado y vaciado de los mesoporos mediante condensación capilar, así como a fenómenos de percolación.

Mientras que en las *tipo IVb*, el llenado y vaciado de los mesoporos es completamente reversible.

- Isotermas tipo V: Corresponde a sistemas relativamente raros, que al igual que los sistemas que dan lugar a las isotermas tipo III, presentan una débil interacción adsorbato – adsorbente, con la diferencia de que en este caso se presenta una histéresis, asociada a los procesos de llenado y vaciado de poros.
- Isotermas tipo VI: Corresponde también a sistemas poco comunes, donde la adsorción de moléculas simples no polares (como por ejemplo la adsorción de gases nobles: argón, kriptón, xenón) se da en multipasos o capa tras capa, en sustratos altamente uniformes.



**Figura 2.1.1:** Tipos de isotermas de adsorción de gas, de acuerdo con la clasificación de la IUPAC realizada en 1985, con la adición de las isotermas Ib, IIb y IVb.<sup>1</sup>

Irving Langmuir propuso un modelo, entre 1916 y 1918, para tratar de dar una interpretación a las isothermas de adsorción, el cual, parte de las siguientes suposiciones: la superficie del sólido es uniforme, no hay interacción entre las distintas moléculas adsorbidas, las moléculas adsorbidas se encuentran localizadas en posiciones específicas, y la adsorción solo es posible en monocapas. Aunque la mayoría de estas suposiciones son erróneas, sentó las bases para la interpretación de las isothermas tipo I, características de sistemas que interactúan mediante quimisorción.

En 1938 Brunauer, Emmett y Teller, propusieron una modificación al modelo de Langmuir, conocida como modelo BET, con la cual lograron obtener una hipótesis válida para la adsorción en multicapas que les permitió interpretar las isothermas tipo II típicas de sistemas que efectúan fisisorción. La hipótesis del modelo BET se basa en definir el llamado punto B, en el cual, la adsorción en monocapas es completa y empieza la adsorción en multicapas. A partir de este punto la forma de la isoterma se aproxima a una línea recta y se puede modelar a través de la siguiente ecuación:

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_{mon} C} + \frac{C - 1}{V_{mon} C} \left( \frac{P}{P_0} \right)$$

Donde V es el volumen adsorbido a la presión P, el cual depende de la fracción de posiciones ocupadas en la superficie del sólido;  $V_{mon}$  es el volumen de una monocapa, es decir, el volumen adsorbido en el límite de alta presión; C es una constante a la temperatura de medida, y  $P_0$  es la presión de vapor del adsorbato a la temperatura del experimento.

El modelo de BET ajusta muy bien en el intervalo de presiones intermedias. A partir de  $V_{mon}$  se pueden estimar el número de moléculas necesarias para formar una monocapa, así como el área superficial específica, es decir la superficie del sólido adsorbente, empleando la siguiente relación:

$$a(BET) = V_{mon} N\sigma, \text{ donde } N \text{ es el número de Avogadro}$$

Para lo cual, es necesario emplear un valor aproximado del área superficial de una molécula de sustrato en una monocapa completa,  $\sigma$ . Se ha determinado que para estudios de adsorción de nitrógeno a 77 K,  $\sigma(N_2) = 0.162 \text{ mm}^2$ . Sustituyendo dicho valor en la ecuación anterior, el área superficial específica se puede calcular como:

$$\alpha(BET)[m^2g^{-1}] = 4.35 V_{mon} [cm^3g^{-1}]$$

Empleando el modelo de BET se puede hacer una primera caracterización de la superficie de un sólido. Para describir por completo el fenómeno de adsorción, es necesario realizar experimentos más específicos. Para la descripción de nuestro sistema se evaluó la capacidad de adsorción de agua a través de isothermas de adsorción en función de la humedad relativa, siendo ésta la relación entre la presión de vapor del agua y su presión de vapor de saturación.

## 2.2 Fundamentos de Magnetismo

El magnetismo molecular es un área de la ciencia que se encarga de la síntesis y estudio de materiales moleculares con propiedades magnéticas. Donde los sistemas de estudio pueden ser tanto moléculas aisladas como sistemas moleculares ensamblados; ya sea mediante interacciones débiles, como es el caso de los sistemas supramoleculares; o mediante enlaces de coordinación, como es el caso de sistemas construidos en forma de bloques, donde se maximizan las interacciones entre moléculas.<sup>3</sup>

El magnetismo que exhiben los materiales es consecuencia de los momentos magnéticos asociados a los átomos que constituyen dicho material, así como a las interacciones que se presentan entre ellos. De manera general, el momento magnético,  $\mu$ , es resultado de una corriente eléctrica que circula por un segmento de área y cuyo sentido está determinado por la dirección de la corriente. Mientras que el momento angular orbital,  $L$ , es el resultado del movimiento de una partícula con masa.<sup>4</sup>

El electrón posee un momento magnético de espín y un momento angular orbital intrínsecos. El de espín está asociado al número cuántico  $s$  y puede tomar valores de  $\pm 1/2$ . De manera que su magnitud es igual a  $\sqrt{S(S+1)}g\mu_B$ , siendo el factor  $g$  una constante que toma valores cercanos a 2 (teóricamente 2.0023). Donde  $\mu_B$  corresponde al magnetón de Bohr, es decir, la magnitud del momento magnético de un electrón en el átomo más sencillo, el de hidrógeno, el cual es igual a:

$$\mu_B = \frac{eh}{2m_e} = 9.274 \times 10^{-24} [Am^2]$$

3 O. Kahn, *Molecular Magnetism*, VCH Publishers, New York 1993.

4 S. Blundell, *Magnetism in Condensed Matter*, Oxford University Press, New York 2001.

Mientras que, el momento angular orbital va a depender del estado ocupado por el electrón, quedando definido como  $\sqrt{l(l+1)}\hbar$ .

Los electrones pueden tener ambas contribuciones, la orbital y la de espín. Tomando en cuenta la contribución del espín, la energía que experimenta un átomo en un campo magnético, H, va a estar dada como:  $E=g\mu_B H m_s$ . Esta dependencia con el campo es la que va a dar lugar al desdoblamiento de los orbitales electrónicos, conocido como efecto Zeeman.

Ahora, considerando no solo el momento angular de espín, sino también el momento angular orbital, la energía total de un átomo sometido a un campo magnético, va a estar dado por el Hamiltoniano:

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \mu_B(L+gS) \cdot H + \frac{e^2}{8m_e} \sum_i (H \times r_i)^2$$

Siendo:  $\hat{H}_0$  el Hamiltoniano del átomo que no se encuentra en la presencia de un campo magnético;  $\mu_B(L+gS) \cdot H$  la perturbación al Hamiltoniano  $\hat{H}_0$  debida al momento magnético del átomo, conocido como término paramagnético; y  $\frac{e^2}{8m_e} \sum_i (H \times r_i)^2$  la perturbación debida al diamagnetismo del átomo.

En un material, la magnetización, M, se define como el momento magnético por unidad de volumen; propiedad que es uniforme a lo largo de todo el sólido, a excepción de en sus límites o fronteras. Para un material lineal, es decir aquel en el que la magnetización es linealmente dependiente del campo, y en el cual, el vector de inducción magnética, B, y el campo aplicado, H, guardan una relación lineal, la susceptibilidad magnética está definida como:

$$M = \chi H$$

De manera que la *susceptibilidad magnética* representa el momento magnético inducido por acción del campo magnético, por unidad de volumen.

La respuesta de un material al campo magnético va a estar en función de la presencia o ausencia de electrones desapareados en los átomos que lo constituyen. Un átomo que solo tiene electrones apareados no tiene un momento magnético, a menos que se le someta a un campo magnético externo, en cuyo caso adquirirá una magnetización negativa. Este tipo de materiales se conocen como diamagnéticos.

Un material formado por átomos que contienen electrones desapareados va a contener momentos magnéticos orientados al azar, los cuales al momento de someter al material a un campo magnético externo tratarán de alinearse con el campo, siendo el grado de alineación dependiente de la fuerza del campo magnético. Este tipo de materiales se conocen como paramagnéticos.

El paramagnetismo puede ser descrito de forma semiclásica a través de la función de Langevin

$$L(y) = \langle \mu_z \rangle / \mu, \text{ donde } y = \mu B / K_B T$$

Definiendo la magnetización de saturación  $M_S$  como el máximo valor de magnetización que se puede obtener cuando todos los momentos magnéticos están alineados. Sabiendo que la magnetización de saturación es proporcional al número de momentos magnéticos por unidad de volumen,  $n$ . En el límite de campos bajos, la función de Langevin nos demuestra que la susceptibilidad es inversamente proporcional a la temperatura, lo cual se conoce como ley de Curie:

$$\frac{M}{M_S} \approx \frac{y}{3} = \mu B / 3K_B T$$

De manera cuántica el paramagnetismo se puede describir empleando la función de Brillouin, en la cual la relación entre la magnetización de un material y su magnetización de saturación, están en función del momento magnético total del sistema y del campo magnético aplicado, de la forma:

$$M = M_S B_J(y)$$

$$B_J(y) = \frac{2J+1}{2J} \coth\left(\frac{2J+1}{2J}y\right) - \frac{1}{2J} \coth\frac{y}{2J}$$

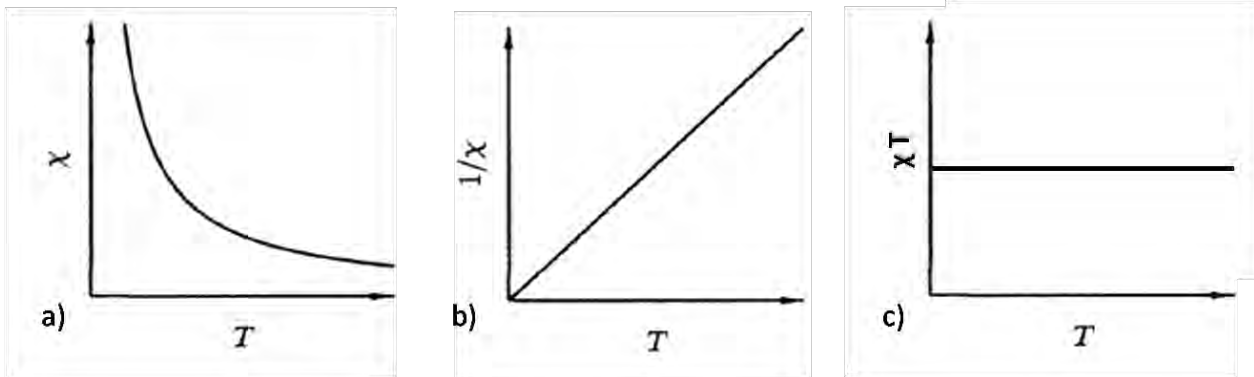
$$y = g_J \mu_B J H / K_B T$$

Siendo  $g_J$  el factor de Landé, el cual está dado como:  $g_J = \frac{3}{2} + \frac{S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)}$

Cuando  $y$  tiende a valores muy pequeños, la función de Brillouin se puede expandir en series, dando lugar nuevamente a la Ley de Curie:

$$\chi = n \mu_0 \mu_{ef}^2 / 3K_B T$$

De manera que la ley de Curie establece que para un material paramagnético la susceptibilidad es inversamente proporcional a la temperatura (figura 2.2.1(a)), por lo que la gráfica del inverso de la susceptibilidad,  $1/\chi$  en función de la temperatura, corresponde a una línea recta que intercepta al eje  $y$  en el origen (figura 2.2.1(b)), mientras que la gráfica de  $\chi T$  muestra un comportamiento constante o independiente de la temperatura, como se muestra en la figura 2.2.1(c).



**Figura 2.2.1:** a) Dependencia de la susceptibilidad con la temperatura de acuerdo con la Ley de Curie; b) Inverso de la susceptibilidad en función de la temperatura; c)  $\chi T = f(T)$ .<sup>3</sup>

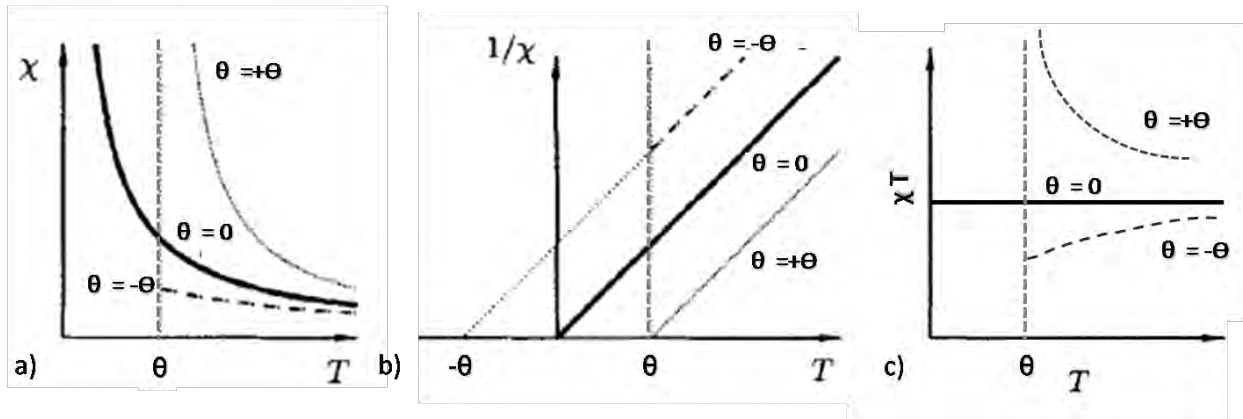
Existen materiales cuyo comportamiento se desvía de lo establecido por la Ley de Curie, uno de ellos son los materiales ferromagnéticos, los cuales presentan una magnetización espontánea aún en ausencia de un campo aplicado. Otro comportamiento común corresponde al de los materiales antiferromagnéticos, en los cuales existe una constante de interacción negativa entre los momentos magnéticos atómicos presentes en el material, de manera que la configuración más estable se presenta cuando los momentos de los vecinos más cercanos se acomodan de forma antiparalela uno respecto al otro. La dependencia de la susceptibilidad magnética respecto a la temperatura en este tipo de materiales, se describe por medio de la Ley de Curie Weiss, la cual establece que:

$$\chi \propto \frac{1}{T - \theta}$$

Donde  $\theta$  se conoce como temperatura de Weiss. Cuando  $\theta = 0$  llegamos al caso simple establecido por la Ley de Curie para un material paramagnético, mientras que si  $\theta > 0$  corresponde al comportamiento de un material ferromagnético, para el cual  $\theta$  se define como temperatura de Curie,  $T_c$ , siendo esta la temperatura por arriba de la cual el material presenta



una magnetización espontánea. Cuando  $\theta < 0$  el comportamiento corresponde al de un material antiferromagnético, para el cual  $\theta$  se define como temperatura de Néel, debajo de la cual los momentos magnéticos del material se orientan de forma antiparalela. La figura 2.2.2 esquematiza los diferentes comportamientos descritos.



**Figura 2.2.2:** a) La Ley de Curie Weiss establece tres casos:  $\theta = 0$  (paramagneto),  $\theta > 0$  (ferromagneto) y  $\theta < 0$  (antiferromagneto); b) Inverso de la susceptibilidad en función de la temperatura; c)  $\chi T = f(T)$ , se muestran las desviaciones a la ley de Curie, de acuerdo con la Ley de Curie Weiss.<sup>3</sup>

Partiendo de la Ley de Curie, el momento magnético efectivo,  $\mu_{ef}$ , en términos de la susceptibilidad se puede calcular como:

$$\mu_{ef} = (3K_B T / \mu_0 N \mu_B^2)^{1/2} \sqrt{\chi T}$$

Sustituyendo los valores de las constantes y en sistema cgs:  $\mu_{ef} = 2.827 \sqrt{\chi T}$

Mientras que en términos del momento magnético total del sistema, se puede definir como:  $\mu_{ef} = g_J \mu_B \sqrt{J(J+1)}$ , que en función de los momentos magnéticos de espín y orbital se expresa de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$\mu_{ef} = [g^2 S(S+1) + L(L+1)]^{1/2}$$

Y en el caso de sistemas con dos o más centros paramagnéticos no interactuantes, el momento magnético efectivo se puede calcular a partir de la suma de las contribuciones a la susceptibilidad magnética de todos los centros paramagnéticos al material:<sup>3,5</sup>

5 J. Narayanan, Tesis de doctorado, *Estudio estructural, magnético, cinético y electroquímico de los compuestos de metales de transición con un macrociclo tipo tetra-aza*, UNAM, México, 2008.

$$\mu_{\text{ef}} = [\sum_i L_i(L_i + 1) + \sum_i g_i \cdot S_i(S_i + 1)]^{1/2}$$

En algunos sistemas basados en metales de transición del primer periodo, la contribución del momento angular orbital es cero,  $L = 0$ , de manera que las expresiones se reducen a:

$$\mu_{\text{ef}} = g[S(S + 1)]^{1/2}, \text{ para sistemas con un solo centro paramagnético}$$

$$\mu_{\text{ef}} = [\sum_i g_i \cdot S_i(S_i + 1)]^{1/2}, \text{ para sistemas con dos o más centros paramagnéticos no interactuantes}$$

## Objetivo General

Ampliar el conocimiento de la química de coordinación de compuestos con ligantes tipo tetraazamacrociclos, mediante el diseño de materiales funcionales a base de compuestos de níquel(II) y el ligante 1,4,8,11-tetrakis-(2-piridilmetil)-1,4,8,11-tetraaza ciclotetradecano (*tmpc*).

## Objetivos Particulares

- Sintetizar compuestos de coordinación de níquel(II) con el macrociclo *tmpc*, utilizando como segundo ligante nitrato y acetato.
- Caracterizar los productos obtenidos mediante análisis elemental, análisis termogravimétrico, microscopía electrónica acoplada a espectroscopía de rayos X (SEM-EDS) y las técnicas espectroscópicas UV-Visible e infrarrojo, así como resonancia magnética nuclear en el caso del ligante y de su precursor.
- Determinar la estructura de los compuestos sintetizados mediante difracción de rayos X de monocristal.
- Para aquellos compuestos que presenten propiedades de adsorción caracterizar el fenómeno mediante isothermas de adsorción-desorción de gas a bajas y altas presiones relativas, así como mediante isothermas de adsorción-desorción de agua.
- Determinar las propiedades magnéticas mediante medidas de susceptibilidad a temperatura ambiente ( $\chi_M$ ) y a temperatura variable,  $\chi = f(T)$ , medidas de magnetización a campo variable y temperatura constante,  $M = f(H)$ , así como de espectroscopía de resonancia paramagnética electrónica (EPR) en función de la temperatura.
- Analizar las propiedades de los compuestos sintetizados y determinar cuáles de ellas son relevantes para proponerlos como materiales funcionales que puedan ser viables para el desarrollo de aplicaciones tecnológicas en el futuro.

## Capítulo 3

### Parte experimental

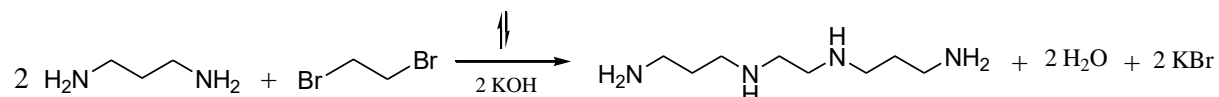
A lo largo del capítulo se describen los métodos de síntesis y de caracterización utilizados durante la realización del proyecto de investigación. Para la síntesis se utilizaron reactivos comerciales, cuyas especificaciones se enlistan en el primer apéndice. A continuación se describe a detalle la metodología de síntesis empleada para los compuestos estudiados. Y al final del capítulo se describen los equipos y técnicas utilizados para la caracterización y el estudio de las propiedades funcionales de los materiales sintetizados.

#### 3.1 Obtención del ligante tetraaza macrocíclico

##### 3.1.1 Síntesis del 1,4,8,11-tetraazaciclotetradecano: *ciclám*

La obtención del macrociclo *ciclám*, 1,4,8,11-tetraazaciclotetradecano, precursor de nuestro ligante, se llevó a cabo mediante una síntesis en tres pasos, de acuerdo a lo reportado en la literatura.<sup>1</sup>

**Paso 1: Síntesis del 1,5,8,12-tetraazadodecano:** Se llevó a cabo a través de la reacción de alquilación representada en la siguiente ecuación:



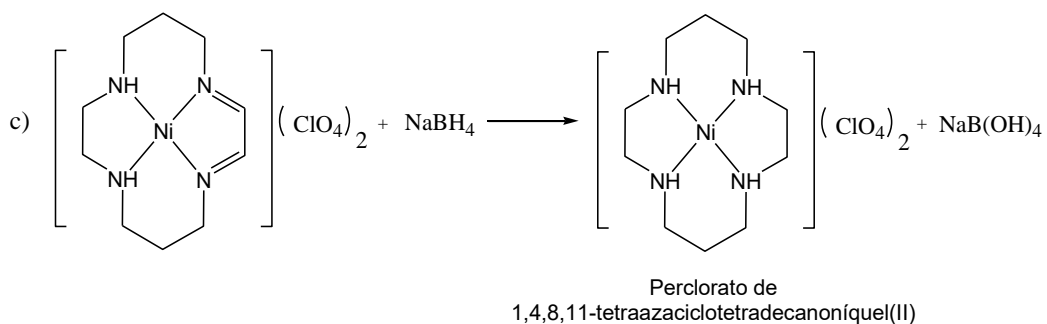
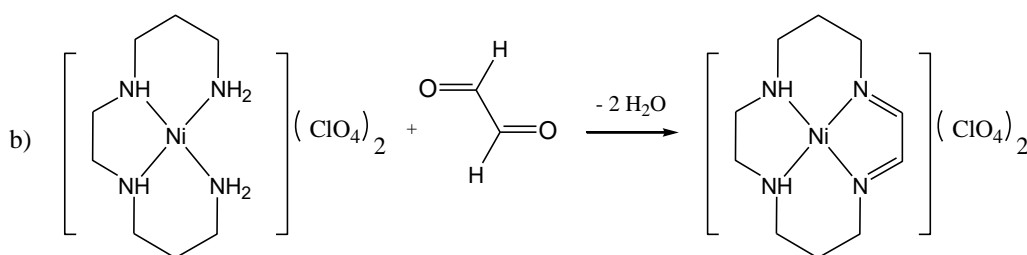
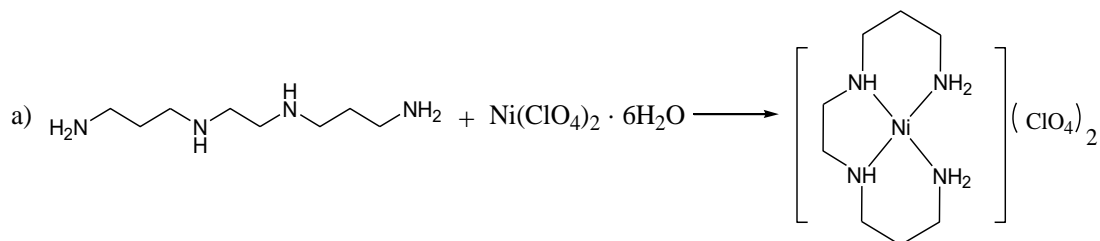
Se adicionaron gota a gota 13 mL del 1,2-dibromoetano (0.15 mol) a 150 mL de 1,3-diaminopropano (1.78 mol). La mezcla se dejó a reflujo 3 hrs, para finalmente agregar 22.6 g de hidróxido de potasio (0.40 mol). El producto se recuperó mediante extracciones líquido – líquido con éter dietílico, y finalmente se destiló a presión reducida, siendo este último paso una modificación agregada al procedimiento descrito en la literatura.<sup>1</sup>

---

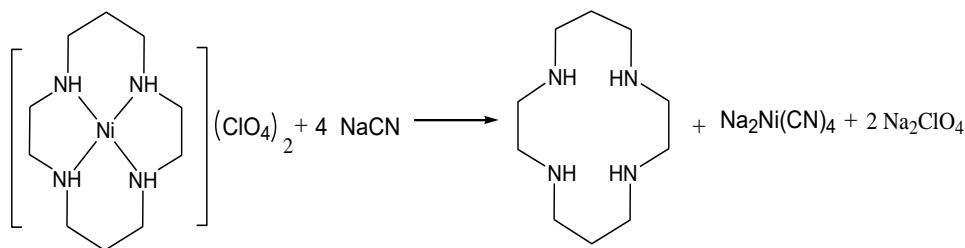
1 E. Barefield, F. Wagner, *Inorganic Syntheses*, Volume XVI, Edited by Fred Basolo, McGraw-Hill, 1976.

**Paso 2: Síntesis del perclorato de 1,4,8,11-tetraazaciclotetradecanoníquel(II):** Se hicieron reaccionar 32.22 g del 1,5,8,12-tetraazadodecano (0.2 mol) con 70.6 g de perclorato de níquel (0.2 mol) en medio acuoso, para obtener el complejo perclorato de 1,5,8,12-tetraazadodecanoníquel(II). Al cual se le hizo reaccionar con 22 mL de etanodiol (glicoxal) (0.2 mol), en agitación constante y en baño de hielo.

Finalmente, el ligante macrocíclico obtenido se redujo con 11.35 g de borohidruro de sodio (0.3 mol) para dar lugar complejo de níquel(II)-*ciclam*. El procedimiento descrito se representa por medio de las siguientes ecuaciones:



**Paso3: Recuperación del 1,4,8,11-tetraazaciclotetradecano: ciclam:** El ligante *ciclam* se recuperó haciendo reaccionar el complejo obtenido en el paso anterior con cianuro, el cual da lugar a un compuesto de níquel más estable.

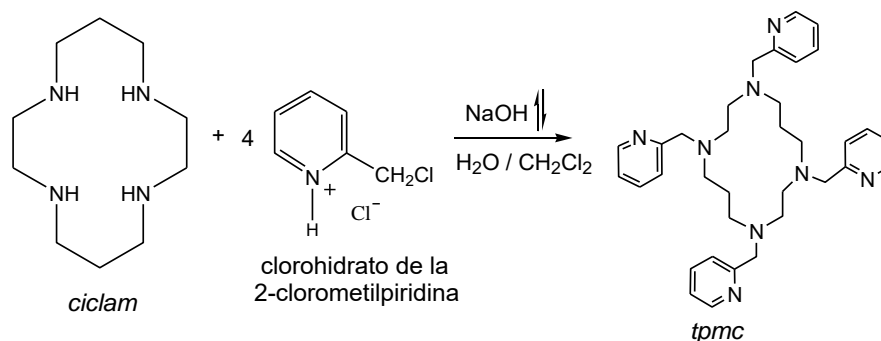


Se adicionaron 37.52 g de cianuro de sodio (0.8 mol) a la mezcla de reacción anterior. El precipitado formado corresponde a  $\text{Na}_2\text{Ni}(\text{CN})_4$ , el cual se descartó por filtración, mientras que el *ciclám* se recuperó mediante extracciones líquido – líquido con cloroformo, previamente secado con sulfato de sodio anhidro.

Se obtuvieron 10.99 g de producto (rendimiento del 36.6 %). Finalmente, se recrystalizó el *ciclám* de clorobenceno, obteniéndose un sólido blanco con una ligera tonalidad amarilla y punto de fusión de 182-185 °C. El análisis elemental encontrado fue C = 58.36 ± 0.008, H = 11.74 ± 0.007 y N = 26.88 ± 0.001 %, que corresponde con la fórmula mínima  $\text{C}_{10}\text{H}_{24}\text{N}_4$ ; con análisis calculado: C = 59.95, H = 12.06 y N = 27.97 %.

### 3.1.2 Síntesis del 1,4,8,11-tetrakis(2-metilpiridil)-1,4,8,11-tetraazaciclotetradecano: *tpmc*

La síntesis del ligante *tpmc*, 1,4,8,11-tetrakis(2-metilpiridil)-1,4,8,11-tetraazaciclotetradecano, se realizó a partir del macrociclo *ciclám*, empleando indistintamente el reactivo comercial y el sintetizado por nosotros, de acuerdo al procedimiento descrito en la literatura.<sup>2</sup> La reacción correspondiente se representa en la siguiente ecuación:



2 N. Alcock, P. Karapulli, P. Balakrishnan, P. Moore, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1986, 1743.

Una disolución de 3 g de *ciclam* (14.7 mmol) en 50 mL de diclorometano, se dejó en contacto con una disolución de 4.8 g de hidróxido de sodio (117.4 mmol) en 40 mL de agua. Al sistema anterior, diclorometano-agua, se le adicionó gota a gota y con agitación constante, una disolución de 9.8 g de clorhidrato de 2-clorometilpiridina (58.7 mmol) en diclorometano. Después de 20 hrs de reacción se separó la fase orgánica y se recuperó el ligante remanente en la fase acuosa por medio de extracciones líquido-líquido con diclorometano. El disolvente orgánico se evaporó en el rotavapor, recuperando el producto deseado. Se obtuvieron 3.43 g de producto (rendimiento del 41.4 %).

Finalmente, el *tpmc* se recrystalizó con etanol obteniéndose un sólido blanco cristalino con punto de fusión entre 168-169 °C. Los resultados del análisis elemental, C = 72.66 ± 0.042, H = 7.82 ± 0.013 y N = 19.705 ± 0.035 %, son coincidentes con la fórmula del compuesto C<sub>34</sub>H<sub>44</sub>N<sub>8</sub>, cuyo análisis calculado es C = 72.30, H = 7.84 y N = 19.84 %.

Cristales adecuados para difracción de rayos X de monocristal del ligante, en sus formas diprotonada y tetraprotonada, se obtuvieron durante la síntesis de los compuestos de coordinación con níquel. Las estructuras obtenidas se describen en la sección de resultados y discusión.

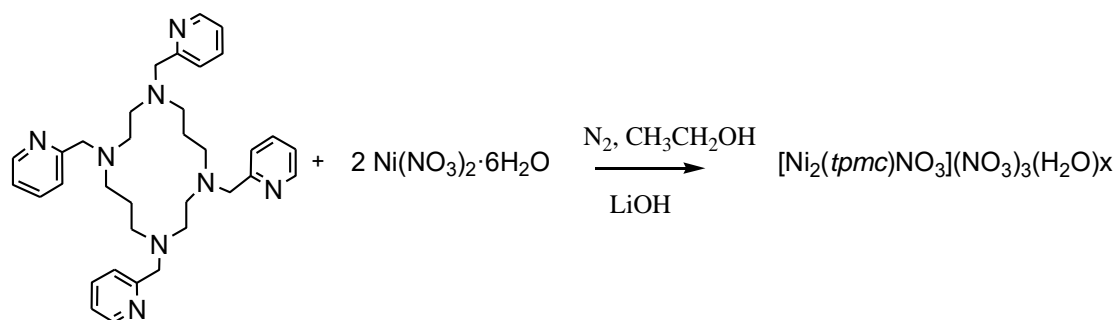
## Obtención de los compuestos en estudio

### 3.2 Síntesis de compuestos binucleares de níquel (II)-*tpmc* con nitrato

#### 3.2.1 Síntesis del [Ni<sub>2</sub>(*tpmc*)(μ-NO<sub>3</sub>)](NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>[LiNO<sub>3</sub>·3H<sub>2</sub>O]: 1

La síntesis se llevó a cabo bajo atmósfera inerte, empleando etanol como disolvente y agregando hidróxido de litio como base, para asegurarnos de que el ligante *tpmc* no lleve a cabo reacciones de protonación.

La reacción se esquematiza en la siguiente ecuación:



Se prepararon dos disoluciones, una de 0.52 g de nitrato de níquel (1.77 mmol) en 50 mL de etanol, y otra de 0.5 g de *tpmc* (0.88 mmol) con 0.048 g de hidróxido de litio (2 mmol) en 70 mL de etanol anhidro. A ambas disoluciones se les burbujeó nitrógeno durante 10 minutos antes de comenzar la reacción. Se agregó gota a gota la disolución del ligante a la disolución de la sal de níquel. La mezcla resultante se dejó durante 20 hrs a reflujo, bajo atmósfera de nitrógeno. El producto obtenido fue un sólido azul, que se recuperó por filtración bajo atmósfera inerte y se lavó con la mínima cantidad de diclorometano frío, resultando en el compuesto:  $[\text{Ni}_2(\text{tpmc})(\mu\text{-NO}_3)](\text{NO}_3)_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2[\text{LiNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]$ , **1**. El análisis elemental encontrado fue C =  $37.76 \pm 1.79$ , H =  $3.63 \pm 1.37$  y N =  $15.59 \pm 0.56$  %, que corresponde con la fórmula mínima  $\text{Ni}_2\text{C}_{34}\text{N}_{13}\text{H}_{54}\text{O}_{20}\text{Li}$ ; con análisis calculado: C = 37.49, H = 4.99 y N = 16.72 %. Se obtuvieron 259 mg de producto, lo que corresponde a un rendimiento del 26.7 %.

La presencia de litio, el cual proviene de los reactivos iniciales, se confirmó mediante ensayos a la flama. <sup>3</sup>

Cristales adecuados para la resolución de la estructura por difracción de rayos x de monocristal, se obtuvieron exclusivamente a partir de la mezcla de reacción. Antes de recuperar el producto por filtración, una pequeña cantidad del sobrenadante se concentró en el rotavapor, para después dejarse a evaporación lenta a temperatura ambiente, dando lugar a cristales rectangulares de color azul, correspondientes al producto **1**.

3 A. Vogel, *A text-book of quantitative Inorganic Analysis*, Longmans Green and Co., London, 2<sup>nd</sup> edition, 1951.



### 3.2.2 Síntesis de $[\text{Ni}_2(\text{tpmc})(\mu\text{-NO}_3)]_2[\text{Ni}_2(\text{tpmc})(\mu\text{-NO}_3)\text{Li}(\text{NO}_3)_2\text{OH}]_2(\text{LiOH}(\text{H}_2\text{O})_3)_2(\text{NO}_3)_8(\text{H}_2\text{O})_{13}\cdot n\text{H}_2\text{O}$ : 2

Cuando el sólido recuperado **1** se expuso a condiciones atmosféricas dio lugar a un nuevo producto de color lila, **2**:  $[\text{Ni}_2(\text{tpmc})(\mu\text{-NO}_3)]_2[\text{Ni}_2(\text{tpmc})(\mu\text{-NO}_3)\text{Li}(\text{NO}_3)_2\text{OH}]_2(\text{LiOH}(\text{H}_2\text{O})_3)_2(\text{NO}_3)_8(\text{H}_2\text{O})_{13}\cdot n\text{H}_2\text{O}$ ,  $n = 32$ , cuyo análisis experimental fue C  $34.63 \pm 0.65$ , H  $4.80 \pm 0.41$  y N  $15.14 \pm 0.26$  %, correspondiente con la fórmula mínima  $\text{Ni}_2\text{C}_{34}\text{N}_{13}\text{H}_{64}\text{O}_{25}\text{Li}$  con análisis calculado (%): C, 34.62; H, 5.47 y N, 15.44.

El compuesto **1**, azul, se pudo recuperar totalmente, calentando el compuesto **2**, violeta, a  $80^\circ\text{C}$  en vacío durante un periodo de 2 hrs. El compuesto azul resultante se conservó bajo atmósfera de nitrógeno para su caracterización.

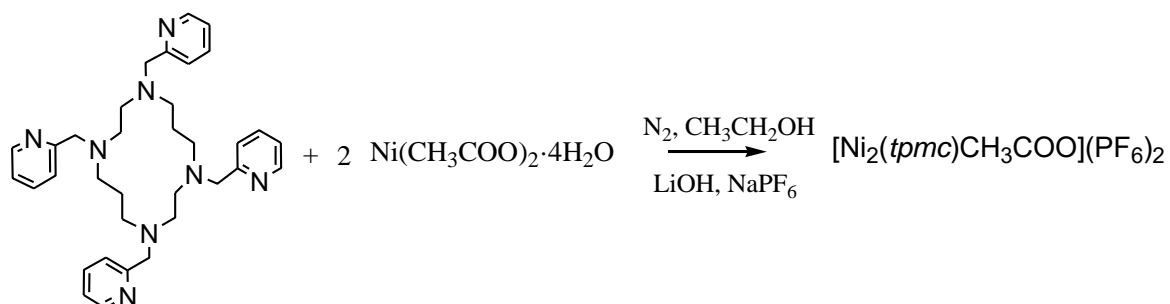
El fenómeno descrito anteriormente mostró reproducibilidad. Para identificar las causas que lo promueven, se repitió el método de síntesis recuperando el producto bajo diferentes atmósferas, de nitrógeno, de dióxido de carbono (calentando hielo seco), de oxígeno y de vapor de agua, con lo cual se demostró que el cambio de color observado era consecuencia de una adsorción reversible de agua, fenómeno que se estudió a profundidad. Adicionalmente, se repitió el método de síntesis recuperando el producto en presencia de vapor de agua deuterada, usando óxido de deuterio de alta pureza.

Después de un periodo de exposición de los cristales azules de **1** a condiciones atmosféricas, se obtuvieron cristales violetas correspondientes a **2**, los cuales fueron adecuados para la resolución de la estructura cristalina del compuesto.

## 3.3 Síntesis de compuestos binucleares de níquel (II)-*tpmc* con acetato

### 3.3.1 Síntesis del isómero $\alpha$ - $[\text{Ni}_2(\text{tpmc})(\text{CH}_3\text{COO})_2](\text{PF}_6)_2$ : 3

Para la segunda propuesta de síntesis empleando acetato, la metodología fue la misma que la empleada en los compuestos con nitratos, la única diferencia fue que en este caso se necesitó adicionar un contraión para inducir la precipitación del producto. La reacción efectuada es la siguiente:



Se agregó gota a gota la disolución de 0.5 g de tpmc (0.88 mmol) con 0.042 g de hidróxido de litio (1.76 mmol) en 70 mL de etanol anhidro, a la disolución de 0.44 g de acetato de níquel (1.76 mmol) en 50 mL de etanol. A ambas disoluciones se le burbujeó nitrógeno durante 10 minutos para eliminar el oxígeno disuelto, previo a su incorporación. La mezcla resultante se dejó a reflujo durante 20 hrs, bajo atmósfera de nitrógeno.

A la mezcla de reacción se le redujo la cantidad de disolvente en el rotavapor y se le agregaron 0.3 g de hexafluorofosfato de sodio (1.76 mmol). El sólido obtenido se recuperó por filtración y se lavó con etanol y diclorometano. El compuesto obtenido es un producto azul cielo, cuya fórmula propuesta es:  $[\text{Ni}_2(\text{tpmc})(\text{CH}_3\text{COO})_2](\text{PF}_6)_2$ , **3**. El análisis elemental encontrado fue C =  $41.99 \pm 0.078$ , H =  $4.46 \pm 0.191$  y N =  $10.58 \pm 0.071$ , correspondiente a la fórmula mínima  $\text{Ni}_2\text{C}_{38}\text{N}_8\text{H}_{50}\text{O}_4\text{P}_2\text{F}_{12}$ , con análisis calculado: C = 41.87 %, H = 4.62% y N = 10.28%.

### 3.3.2 Síntesis del isómero $\beta$ - $[\text{Ni}_2(\text{tpmc})(\text{CH}_3\text{COO})_2](\text{PF}_6)_2$ : **4**

Al filtrado azul se agregó otro equivalente del contraión, 0.3 g de hexafluorofosfato de sodio (1.76 mmol) para recuperar un segundo producto azul grisáceo. La fórmula propuesta es:  $[\text{Ni}_2(\text{tpmc})(\text{CH}_3\text{COO})_2](\text{PF}_6)_2$ , **4** y el análisis elemental encontrado fue C =  $42.81 \pm 0.002$ , H =  $4.06 \pm 0.018$  y N =  $11.33 \pm 0.002$ , correspondiente a la fórmula mínima  $\text{Ni}_2\text{C}_{38}\text{N}_8\text{H}_{50}\text{O}_4\text{P}_2\text{F}_{12}$ , con análisis calculado: C = 41.87 %, H = 4.62% y N = 10.28%.

### **3.4 Equipos y Técnicas de caracterización**

A continuación se describen los equipos y técnicas empleadas durante la realización de este proyecto.

**3.4.1. Tratamiento térmico:** Se realizó empleando una estufa de vacío Precision Scientific Inc., modelo 31545, con control de temperatura y capacidad máxima de 150 °C.

**3.4.2. Determinación de la masa de reactivos y productos:** Se realizó empleando una balanza analítica Swiss Made, modelo ES 220A, capacidad máxima de 220 g, capacidad mínima 10 mg, legibilidad 1 mg e incertidumbre 0.1 mg.

**3.4.3 Análisis elemental:** Los porcentajes de carbono, nitrógeno e hidrógeno se determinaron en un microanalizador Perkin-Elmer modelo 2400, usando L-cistina como estándar. Estos estudios se realizaron en el laboratorio de la Unidad de Servicios de Apoyo a la Investigación, USAI, Facultad de Química, UNAM.

**3.4.4 Espectroscopía Infrarroja:** Los espectros de infrarrojo se obtuvieron en un espectrofotómetro Perkin-Elmer modelo 400 FT-IR/FT-FIR; empleando el método de reflectancia total atenuada (ATR) en el intervalo de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$ , y empleando ventanas de polietileno en el intervalo de 600 a 50  $\text{cm}^{-1}$ . Los estudios se realizaron en el laboratorio de la USAI, Facultad de Química, UNAM.

**3.4.5 Espectroscopía electrónica:** Los espectros de adsorción en estado sólido se midieron en un espectrofotómetro Varian modelo Carry – 5E, en el intervalo de 40,000 a 4000  $\text{cm}^{-1}$ , usando el método de reflectancia difusa. Los espectros en disolución se midieron en un espectrofotómetro Agilen modelo 8453 con arreglo de diodos de barrido rápido en celdas de cuarzo de 1 cm de paso óptico.

**3.4.6 Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear:** Los espectros de protón  $^1\text{H}$ -RMN se obtuvieron en un espectrómetro Varian de 400 MHz modelo Unity-Inova, en el laboratorio de la USAI de la Facultad de Química, UNAM.

### 3.4.7 Difracción de rayos-X de monocristal:

Los estudios de difracción de los compuestos **H<sub>2</sub>tpmc**, **1** y **3**, se llevaron a cabo usando el difractómetro Oxford Diffraction Gemini "A", con fuente de molibdeno  $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$  (K $\alpha$ ), monocromador de grafito y detector de área CCD, en el laboratorio de la USAI de la Facultad de Química, UNAM. Los programas CrysAlisPro y CrisAlisRED, <sup>4</sup> se emplearon para la colección de datos e integración.

Los estudios de difracción de los compuestos **H<sub>4</sub>tpmc** y **2** se llevaron a cabo en un difractómetro Bruker Smart Apex, con fuente de molibdeno y monocromador de grafito. El programa SAINT se usó para la integración de los datos, mientras que el programa SADABS para efectuar la corrección por absorción. <sup>5</sup>

Ambas estructuras se resolvieron usando los programas SHELXS97 y SHELXL-2014. <sup>6</sup> Todos los átomos con excepción del hidrógeno fueron refinados anisotrópicamente, mientras que los hidrógenos unidos a átomos de carbono, fueron incluidos en posiciones geométricamente idealizadas calculadas al final de cada ciclo de refinamiento. Los programas ORTEP-3, CCDC Mercury y Diamond 4.0 se usaron para obtener las representaciones gráficas de las estructuras resueltas. <sup>7</sup>

**3.4.8 Difracción de rayos-X de polvos:** Los estudios se realizaron usando el difractómetro Bruker D-8 Discover, equipado con geometría Bragg-Brentano y barrido  $\theta$ - $\theta$ , fuente de radiación de cobre  $\lambda = 1.5405 \text{ \AA}$  (K $\alpha$ ), filtro secundario de níquel (Ni 0.5 %), y detector Bruker Lynxeye, del Laboratorio de Refinamiento de Estructuras Cristalinas (LAREC) del Instituto de Física, UNAM. Los patrones de difracción se obtuvieron en un portamuestras sellado al vacío, a 25 y

---

4 a) Oxford Diffraction *CrysAlis CCD* and *CrysAlis RED*, Oxford Diffraction Ltd, Abingdon, England, 2010. b) C. Clark, J. Ried, *Acta Cryst. Sect. A*, 1995, **51**, 887.

5 a) Bruker AXS Inc., *SAINT Version 8.27A*, Madison Wisconsin, USA; 2013. b) Bruker AXS Inc., *SADABS*, Madison Wisconsin, USA, 2012.

6 G. M. Sheldrick, *Acta Cryst. Sect. C.*, 2015, **71**, 3.

7 a) L. J. Farrugia, *J. Appl. Crystallogr.*, 1997, **30**, 565.; b) L. J. Farrugia, *J. Appl. Crystallogr.*, 1999, **32**, 837; c) C. Macrae, I. Bruno, J. Chisholm, P. Edgington, P. McCabe, E. Pidcock, L. Rodriguez-Monge, R. Taylor, J. Van de Streek, P. A. Wood, *J. Appl. Cryst.* 2008, **41**, 466; d) Crystal Impact Gbr, *Diamond* Version 4.0.4, Bonn Germany, 2015.

80 °C, usando una cámara con control de temperatura de Anton-Paar modelo HTK 1200N. La intensidad como función de  $2\theta$  se midió de 4.001 a 109.98 °, con un paso de 0.019447° y un tiempo de 264 s por paso. Los patrones de difracción obtenidos fueron indexados usando el programa EXPO2014.<sup>8</sup>

**3.4.9 Análisis Térmico:** los estudios de termogravimetría (TGA), análisis térmico diferencial (DTA) y calorimetría diferencial de barrido (DSC) se llevaron a cabo en una termobalanza Mettler-Toledo modelo TGA/SD TA851e, bajo atmósfera de nitrógeno (Praxair, grado 5.0) o de aire, empleando una velocidad de calentamiento de 5 °C/min.

**3.4.10 Microscopía electrónica de barrido con espectroscopía de rayos-X (SEM-EDS):** La determinación de la morfología de los compuestos obtenidos, así como el análisis elemental correspondiente, se realizaron en el microscopio electrónico JEOL modelo JMS-7600F del Laboratorio Universitario LUME del Instituto de Investigaciones en Materiales, UNAM.

### **3.5 Estudio de propiedades funcionales**

**3.5.1 Isothermas de adsorción-desorción a baja presión relativa:** Las propiedades texturales de las muestras, así como su capacidad de adsorción, se determinaron mediante isothermas de adsorción de nitrógeno, adquiridas a 77 K, en un equipo Bel-Japan Minisorp II. Pevio a la determinación, las muestras fueron desgasificadas (activadas) a 80 °C durante 20 hrs a vacío. Las isothermas fueron analizadas empleando los modelos de Brunauer-Emmett-Teller (BET) y Barrett-Joyner-Halenda (BJH).<sup>9</sup>

**3.5.2 Isothermas de adsorción-desorción a altas presiones:** Se estudió la capacidad de adsorción de las muestras mediante isothermas de adsorción de dióxido de carbono a altas presiones; usando un equipo volumétrico Bel-Japan Belsorp-HP. Los experimentos se llevaron a cabo a 30.5 ° C, realizando incrementos graduales de presión hasta alcanzar los 4.5 MPa. Pevio a la determinación, las muestras fueron desgasificadas calentando a 80 °C durante 3 hrs

---

8 A. Altomare, C. Cuocci, C. Giacovazzo, A. Moliterni, R. Rizzi, N. Corriero, A. Falcicchio, *J. Appl. Cryst.*, 2013, **46**, 1231.

9 F. Rouquerol, J. Rouquerol, K. Sing, P. Lewellyn, G. Maurin, *Adsorption by Powders and Porous Solids, Principles, Methodology and Applications*, Second edition, Academic Press, UK 2014.

en vacío; adicionalmente el equipo realizó una activación de las muestras por medio de vacío, antes de suministrar CO<sub>2</sub> al sistema.

**3.5.3 Isotermas de adsorción-desorción de agua:** La capacidad de adsorción de agua de las muestras se estudió mediante isotermas de adsorción en función de la humedad relativa, usando una termobalanza de TA instruments, modelo Q5000SA, equipada con cámara para control de humedad y temperatura.

Se realizó una activación de las muestras a 80 °C por 20 hrs, antes de realizar las determinaciones. Las medidas se realizaron a 30, 40 y 60 °C, usando agua destilada y diferentes gases acarreadores: nitrógeno (Praxair, grado 4.8), dióxido de carbono (grado 3.0) y oxígeno (grado 2.6). Para cada experimento se empleó un fluxómetro específico para cada gas. El flujo total de gas se fijó en 100 mL/min, mientras que el porcentaje de humedad relativa fue controlado y aumentado gradualmente por el equipo. El error asociado determinado para la termobalanza es del 0.1 % en peso, mientras que el error para la cámara de control de humedad es del 0.1 % de humedad relativa.

### 3.6 Estudio de propiedades magnéticas

**3.6.1 Determinación de la susceptibilidad magnética a temperatura ambiente (método de Gouy):**<sup>10</sup> La susceptibilidad magnética se midió a temperatura ambiente, empleando la balanza paramagnética marca Johnson Matthey del laboratorio 212 de posgrado de la Facultad de Química, UNAM. Para ello se empacaron las muestras sólidas en tubos de cuarzo y se calibró la balanza con un estándar de Hg[Co(SCN)<sub>4</sub>] ( $\chi_{20^\circ\text{C}} = 16.44 \times 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{g}$ ). La susceptibilidad por gramo de las muestras se empleó de acuerdo con la siguiente ecuación:  $X_g = (C1/ 10^9 \text{ m}) (R - R_0)$ , donde C1 = 0.9651 corresponde a la constante de calibración de la balanza.

**3.6.2 Determinación de la susceptibilidad magnética a temperatura y campo variable:** Se realizaron medidas de susceptibilidad en función de la temperatura, en un intervalo de medida

---

<sup>10</sup> G. S. Girolamy, T. B. Rauchfuss, R. J. Angelici, *Synthesis and Technique in Inorganic Chemistry; A Laboratory Manual*, 3<sup>rd</sup> edition, University Science Books, USA 1999.

de 2 a 300 K en los modos ZFC (zero field cooling) y FC (field cooling), a campo constante de 1000 Oe; así como medidas de magnetización en función del campo aplicado, variando el campo desde -5 a 5 T, a temperatura constante de 2 K. Las medidas se realizaron en un magnetómetro MPMS (Magnetic Properties Measurement System) de Quantum Design, modelo 5S, equipado con un SQUID (Superconducting Quantum Interference Device), con resolución  $1 \times 10^{-9}$  emu y 0.01 K, e intervalo de operación de 1.9 a 400 K.

## Capítulo 4

### Resultados y discusión

#### Sección 4.1 Precursor 1,4,8,11-tetraazaciclotetradecano: *ciclám*

El análisis elemental del compuesto recristalizado de clorobenceno, así como el punto de fusión de 182-185 °C, confirman la pureza del *ciclám* obtenido. Vale la pena mencionar que se propuso una modificación al método de síntesis reportado,<sup>1</sup> la cual consistió en purificar el 1,5,8,12-tetraazadodecano mediante destilación fraccionada a presión reducida, antes de usarlo en los pasos posteriores, lo que mejoró la pureza del *ciclám* obtenido.

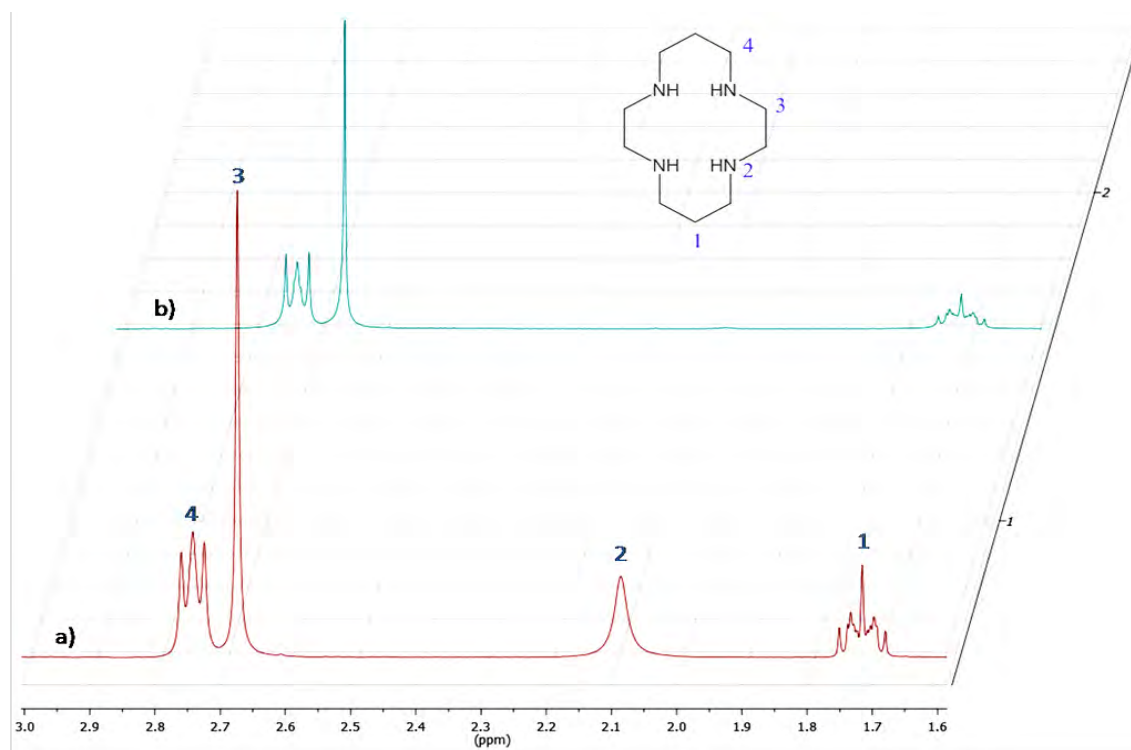
El producto recristalizado se caracterizó por RMN-<sup>1</sup>H. El espectro correspondiente se muestra en la figura 4.1.1. Todas las señales asignadas corresponden al macrociclo *ciclám*. (CDCl<sub>3</sub>-TMS, en ppm; s: señal simple, d: señal doble, t: señal triple, q: señal quintuple): 1.72 (4H, q), 2.08 (4H, s), 2.67 (8H, s), 2.73 (8H, t). No se observan señales de impurezas. La señal en 2.08 ppm corresponde al protón ácido del macrociclo, lo cual se confirmó adicionando agua deuterada a la muestra para realizar el intercambio isotópico correspondiente.

El espectro de infrarrojo medio del macrociclo *ciclám* (figura 4.1.2) presentó dos bandas intensas en 3262 y 3183 cm<sup>-1</sup> correspondientes a la vibración del enlace N-H, así como dos bandas en 1517 y 791 cm<sup>-1</sup> características de la vibración del grupo N-H en aminas secundarias. Tres bandas en 2923, 2862 y 1474 cm<sup>-1</sup> correspondientes a las vibraciones asimétrica, simétrica y de torsión de los grupos metilenos, y tres bandas de mediana intensidad en 1206, 1120 y 1067 cm<sup>-1</sup>, correspondientes a la vibración del enlace C-N presente en el macrociclo.

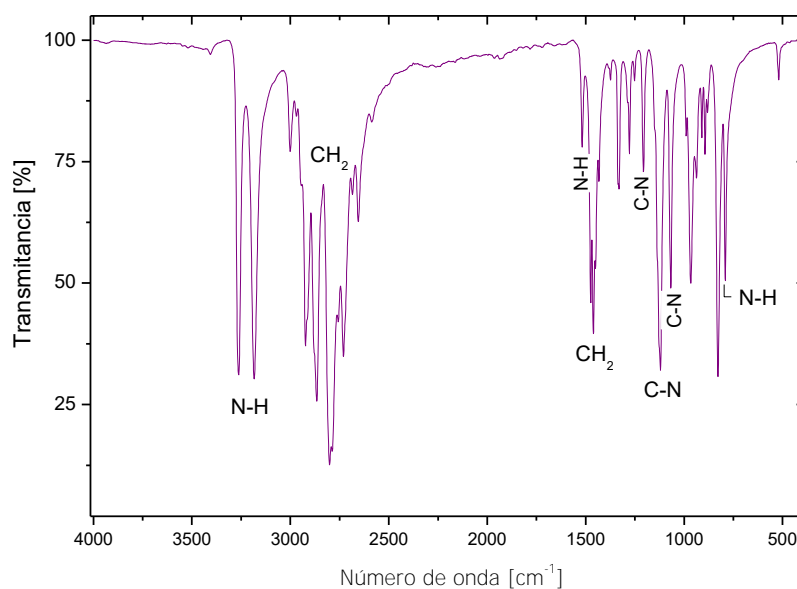
---

1 E. Barefield, F. Wagner, *Inorganic Syntheses*, Volume XVI, Edited by Fred Basolo, McGraw-Hill, 1976.





**Figura 4.1.1:** a) Espectro de RMN- $H^1$  del macrociclo *ciclám* sintetizado, disuelto en cloroformo deuterado. Se muestra la asignación de las señales. b) Intercambio isotópico: se adiciona  $D_2O$  para identificar protones unidos a heteroátomos.

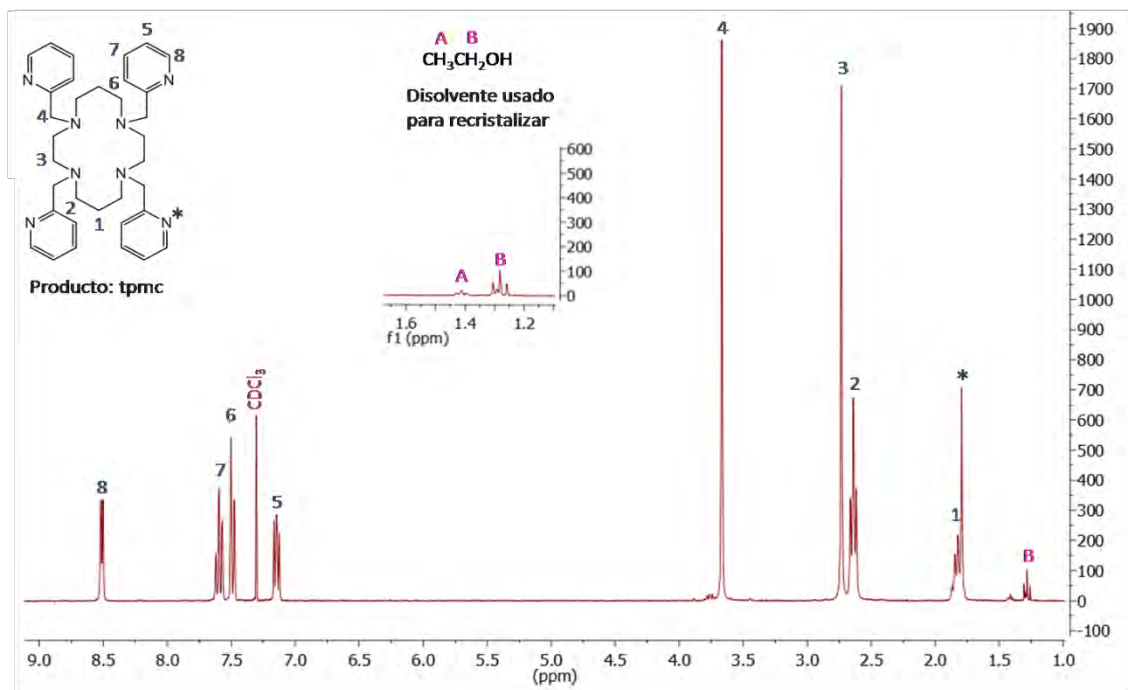


**Figura 4.1.2:** Espectro de infrarrojo medio del *ciclám* y b) *tpmc*. Se muestra la asignación de las principales bandas.

## Capítulo 4 Resultados y discusión

### Sección 4.2 Ligante 1,4,8,11-tetrakis(2-metilpiridil)-1,4,8,11-tetraaza ciclotetradecano: *tpmc*

Los resultados del análisis elemental, coincidentes con la fórmula  $C_{34}H_{44}N_8$ , así como el punto de fusión de 168-169 °C para el *tpmc* sintetizado, confirman su obtención con elevada pureza. El espectro de RMN- $^1H$ , mostrado en la figura 4.2.1 corresponde a las siguientes señales asignadas: ( $CDCl_3$ -TMS, en ppm; s: señal simple, d: señal doble, t: señal triple, q: señal quintuple): 1.75 (4H, q), 2.6 (8H, t), 2.75 (8H, s), 3.6 (8H, t), 7.15 (4H, t), 7.45 (4H, d), 7.6 (4H, t) y 8.45 (4H, d); las cuales coinciden con los valores reportados en la literatura.<sup>1</sup> La señal observada en 1.8 ppm se atribuye a un protón unido al nitrógeno de la piridina, la cual es susceptible de efectuar equilibrios ácido-base con el disolvente. Lo anterior se confirmó adicionando agua deuterada a la muestra para realizar el intercambio isotópico correspondiente. La comparación entre los espectros se muestra en el apéndice 3, figura A.3.1.



**Figura 4.2.1:** a) Espectro de RMN- $H^1$  del ligante *tpmc* sintetizado, disuelto en cloroformo deuterado. Se muestra la asignación de las señales.

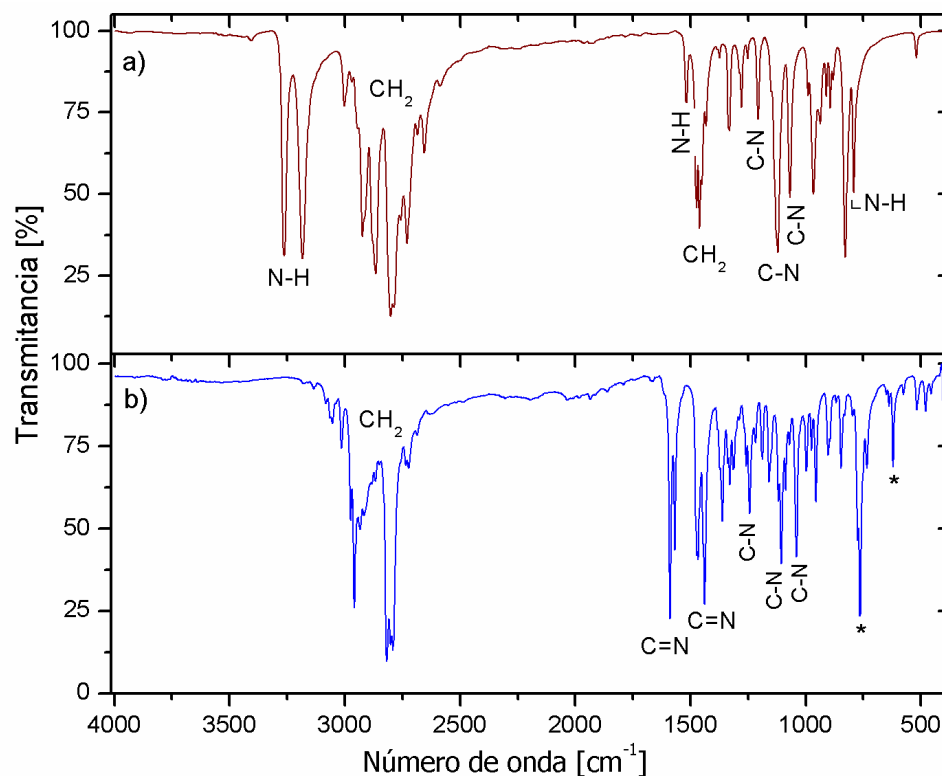
1 N. Alcock, P. Karapulli, P. Balakrishnan, P. Moore, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1986, 1743.

El espectro de infrarrojo del ligante (figura 4.2.2(b)) presentó dos bandas intensas en 1589 y 1567  $\text{cm}^{-1}$  correspondientes a la vibración del enlace C=N del grupo piridina, y una tercera banda intensa en 1438  $\text{cm}^{-1}$  característica de la vibración C=N de piridinas monosustituidas en la posición 2. Las bandas en 775  $\text{cm}^{-1}$  de mediana intensidad y en 764  $\text{cm}^{-1}$  de intensidad elevada, así como sobretonos entre 2500 y 1800  $\text{cm}^{-1}$ , también son características de piridinas monosustituidas en la posición 2 con hidrógenos en posiciones adyacentes. Las bandas correspondientes a los grupos metilenos,  $[\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)]$  y  $[\nu_{\text{s}}(\text{CH}_2)]$  en 2919 y 2851  $\text{cm}^{-1}$  respectivamente, se observan dobleteadas, lo cual es característico de compuestos cíclicos. Todas las señales son coincidentes con lo esperado para el tetraazamacrociclo *tpmc*.

Comparando con el espectro del precursor *ciclám* (figura 4.2.2(a)) se observa la desaparición de las bandas características del enlace N-H, así como la aparición de las bandas correspondientes al grupo C=N. La comparación de ambos espectros se muestra en la figura 4.2.2, mientras que la tabla 1 muestra la asignación de los principales grupos funcionales.<sup>2</sup>

---

2 G. Socrates, *Infrared Characteristic Group Frequencies, Tablas and Charts*, John Wiley and Sons, Second Edition, UK 1994.



**Figura 4.2.2:** Comparación entre los espectros de infrarrojo medio del a) *ciclam* y b) *tpmc*. Se muestra la asignación de bandas. Las señales marcadas como \* corresponden a bandas características de piridinas 2-monosustituídas.

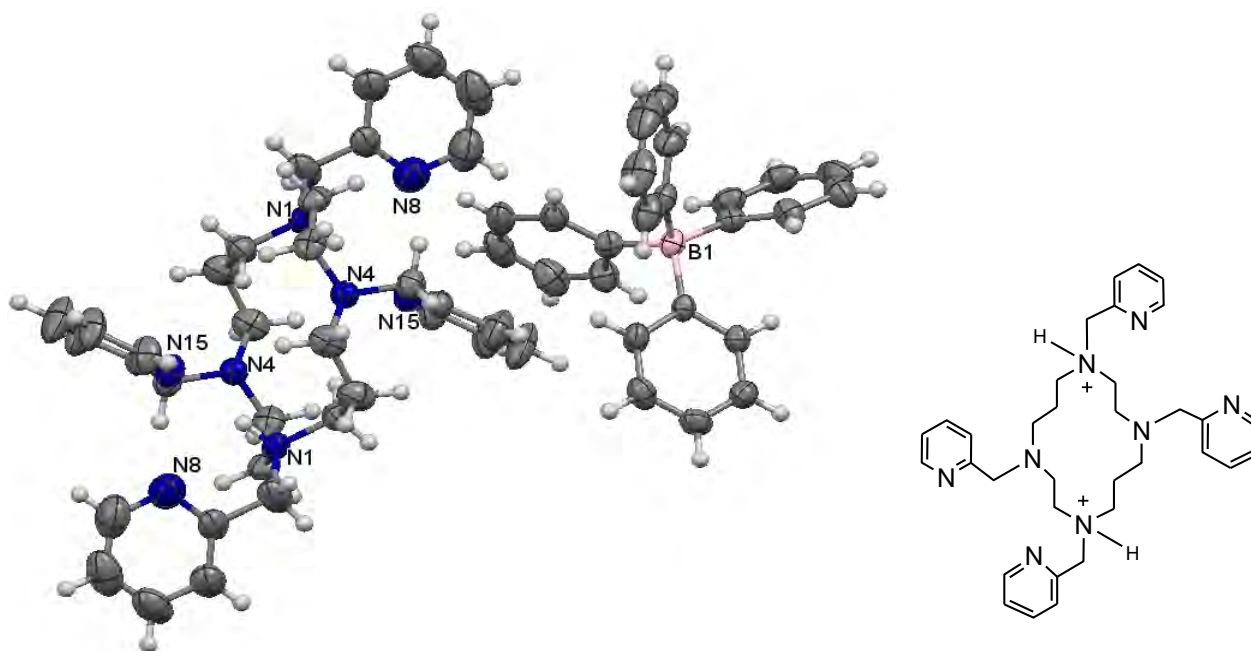
**Tabla 1:** Comparación entre bandas seleccionadas de FTIR de los macrociclos *ciclam* y *tpmc*

| <i>Ciclam</i>              |                            |  | <i>Tpmc</i>                |                            |  |
|----------------------------|----------------------------|--|----------------------------|----------------------------|--|
| N-H<br>[cm <sup>-1</sup> ] | C-N<br>[cm <sup>-1</sup> ] | CH <sub>2</sub><br>[cm <sup>-1</sup> ] | C=N<br>[cm <sup>-1</sup> ] | C-N<br>[cm <sup>-1</sup> ] | CH <sub>2</sub><br>[cm <sup>-1</sup> ] |
| 3262                       | 1206                       | 2923                                   | 1589                       | 1242                       | 2919                                   |
| 3183                       | 1120                       | 2862                                   | 1567                       | 1106                       | 2851                                   |
| 1517                       | 1067                       | 1474                                   | 1438                       | 1040                       | 1467                                   |
| 791                        |                            |  |                            |                            |  |

#### 4.2.1 Cristalografía de rayos-X de monocristal de las formas di y tetraprotonadas del *tpmc*

La estructura molecular del macrociclo 1,4,8,11-tetrakis(2-metilpiridil)-1,4,8,11-tetraazaciclo tetradecano: *tpmc* fue determinada previamente por nuestro grupo de investigación.<sup>3</sup> Durante el desarrollo del presente trabajo se obtuvieron cristales adecuados para resolver dos nuevas estructuras por difracción de rayos X de monocristal, del ligante en sus formas diprotonada  $[\text{H}_2\text{tpmc}]^{2+}$  y tetraprotonada  $[\text{H}_4\text{tpmc}]^{4+}$ . La tabla 2 resume los parámetros cristalográficos de ambas estructuras y los compara con los parámetros del *tpmc* previamente reportado.

La estructura molecular de la forma diprotonada del ligante *tpmc*,  $[\text{H}_2\text{tpmc}]^{2+}$ , se muestra en la figura 4.2.3. El catión  $[\text{H}_2\text{tpmc}]^{2+}$  se acompaña de dos moléculas de tetrafenilborato como contraiones, los cuales estabilizan la electroneutralidad del compuesto. La celda unidad correspondiente se muestra en el apéndice 2, en la figura A.2.1.



**Figura 4.2.3:** Estructura molecular del  $[\text{H}_2\text{tpmc}]((\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{B})_2$ . Se omite una molécula de tetrafenilborato para apreciar la estructura del catión  $[\text{H}_2\text{tpmc}]^{2+}$  con claridad. Colores según el elemento (gris: carbono, blanco: hidrógeno, azul: nitrógeno, rosa: boro). Elipsoides mostrados en un 50 % de probabilidad, mientras que los hidrógenos en un 20 %. A la derecha se muestra una representación plana de *tpmc* diprotonado.

3 J. Narayanan, M. Sosa-Torres, R. Toscano, *J. Chem. Crystall.*, 2001, **31**, 129

**Tabla 2:** Parámetros cristalográficos del ligante *tpmc*, en sus formas aprótica, di y tetra protonada.

| Compuesto                                     | <i>Tpmc</i> <sup>3</sup>   | [H <sub>2</sub> <i>tpmc</i> ][(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> B] <sub>2</sub> | [H <sub>4</sub> <i>tpmc</i> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>    |
|---|--|---|---|
| Fórmula empírica                              | C <sub>34</sub> H <sub>44</sub> N <sub>8</sub>                             | C <sub>82</sub> H <sub>86</sub> N <sub>8</sub> B <sub>2</sub>                               | C <sub>34</sub> H <sub>48</sub> N <sub>12</sub> O <sub>12</sub> |
| Peso fórmula                                  | 564.77   | 1205.21   | 816.84  |
| Temperatura [K]                               | 293(2)   | 298(2)  | 130(2)  |
| Longitud de onda [Å]                          | 1.54178 (Cu Kα)  | 0.71073 (Mo Kα)   | 0.71073 (Mo Kα)   |
| Sistema Cristalino                            | Triclínico   | Monoclínico   | Triclínico  |
| Grupo espacial                                | <i>P</i> -1  | <i>P</i> 2 <sub>1</sub> /n  | <i>P</i> -1   |
| Parámetros de red                             | a = 6.1927(3)  | a = 15.719(3)   | a = 8.7229(5)   |
| a,b,c[Å]                                      | b = 11.3771(3)   | b = 12.770(3)   | b = 9.6133(11)  |
| α, β, γ [°]                                   | c = 11.8229(3)   | c = 17.226(4)   | c = 13.1176(18)   |
|   | α = 84.368(2)  | α = 90  | α = 99.336(11)  |
|   | β = 98.77(1)   | β = 101.747(5)  | β = 95.492(9)   |
|   | γ = 78.533(2)  | γ = 90  | γ = 115.155(8)  |
| Volumen [Å <sup>3</sup> ]                     | 810.84(5)  | 3385.3(13)  | 965.64(19)  |
| Z   | 1  | 2   | 1   |
| Densidad (calculada) [Mg/m <sup>3</sup> ]     | 1.144  | 1.182   | 1.405   |
| Coefficiente de absorción [mm <sup>-1</sup> ] | 0.551  | 0.069   | 0.108   |
| F(000)  | ----   | 1288  | 432   |
| Tamaño de cristal / color / forma             | 0.48 x 0.24 x 0.20 mm / blanco/ prismático                                 | 0.437 x 0.302 x 0.066 mm/ incoloro / plano  | -----   |
| Intervalo θ para datos colectados [°]         | 1.50 a 56.75   | 1.96 a 25.34  | 3.545 a 29.488  |
| Intervalo de indexación                       | ----   | -16 ≤ h ≤ 18,<br>-12 ≤ k ≤ 15,<br>-20 ≤ l ≤ 20  | -12 ≤ h ≤ 11,<br>-11 ≤ k ≤ 13,<br>-16 ≤ l ≤ 13                  |
| Reflexiones colectadas                        | 2414   | 19284   | 7258  |
| Reflexiones independientes                    | 2171[R(int) = 0.0172]  | 6193 [R(int) = 0.0668]  | 4459 [R(int) = 0.0198]  |
| Completado a theta                            | ----   | (θ = 25.34 °) 99.9 %  | (θ = 25.242 °) 99.7 %   |
| Método de refinamiento                        | Matriz de cuadrados mínimos (Full matrix least squares on F <sup>2</sup> ) |   |   |
| Datos / restricciones / parametros            | 2171/0/191   | 6193 / 0 / 419  | 4459 / 2 / 268  |
| S (Ajuste sobre F <sup>2</sup> )              | 1.023  | 1.005   | 1.026   |
| Indice R final [I>2σ(I)]                      | R1 = 0.0429,<br>wR2 = 0.1144   | R1 = 0.0556,<br>wR2 = 0.1159  | R1 = 0.0443,<br>wR2 = 0.1055                                    |
| Indice R (global)                             | R1 = 0.0532,<br>wR2 = 0.1244   | R1 = 0.1394,<br>wR2 = 0.1584  | R1 = 0.0559,<br>wR2 = 0.1138                                    |
| Coefficiente de extinción                     | 0.0207(17)   | 0.0029(6)   | ----  |
| Pico máximo y mínimo [e.Å <sup>-3</sup> ]     | 0.192 y -0.121   | 0.160 y -0.167  | 0.535 y -268  |

El catión  $[\text{H}_2\text{tpmc}]^{2+}$  estabiliza una interacción intramolecular por puente de hidrógeno, de tipo S(8), donde el átomo donador es el nitrógeno protonado del macrociclo (N1) y átomo aceptor es el nitrógeno de una piridina adyacente (N15).<sup>4</sup> La figura 4.2.4 esquematiza dichas interacciones dentro de la molécula, mientras que la tabla 3 presenta los valores de distancias y ángulos correspondientes.



**Figura 4.2.4:** Interacciones por puente de hidrógeno en el macrociclo  $[\text{H}_2\text{tpmc}]^{2+}$ .

**Tabla 3:** Interacciones por puente de hidrógeno presentes en la estructura del  $[\text{H}_2\text{tpmc}][(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{B}]_2$ .

| Donador-H...Aceptor | d(D - H)<br>[Å] | d(H...A)<br>[Å] | d(D...A)<br>[Å] | <(D - H...A)<br>[°] |
|---------------------|-----------------|-----------------|-----------------|---------------------|
| N(1)-H(1)...N(15)   | 0.91(2)         | 2.01(3)         | 2.919(3)        | 173(2)              |

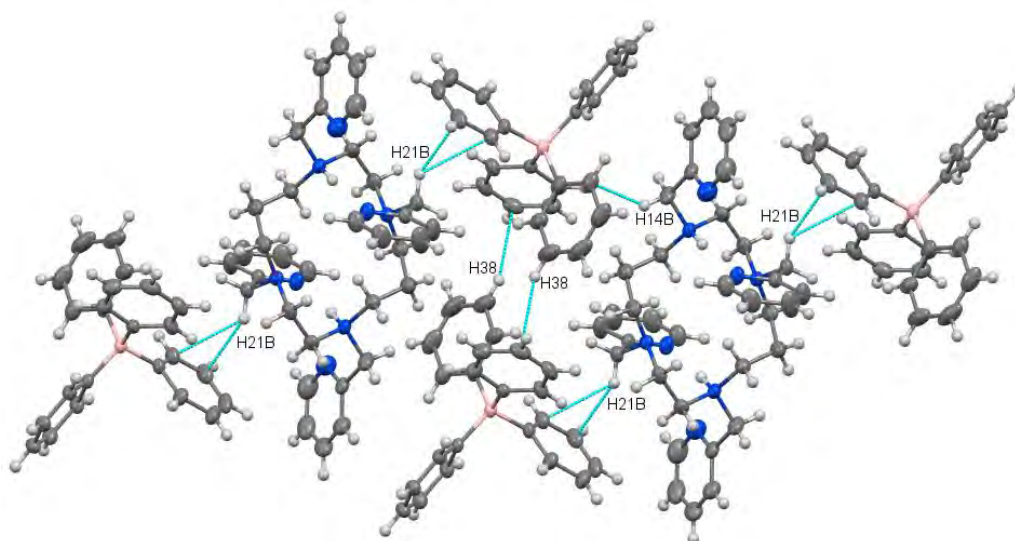
Operaciones de simetría utilizadas para generar átomos equivalentes:

$$-x+1, -y+1, -z+2$$

Además de la interacción por puente de hidrógeno, la red del compuesto  $[\text{H}_2\text{tpmc}][(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{B}]_2$  se estabiliza por medio de interacciones C-H- $\pi$ , entre los hidrógenos del macrociclo y la nube  $\pi$  de los grupos fenilo del contraion, como se muestra en la figura 4.2.5. La figura A.2.3 muestra la

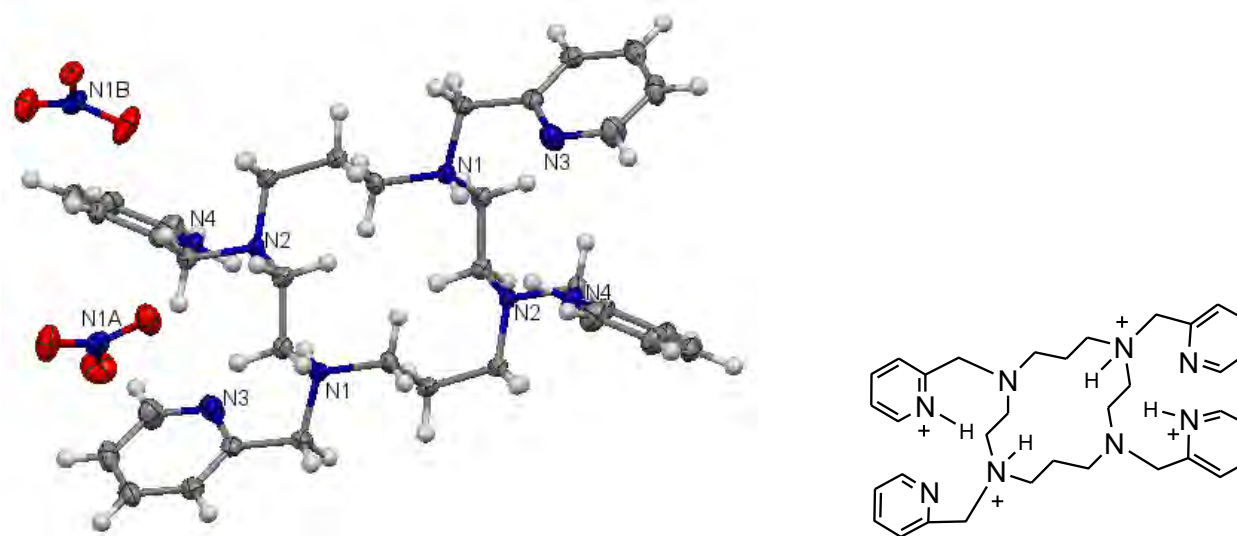
<sup>4</sup> M. C. Etter, Acc. Chem. Res., 1990, 23, 120.

red cristalina del compuesto  $[\text{H}_2\text{tpmc}][(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{B}]_2$ , enfatizando ambas interacciones,  $\sigma$ - $\pi$  y puentes de hidrógeno, a través de los ejes cristalográficos.



**Figura 4.2.5:** Interacciones intermoleculares tipo  $\sigma$ - $\pi$  el compuesto  $[\text{H}_2\text{tpmc}][(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{B}]_2$ .

La forma tetraprotonada del ligante *tpmc*,  $[\text{H}_4\text{tpmc}]^{4+}$ , que estabiliza una estructura triclinica, se acompaña de cuatro nitratos como contraiones. La estructura molecular se muestra en la figura 4.2.6, mientras que la celda unidad se muestra en la figura A.2.4.

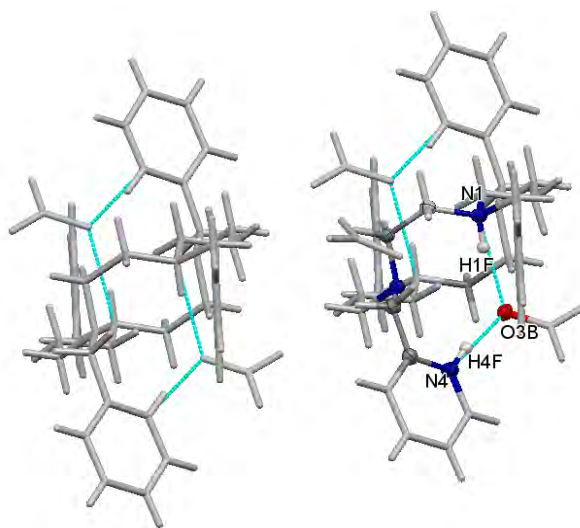


**Figura 4.2.6:** Estructura molecular del  $[\text{H}_4\text{tpmc}](\text{NO}_3)_4$ . Se omiten dos moléculas de nitratos para apreciar la estructura con claridad. Asignación de colores según el elemento (gris: carbono, blanco: hidrógeno, azul: nitrógeno, rojo: oxígeno). Los elipsoides de los átomos se



muestran en un 50 % de probabilidad, a excepción de los hidrógenos que se muestran en un 20 %. A la derecha se muestra una representación plana de *tpmc* tetraprotonado.

Las principales interacciones en la estructura del  $[\text{H}_4\text{tpmc}](\text{NO}_3)_4$  son puentes de hidrógeno que dan lugar a anillos de diez miembros del tipo  $\text{R}_2^1(10)$ , en los que los dos átomos donadores son los nitrógenos protonados del macrociclo (N1 y N4) y el aceptor es uno de los oxígenos de un ion nitrato (O3B).<sup>5</sup> Dicha interacción se muestra en la figura 4.2.7, mientras que los valores de distancias y ángulos correspondientes se muestran en la tabla 4.



**Figura 4.2.7:** Interacciones por puente de hidrógeno en el compuesto  $[\text{H}_4\text{-tpmc}](\text{NO}_3)_4$

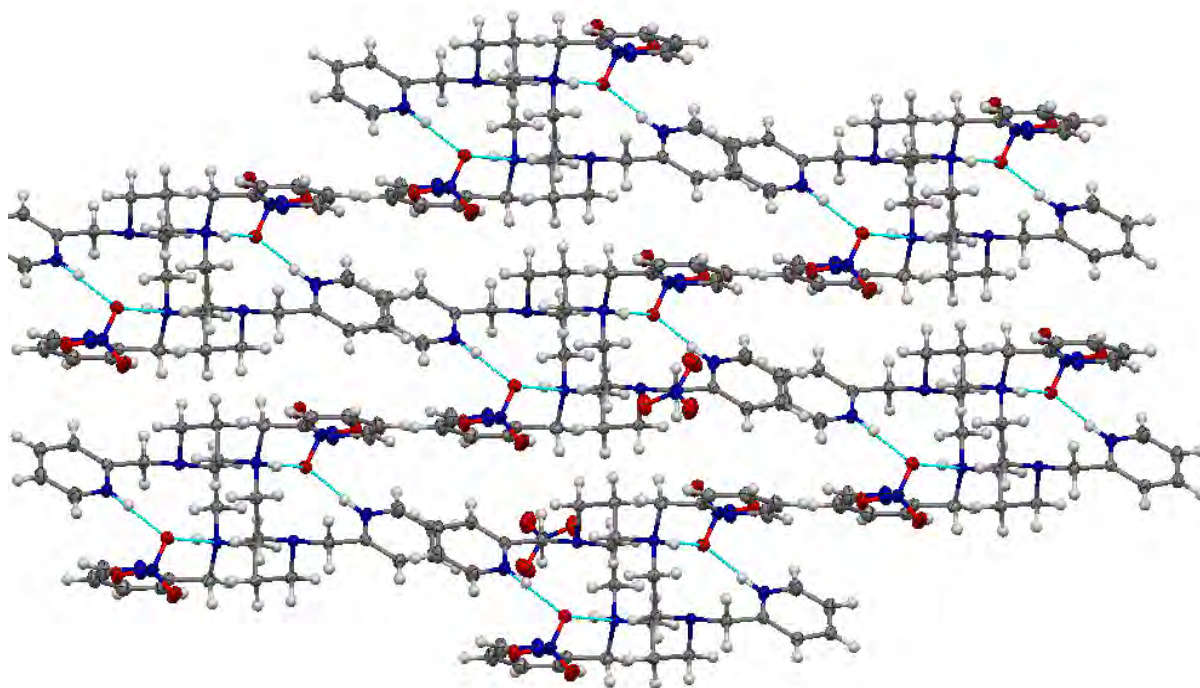
**Tabla 4:** Principales interacciones por puente de hidrógeno en la estructura del  $[\text{H}_4\text{tpmc}](\text{NO}_3)_4$ .

| Donador-H...Aceptor | d(D – H)<br>[Å] | d(H...A)<br>[Å] | d(D...A)<br>[Å] | <(D - H...A)<br>[°] |
|---------------------|-----------------|-----------------|-----------------|---------------------|
| N(1)-H(1F)...O(3B)  | 0.915(14)       | 2.165(15)       | 3.0320(16)      | 158.0(16)           |
| N(4)-H(4F)...O(3B)  | 0.912(14)       | 1.840(14)       | 2.7434(16)      | 170.6(17)           |
| N(4)-H(4F)...N(1B)  | 0.912(14)       | 2.577(16)       | 3.3571(17)      | 143.9(15)           |

Operaciones de simetría utilizadas para generar átomos equivalentes:  $x-1, y, z$

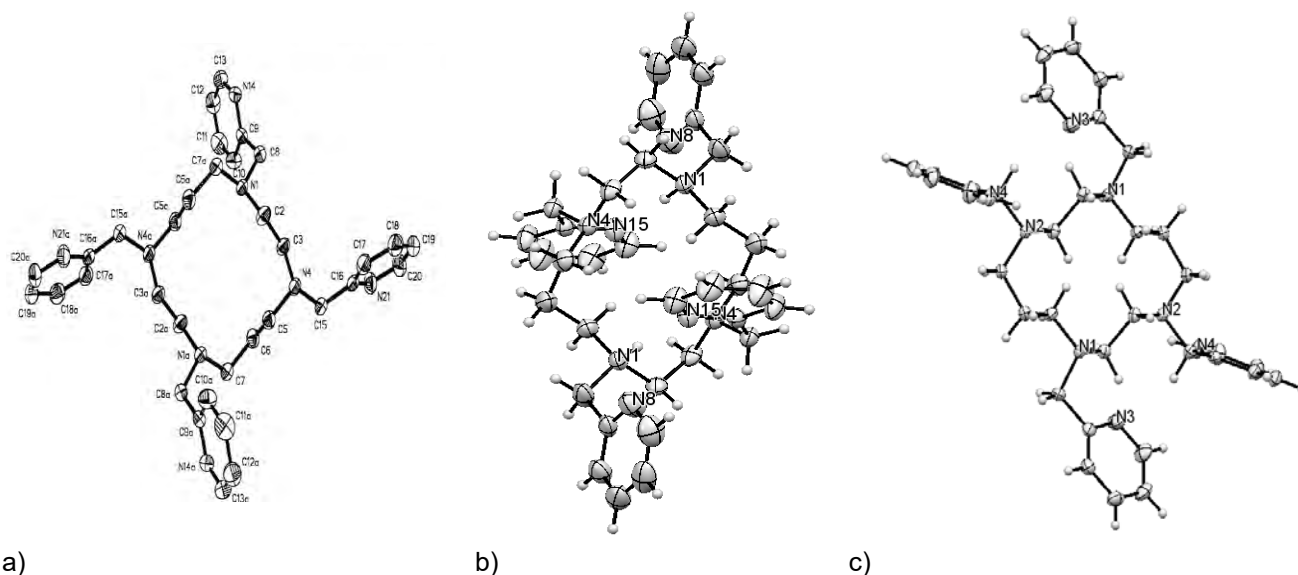
Las interacciones intermoleculares por puente de hidrógeno presentes en la estructura cristalina del  $[\text{H}_4\text{tpmc}](\text{NO}_3)_4$  estabilizan una red supramolecular bidimensional a lo largo del plano a-c,

como se muestra en la figura 4.2.8. Se presentan también otras interacciones tipo van der Waals que contribuyen a estabilizar la estructura cristalina (ver figura A2).



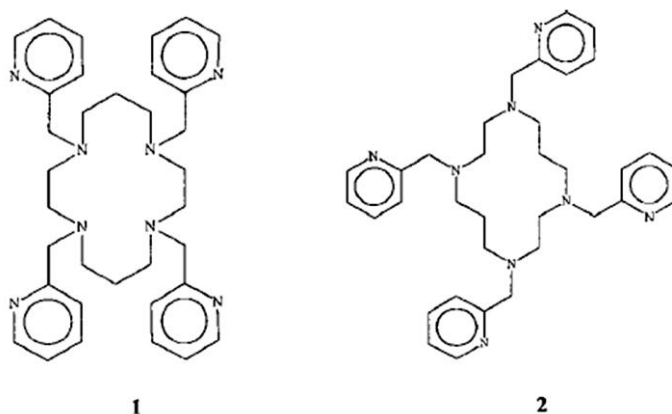
**Figura 4.2.8:** Estructura cristalina del  $[\text{H}_4\text{tpmc}](\text{NO}_3)_4$  vista a través del eje b, en rojo y en verde se indica las interacciones por puente de hidrógeno.

Comparando las estructuras de las formas diprotonada y tetraprotonada del *tpmc* con la previamente reportada para el tetraazamacrociclo,<sup>3</sup> comparación mostrada en la figura 4.2.9, se puede ver que aunque las tres presentan estructuras cristalinas diferentes, su estructura molecular presenta muchas coincidencias, ya que en todos los casos las moléculas recaen en un centro de simetría, con el macrociclo en una conformación casi plana, donde los grupos 2-metilenpiridina ocupan posiciones ecuatoriales alrededor de éste, con los átomos de nitrógeno apuntando hacia afuera de la cavidad. Características que les confieren al *tpmc* y a sus formas di y tetraprotonadas una geometría exodentada, donde los heteroátomos se encuentran en el perímetro del macrociclo.



**Figura 4.2.9:** Estructura ORTEP de los macrociclos: a) *tpmc*,<sup>3</sup> (elipsoides mostrados en un 30 % de probabilidad); b)  $[\text{H}_2\text{tpmc}]^{2+}$ , y c)  $[\text{H}_4\text{tpmc}]^{4+}$  (elipsoides mostrados en un 50 % de probabilidad, para mayor claridad de presentan solo los cationes correspondientes al tetraazamacrociclo).

En la figura 4.2.10 se presentan ambas geometrías, la endodentada, común para los azamacrociclos, entre ellos el *ciclam*, y la exodentada que presenta el *tpmc* en todas sus formas. De acuerdo con lo reportado previamente por nuestro grupo de investigación, es esta característica la que justifica la tendencia del ligante *tpmc* a coordinar de forma exocíclica.<sup>3, 5</sup>



**Figura 4.2.10:** Geometrías posibles para el macrociclo *tpmc*: 1) endodentada, 2) exodentada<sup>3, 4</sup>

5 J. Narayanan, Tesis de doctorado, *Estudio estructural, magnético, cinético y electroquímico de los compuestos de metales de transición con un macrociclo tipo tetra-aza*, UNAM, México, 2008.

## Capítulo 4 Resultados y discusión

### Sección 4.3 Compuestos binucleares de níquel (II) con *tpmc* y nitrato

La reacción entre el nitrato de níquel y el macrociclo *tpmc* da lugar al compuesto azul:  $[\text{Ni}_2(\text{tpmc})(\mu\text{-NO}_3)](\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_2[\text{LiNO}_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ , **1**, producto recuperado en presencia de nitrógeno y almacenado en atmósfera inerte. Cuando **1** es expuesto a condiciones ambientales, se obtiene el compuesto lila:  $[\text{Ni}_2(\text{tpmc})(\mu\text{-NO}_3)]_2[\text{Ni}_2(\text{tpmc})(\mu\text{-NO}_3)\text{Li}(\text{NO}_3)_2\text{OH}]_2[\text{LiOH}(\text{H}_2\text{O})_3]_2(\text{NO}_3)_8(\text{H}_2\text{O})_{13}\cdot 32\text{H}_2\text{O}$ , **2**, el cual también se obtiene si el producto de reacción se recupera directamente en las condiciones atmosféricas. La figura 4.3.1 esquematiza la reacción de obtención de síntesis y el proceso de recuperación de ambos compuestos.

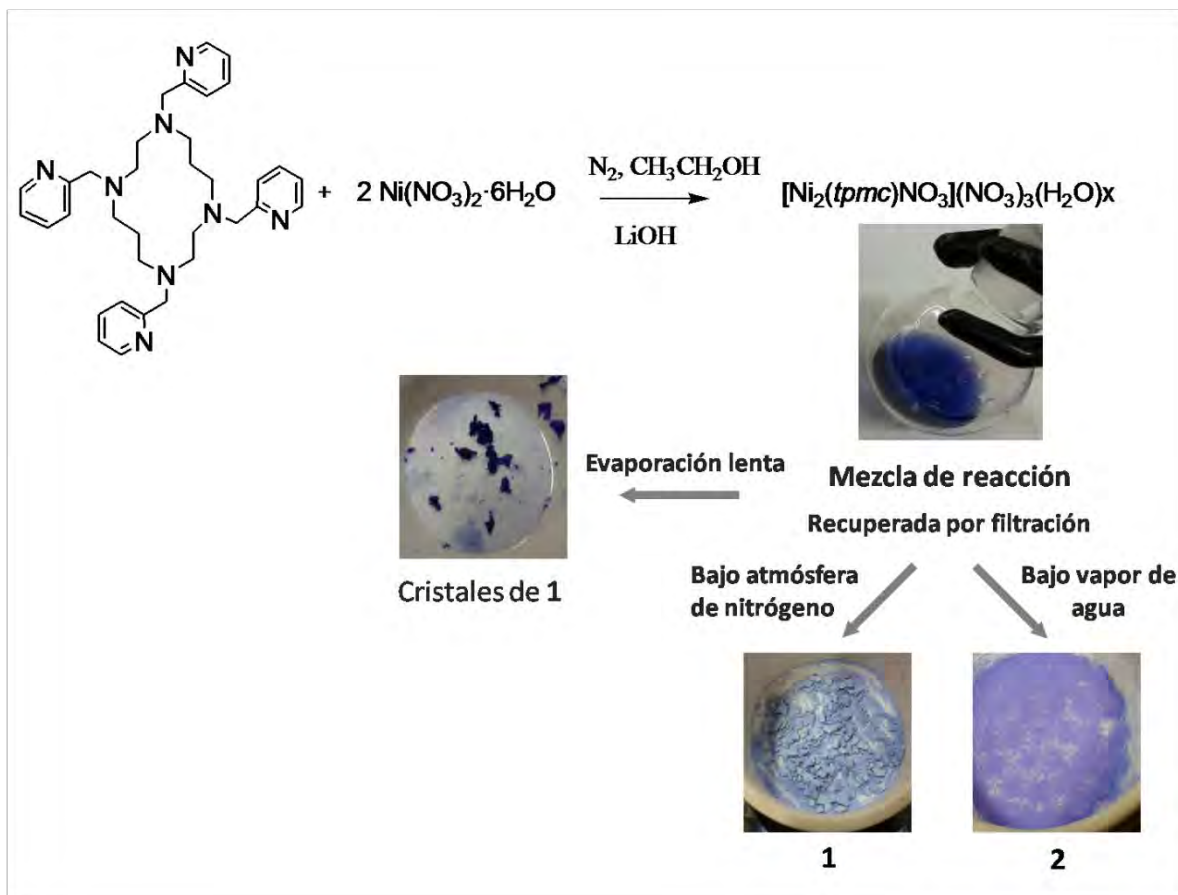
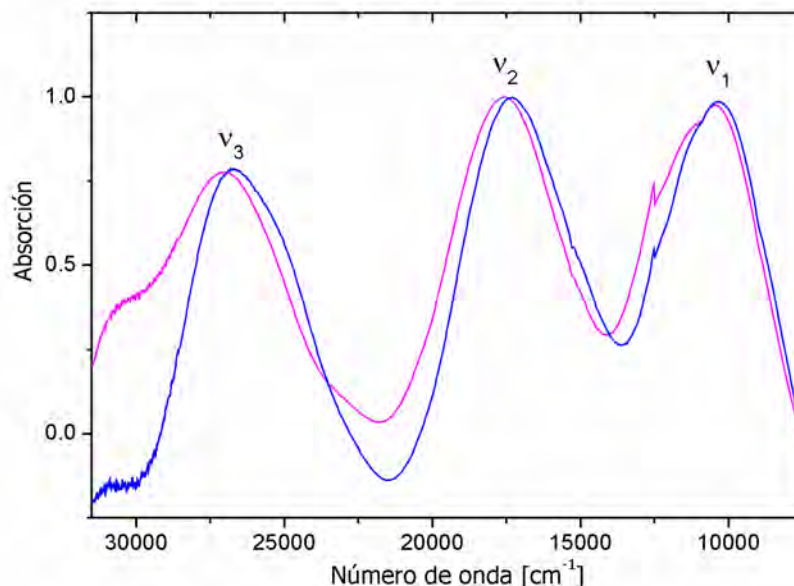


Figura 4.3.1: Representación esquemática de la recuperación de los productos **1** y **2**.

Después de recuperar el producto bajo diferentes atmósferas se concluyó que los compuestos **1** y **2** participan en un proceso reversible de adsorción de agua. El compuesto **1** se puede recuperar calentando **2** a 80 °C durante 2 hrs en una estufa a vacío. La interconversión entre ambos compuestos se puede llevar a cabo incluso después de reproducir el proceso un gran número de veces.

Los espectros electrónicos realizados en estado sólido para los compuestos **1** y **2**, son consistentes con las transiciones observadas para un ion de níquel (II) ( $d^8$ ) en un entorno octaédrico. <sup>1</sup> Resultado que difiere de lo comúnmente observado para el macrociclo *tpmc*, el cual estabiliza preferentemente compuestos binucleares pentacoordinados. <sup>2</sup> La figura 4.3.2 compara los espectros electrónicos de ambos compuestos de Ni(II)-*tpmc* con nitratos.



**Figura 4.3.2:** Comparación de los espectros electrónicos de los compuestos de Ni(II)-*tpmc*-nitrato: **1** (línea azul) y **2** (línea morada).

1 A. P. Lever, *Inorganic Electronic Spectroscopy*, Second Edition, Elsevier, Netherlands 1984.

2 a) J. Narayanan, A. Solano-Peralta, V. Ugalde-Saldivar, R. Escudero, H. Hopfl, M. Sosa-Torres, *Inorg. Chim. Acta*, 2008, **361**, 2747; b) G. Vuckovic, M. Antonijevic-Nikolic, T. Lis, J. Mrozinski, M. Korabik, D. Radanovic, *J. of Molecular Structure*, 2008, **872**, 135; c) G. Vuckovic, E. Asato, N. Matsumoto, *Inorganica Chimica Acta*, 1990, **171**, 45; d) Alcock, P. Karapulli, P. Balakrishnan, P. Moore, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1986, 1743.

El espectro del compuesto **1** presenta el primer máximo de absorción en 968 nm ( $10,330\text{ cm}^{-1}$ ), correspondiente a la transición  ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{2g}$  (F) ( $\nu^1$ ), mientras que las otras dos bandas, a 575 nm ( $17,402\text{ cm}^{-1}$ ) y 375 nm ( $26,667\text{ cm}^{-1}$ ), corresponden a las transiciones  ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}$  (F) ( $\nu^2$ ) y  ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}$  (P) ( $\nu^3$ ), respectivamente. El espectro del compuesto **2** presenta también las tres transiciones correspondientes a un níquel (II) en un entorno octaédrico, la primera en 952 nm ( $10,507\text{ cm}^{-1}$ ) con un hombro en 890 nm ( $11,231\text{ cm}^{-1}$ ), la segunda en 569 nm ( $17,575\text{ cm}^{-1}$ ) y la tercera en 368 nm ( $27,152\text{ cm}^{-1}$ ). De manera que los máximos de adsorción en el compuesto **2** se encuentran ligeramente desplazados a mayor energía respecto a los del compuesto **1**, siendo esto consistente con el cambio de color observado.

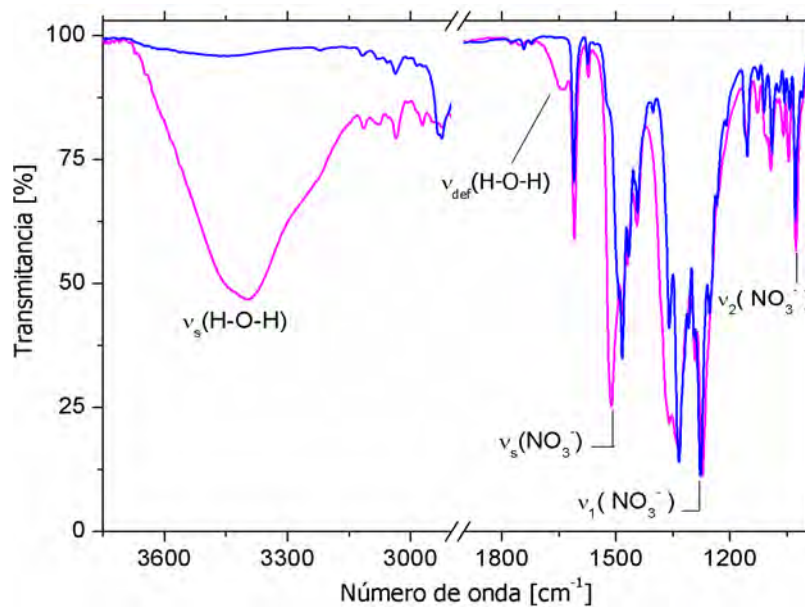
Los espectros de infrarrojo medio de los compuestos **1** y **2**, mostrados en la figura 4.3.3, presentan bandas de mediana intensidad en  $2924\text{ cm}^{-1}$  y  $2891\text{ cm}^{-1}$  correspondientes a la vibración de los grupos metilenos, una banda intensa en  $1610\text{ cm}^{-1}$  y otra de mediana intensidad en  $1574\text{ cm}^{-1}$  para  $\nu(\text{C}=\text{N})$ , y una banda intensa a  $760\text{ cm}^{-1}$  característica de piridinas monosustituídas.<sup>3</sup> Todas asignadas a grupos funcionales presentes en el ligante macrocíclico, las cuales se encuentran desplazadas respecto a las correspondientes para el ligante sin coordinar, siendo esto consistente con lo observado para los complejos con *tpmc* previamente reportados.<sup>2a, 2c</sup>

Se observan bandas muy intensas correspondientes a nitratos coordinados, para el compuesto **1**, en  $1483\text{ cm}^{-1}$  [ $\nu_s(\text{NO}_3)$ ],  $1277\text{ cm}^{-1}$  [ $\nu_1(\text{NO}_3)$ ] y  $1027\text{ cm}^{-1}$  [ $\nu_2(\text{NO}_3)$ ]; mientras que para el compuesto **2**, en  $1511\text{ cm}^{-1}$  [ $\nu_s(\text{NO}_3)$ ],  $1272\text{ cm}^{-1}$  [ $\nu_1(\text{NO}_3)$ ] y  $1025\text{ cm}^{-1}$  [ $\nu_2(\text{NO}_3)$ ]. La diferencia de energía entre las bandas,  $\Delta(\nu_s-\nu_1)$ , de  $206\text{ cm}^{-1}$  para el complejo **1**, y de  $239\text{ cm}^{-1}$  para el complejo **2**, revela que el nitrato actúa como ligante quelante.<sup>4</sup> Otra banda de gran intensidad ubicada en  $1335\text{ cm}^{-1}$  indica la presencia de nitratos iónicos.<sup>3, 4</sup>

---

3 G. Socrates, *Infrared Characteristic Group Frequencies, Tablas and Charts*, John Wiley and Sons, Second Edition, UK 1994.

4 K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, John Wiley and Sons, UK 1986

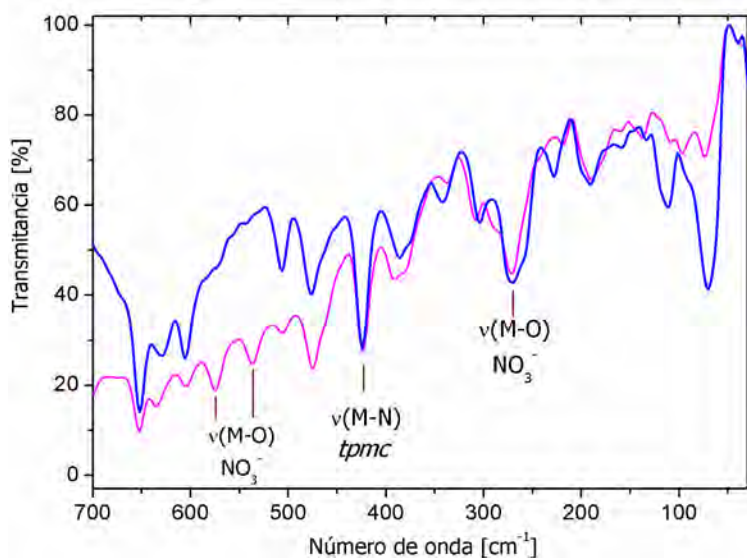


**Figura 4.3.3:** Comparación de los espectros, en la región del infrarrojo medio, de los compuestos: **1** (línea azul) y **2** (línea morada)

Finalmente, la mayor diferencia entre los espectros de los compuestos **1** y **2**, se establece por medio de bandas asignadas a aguas de red. El espectro del compuesto **2** muestra una banda ancha de gran intensidad, con un máximo en  $3400\text{ cm}^{-1}$ , correspondiente a la vibración de estiramiento de los enlaces H-O-H, así como una banda ancha y débil, en  $1640\text{ cm}^{-1}$ , característica a la vibración de flexión del mismo grupo.<sup>3</sup> Bandas que están ausentes en el espectro del compuesto **1**.

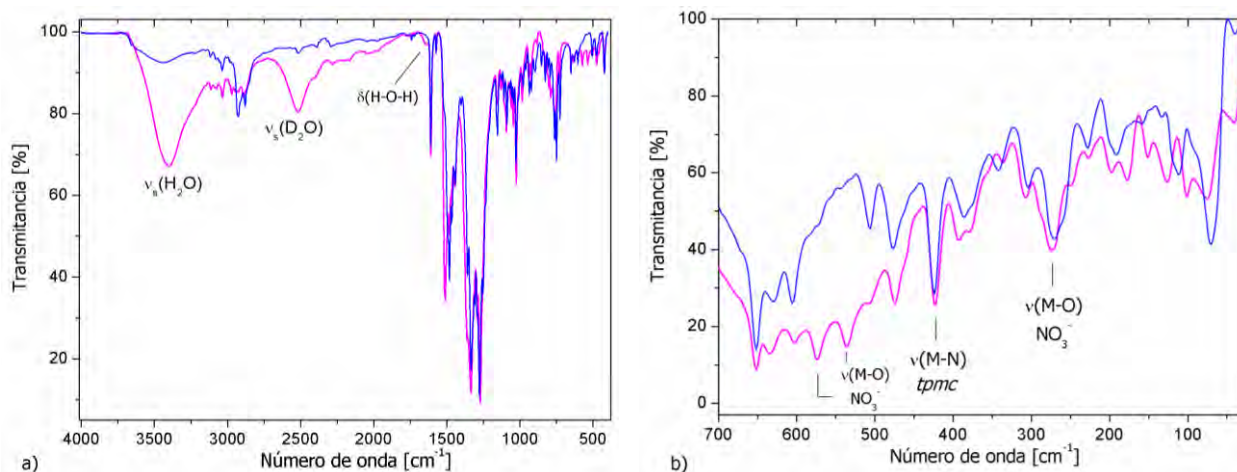
Los espectros de infrarrojo lejano para los compuestos **1** y **2**, mostrados en la figura 4.3.4, muestra una banda centrada en  $270\text{ cm}^{-1}$ , [ $\nu_s(\text{M-O}, \text{NO}_3)$ ], asignada a nitratos coordinados a los átomos de níquel,<sup>4</sup> y una segunda banda en  $420\text{ cm}^{-1}$  correspondiente al enlace [ $\nu_s(\text{M-N}, \text{tpmc})$ ].<sup>5</sup> Adicionalmente, en el espectro del compuesto **2**, hay dos bandas en  $537$  y  $574\text{ cm}^{-1}$ , ausentes en el espectro del compuesto **1**.

5 A. Ei-Motaleb, M. Ramadan, *J. Mol. Struct.*, 2012, **1015**, 56.



**Figura 4.3.4:** Comparación de los espectros, en la región del infrarrojo lejano, de los compuestos: **1** (línea azul) y **2** (línea morada)

La asignación de estas últimas bandas es controversial en la literatura, ya que han sido asociadas a la vibración del enlace M-O, tanto de moléculas de agua,  $[\nu(\text{M-O}, \text{H}_2\text{O})]$ , como de nitratos,  $[\nu(\text{M-O}, \text{NO}_3^-)]$ , coordinados a los centros metálicos. <sup>4</sup> Para poder llevar a cabo su asignación, se repitió el método de síntesis recuperando el compuesto **2** en presencia de vapor de agua deuterada. Una vez obtenido su espectro de infrarrojo, se calentó a vacío hasta obtener el correspondiente compuesto **1**. La figura 4.3.5 compara los espectros obtenidos.



**Figura 4.3.5:** Comparación de los espectros de infrarrojo de los compuestos deuterados **1** (azul) y **2** (morado), en las regiones de a) infrarrojo medio, b) infrarrojo lejano.



El espectro de infrarrojo medio para el compuesto deuterado **2**, mostró el desplazamiento esperado para la vibración del enlace D-O-D, de 3400 a 2523  $\text{cm}^{-1}$ .<sup>3</sup> Mientras que en la región del infrarrojo lejano no se observó el desplazamiento de ninguna de las bandas. Lo que nos permitió concluir que las bandas a 537 and at 574  $\text{cm}^{-1}$  en el compuesto **2**, corresponden a los modos de vibración del enlace M-O del nitrato coordinado.

#### 4.3.1 Estructuras cristalinas de los compuestos binucleares de níquel (II) con *tpmc* y nitrato

Los compuestos binucleares de níquel(II)-*tpmc* y nitrato fueron caracterizados estructuralmente por medio de difracción de rayos X de monocristal, usando radiación de molibdeno, así mismo, el fenómeno reversible de adsorción de gas en el que están involucrados fue confirmado cristalográficamente. La tabla 5 resume los parámetros cristalográficos correspondientes y a continuación se describen las estructuras cristalinas.

El compuesto de níquel **1** contiene el catión  $[\text{Ni}_2(\text{tpmc})(\mu\text{-NO}_3)]^{3+}$ , cuya estructura molecular se muestra en la figura 4.3.6. En la figura 4.3.7 se muestra la representación plana de la estructura molecular. En el catión  $[\text{Ni}_2(\text{tpmc})(\mu\text{-NO}_3)]^{3+}$ , ambos iones de níquel (II) se encuentran en un entorno octaédrico, y cada uno está unido al ligante *tpmc* a través de cuatro de sus átomos donadores, mientras que las otras dos posiciones son ocupadas por los oxígenos de un nitrato puente.

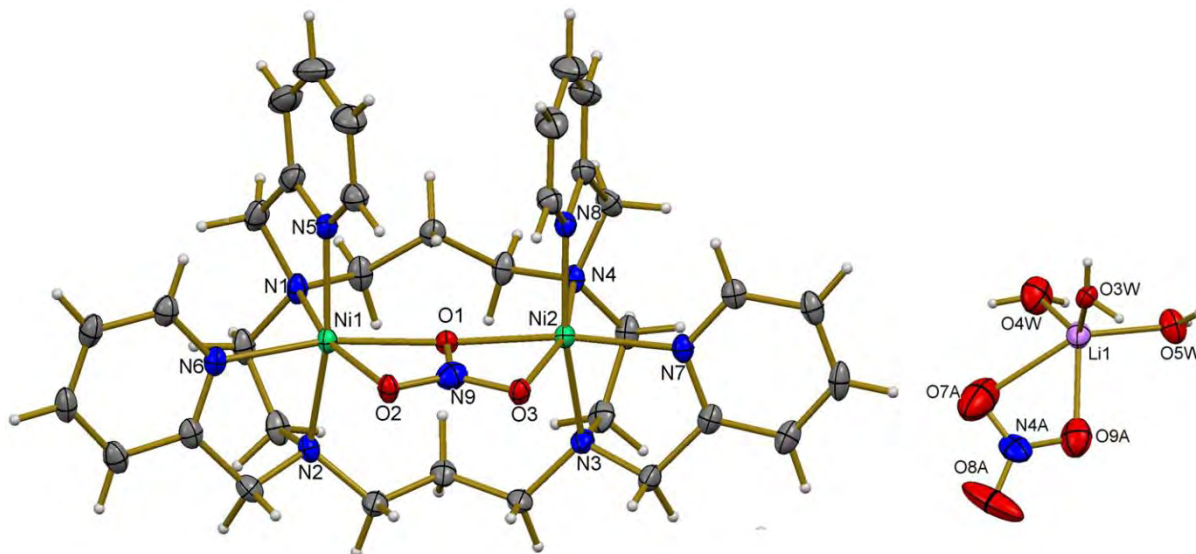
El *tpmc* se une a los iones de níquel (II) en forma *cis*, para lo cual adopta una conformación tipo bote. Al igual que en compuestos previamente reportados con *tpmc*,<sup>2,6</sup> este ligante octadentado coordina a los centros metálicos de forma exo-cíclica, de manera que estos se posicionan fuera del anillo del macrociclo. Las distancias de enlace Ni – N en el compuesto **1**, con valores entre 2.049(3) y 2.147(3) Å, coinciden con las distancias equivalentes reportadas para compuestos de *tpmc* con cobalto y cobre.<sup>2</sup> La tabla A.4.1 (apéndice 4) resume las principales longitudes y ángulos de enlace para el compuesto **1**.

---

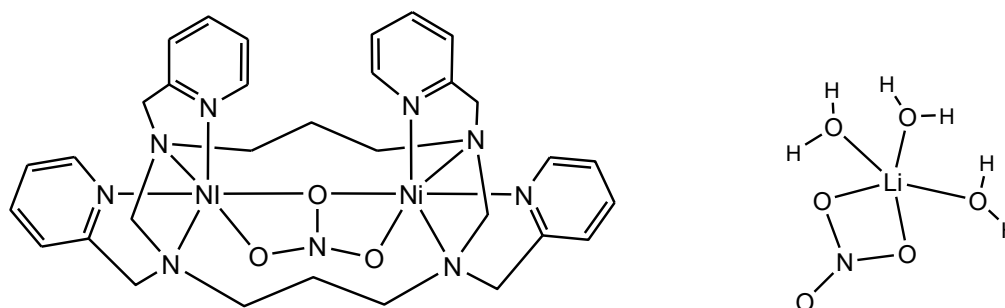
6 J. Narayanan, M. Sosa-Torres, R. Toscano, *J. Chem. Crystall.*, 2001, **31**, 129.

**Tabla 5:** Parámetros cristalográficos y de refinamiento de los compuestos binucleares de níquel (II) con *tpmc* y nitratos

| Compuesto                                    | 1  | 2   |
|--|--|---|
| Fórmula empírica                             | C <sub>34</sub> H <sub>54</sub> Li N <sub>13</sub> Ni <sub>2</sub> O <sub>20</sub> | C <sub>136</sub> H <sub>218</sub> Li <sub>4</sub> N <sub>48</sub> Ni <sub>8</sub> O <sub>71</sub> |
| Peso fórmula                                 | 1089.26  | 4159.01   |
| Temperatura [K]                              | 120(2)   | 150(2)  |
| Longitud de onda [Å]                         | 0.71073  | 0.71073   |
| Sistema Cristalino                           | Monoclínico  | Triclínico  |
| Grupo espacial                               | <i>P</i> 2 <sub>1</sub> /n   | <i>P</i> 1  |
| Parámetros de red                            | a = 11.2417(7)   | a = 11.2964(8)  |
| a,b,c[Å]                                     | b = 18.3142(11)  | b = 18.8819(14)   |
| α, β, γ [°]                                  | c = 22.6389(13)  | c = 20.7624(13)   |
|  | α = 90   | α = 87.453(5)   |
|  | β = 101.822(6)   | β = 89.238(4)   |
|  | γ = 90   | γ = 83.960(5)   |
| Volumen [Å <sup>3</sup> ]                    | 4562.1(5)  | 4399.5(5)   |
| Z  | 4  | 1   |
| Densidad (calculada) [Mg/m <sup>3</sup> ]    | 1.586  | 1.570   |
| Coeficiente de absorción [mm <sup>-1</sup> ] | 0.918  | 0.944   |
| F(000)                                       | 2272   | 2174  |
| Tamaño de cristal / color / forma            | 0.58 x 0.20 x 0.19<br>mm / azul / prismático                                       | 0.383 x 0.229 x 0.196<br>mm / violeta / prismático  |
| Intervalo θ para datos colectados [°]        | 3.462 a 29.565   | 1.432 a 27.641  |
| Intervalo de indexación                      | -11 ≤ h ≤ 14,<br>-12 ≤ k ≤ 23,<br>-29 ≤ l ≤ 31                                     | -14 ≤ h ≤ 11,<br>-24 ≤ k ≤ 24,<br>-26 ≤ l ≤ 26  |
| Reflexiones colectadas                       | 23469  | 43154   |
| Reflexiones independientes                   | 10724 [R(int) = 0.0323]  | 28357 [R(int) = 0.0498]   |
| Complemento a theta (θ = 25.242 °)           | 99.8 %   | 99.3 %  |
| Método de refinamiento                       | Matriz de cuadrados mínimos  | Matriz de cuadrados mínimos   |
| Datos / restricciones / parametros           | 10724 / 0 / 655  | 28357 / 83 / 2524   |
| Ajuste sobre F <sup>2</sup>                  | 1.040  | 1.015   |
| Indice R final [I > 2σ(I)]                   | R1 = 0.0586, wR2 = 0.1470  | R1 = 0.0624, wR2 = 0.1551   |
| Indice R (global)                            | R1 = 0.0825, wR2 = 0.1661  | R1 = 0.0844, wR2 = 0.1699   |
| Coeficiente de extinción                     | n/a  | ----  |
| Parámetro de estructura absoluta             | -----  | 0.423(12)   |
| Pico máximo y mínimo [e.Å <sup>-3</sup> ]    | 1.979 y -0.912   | 0.699y -1.998   |



**Figura 4.3.6:** Estructura molecular del catión  $[\text{Ni}_2(\text{tpmc})(\mu\text{-NO}_3)]^{3+}$  y del compuesto de litio  $\text{Li}(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})_3$  presentes en **1**. Los elipsoides se muestran en un 50 % de probabilidad. Colores de acuerdo al elemento: C (negro), H (blanco), O (rojo), N (azul), Ni (verde) y Li (rosa).



**Figura 4.3.7:** Representación plana del catión  $[\text{Ni}_2(\text{tpmc})(\mu\text{-NO}_3)]^{3+}$  y del compuesto de litio  $\text{Li}(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})_3$  presentes en **1**.

Por otro lado, el nitrato actúa como ligante tetradentado, conectando los dos centros metálicos de forma bis-bidentada.<sup>7</sup> De acuerdo con lo pocos ejemplos conocidos donde el nitrato adopta dicho modo de coordinación,<sup>7, 8</sup> se puede referir a él como  $\mu^2$ -nitrato- $1\kappa^1O, 2\kappa^1O, 3\kappa^2O$ , indicando que uno de los oxígenos del nitrato O(1) se enlaza simultáneamente a los dos átomos

<sup>7</sup> M. Albrecht, O. Osetska, R. Frohlich, *Dalton Trans.*, 2005, 3757.

<sup>8</sup> a) K. Tugashov, D. Gribanyov, F. Dolgushin, A. Smolyakov, A. Peregudov, M. Minacheva, B. Strunin, I. Tikhonova, V. Shur, *J. Organometallic Chem.*, 2013, **747**, 167. b) S. She, Y. Chen, M. Zaworotko, W. Liu, Y. Cao, J. Wua, Y. Li, *Dalton Trans.*, 2013, **42**, 10433.

de níquel Ni(1) y Ni(2), mientras que los otros dos oxígenos del nitrato O(2) y O(3) se encuentran coordinados cada uno a un solo átomo de níquel, Ni(1) y Ni(2) respectivamente.<sup>9</sup>

La conformación que adopta el macrociclo *tpmc* junto con la forma de coordinación del nitrato simétricamente bidentado, confieren a los iones de níquel una geometría octaédrica, consistente con lo observado en el espectro electrónico del compuesto. En este entorno, uno de los grupos metilpiridina, uno de los nitrógenos del macrociclo y dos oxígenos del nitrato se encuentran en el plano ecuatorial, mientras que un segundo átomo donador del macrociclo y una segunda metilpiridina ocupan las posiciones axiales. Los ángulos de enlace: O(1)-Ni(1)-N(2) = 96.82(10), O(1)-Ni(1)-N(5) = 91.88(10), O(2)-Ni(1)-N(2) = 96.63(11), así como N(5)-Ni(1)-N(2) = 165.51(12), confirman la geometría octaédrica y la equivalencia de los átomos de níquel en el compuesto **1**. La forma de coordinación del nitrato es lo que da lugar a la distorsión de la geometría alrededor de los centros metálicos, como puede verse en los ángulos de enlace O(1)-Ni(1)-O(2) = 62.15(19) y O(1)-Ni(2)-O(3) = 62.69(9).

El litio presente en el compuesto **1**, mostrado en la figura 4.3.6, corresponde a un litio pentacoordinado a través de los oxígenos de tres moléculas de agua y dos oxígenos de un nitrato quelato, dando lugar a una geometría de bipirámide trigonal distorsionada. Dicha coordinación, poco usual para el litio, ha sido observada en compuestos organometálicos,<sup>10</sup> y solo un ejemplo se conoce en compuestos inorgánicos, el fluoro-oxoborato de litio LiB<sub>6</sub>O<sub>9</sub>F.<sup>11</sup>

La tabla A2 muestra las distancias y ángulos de enlace para el compuesto Li(NO<sub>3</sub>)(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub> presente en **1**, las cuales corresponden en magnitud con las distancias en los compuestos descritos en la literatura.<sup>10, 11</sup>

---

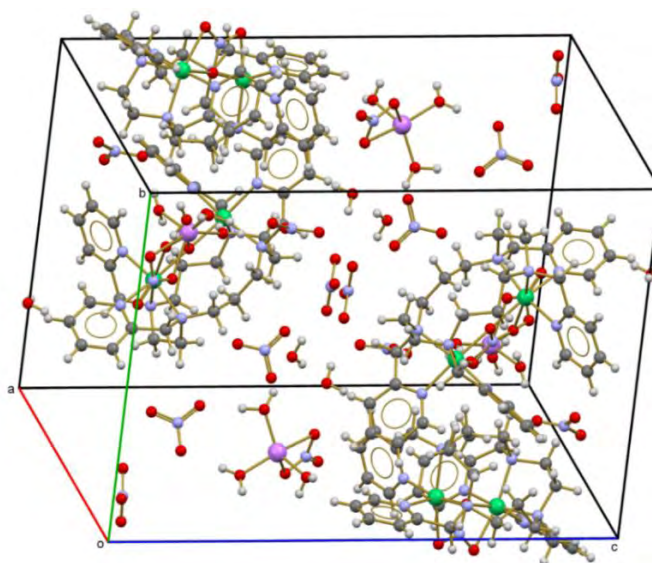
9 N. G. Connelly, T. Damhus, R. M. Hartshorn, A. T. Hutton, Nomenclature of Inorganic Chemistry IUPAC Recommendations 2005, *International Union of Pure and Applied Chemistry RSC Publishing*, UK 2005.

10 a) B. Day, J. Clayden, R. Layfield, *Organometallics*, 2013, **32**, 4448. b) L. Pratt, A. Streitwieser, *J. Org. Chem.*, 2000, **65**, 290. c) T. Kremer, F. Hampel, F. Knoch, W. Bauer, A. Schmidt, P. Gabold, M. Schütz, J. Ellermann, P. Schleyer, *Organometallics*, 1996, **15**, 4776.

11 G. Cakmak, J. Nuss, M. Jansen M., *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 2009, **635**, 631.

Un modo de coordinación equivalente se presenta en el compuesto binuclear de níquel (II) con el macrociclo *taec* (1,4,8,11-tetrakis-(2-aminoetano)-1,4,8,11-tetraazaciclotetradecano),<sup>12</sup> en el que un carbonato actúa como ligante puente, coordinando los dos átomos metálicos a través de sus oxígenos, de la misma forma en que el nitrato se enlaza a los átomos de níquel (II) en el compuesto 1.

La unidad asimétrica del compuesto 1 está formada por el catión  $[\text{Ni}_2(\text{tpmc})(\mu\text{-NO}_3)]^{3+}$ , tres aniones nitrato, dos moléculas de agua y una molécula del compuesto  $\text{Li}(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})_3$ . La celda unidad del compuesto se muestra a continuación (figura 4.3.8).

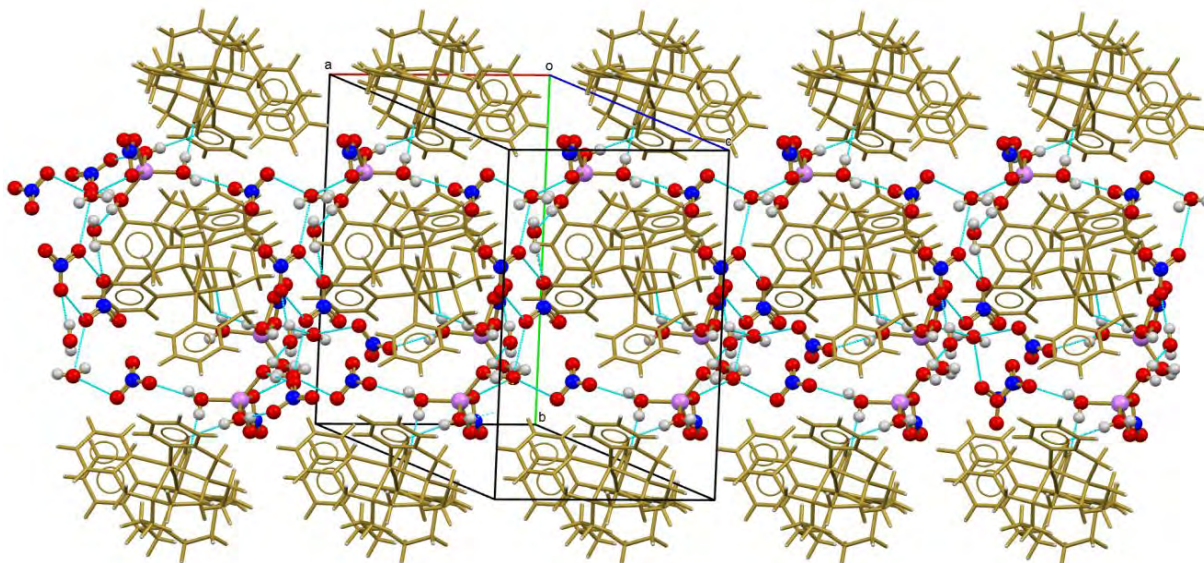


**Figura 4.3.8:** Celda unidad del compuesto 1.

La red cristalina del compuesto 1 presenta interacciones por puente de hidrógeno, del tipo  $D_2^2(5)$ ,  $D_2^2(7)$  and  $R_2^2(8)$ , alrededor de los complejos binucleares de níquel, estabilizando dichos cationes en un arreglo tridimensional supramolecular.<sup>13</sup> La figura 4.3.9 muestra la red supramolecular del compuesto 1, mientras que en la figura A.2.5 se puede ver a detalle las interacciones por puente de hidrógeno. La tabla 6 muestra las distancias y ángulos de enlace de los átomos que forman los principales puentes de hidrógeno a lo largo de la red.

12 M. Mikuriya, I. Murase, E. Asato, S. Kida, *Chem. Lett.*, 1989, **18**, 497.

13 M. C. Etter, *Acc. Chem. Res.*, 1990, **23**, 120.



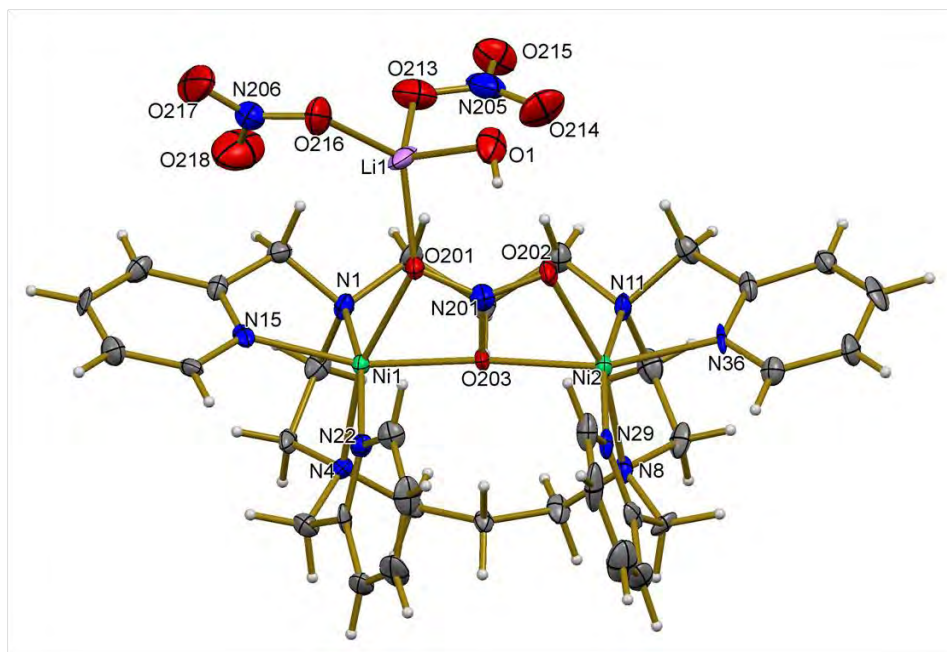
**Figura 4.3.9:** Estructura cristalina del compuesto **1**. Las interacciones por puente de hidrógeno se marcan en verde.

**Tabla 6.** Principales interacciones por puente de hidrógeno en la estructura del compuesto **1**. Los oxígenos e hidrógenos de moléculas de agua se nombran con la letra W, para distinguirlos de los otros oxígenos e hidrógenos presentes en la estructura.

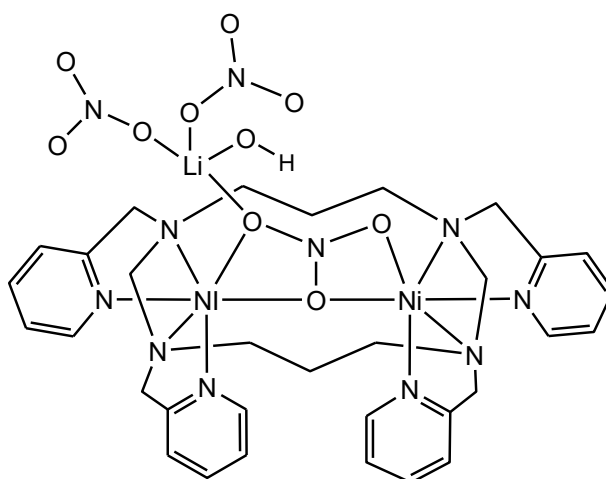
| Donador-H...Aceptor  | D - H<br>[Å] | H...A<br>[Å] | D...A<br>[Å] | D - H...A<br>[°] |
|--|--------------|--------------|--------------|------------------|
| O(3W)-H(3WA)...O(2) <sup>a</sup>   | 0.80(10)     | 1.92(10)     | 2.721(4)     | 172(9)           |
| O(3W)-H(3WB)...O(1A) <sup>b</sup>  | 0.78(10)     | 2.11(9)      | 2.842(5)     | 158(10)          |
| O(4W)-H(4WA)...O(11A) <sup>c</sup>   | 0.96(9)      | 1.88(9)      | 2.825(6)     | 166(8)           |
| O(5W)-H(5WB)...O(3) <sup>a</sup>   | 0.85(9)      | 1.98(9)      | 2.824(4)     | 173(9)           |
| Operaciones de simetría utilizadas para generar átomos en posiciones equivalentes: |              |              |              |                  |
| a) $-x+2, -y+1, -z+1$ ; b) $x+1/2, -y+3/2, z+1/2$ ; c) $-x+3/2, y+1/2, -z+3/2$     |              |              |              |                  |

La estructura cristalina del compuesto **1** se estabiliza principalmente mediante puentes de hidrógeno. Estas interacciones dan lugar a cavidades y canales, las cuales, cuando el proceso de adsorción se lleva a cabo, son ocupadas por el agua, distorsionando y expandiendo la estructura hasta generar un nuevo arreglo cristalino correspondiente al compuesto **2**.

El compuesto **2** está formada por dos tipos diferentes de complejos binucleares de Ni(II)-*tpmc*. Uno de ellos es igual al presente en el compuesto **1**, es decir, corresponde al catión  $[\text{Ni}_2(\text{tpmc})(\mu\text{-NO}_3)]^{3+}$ , mientras que el segundo, corresponde al catión  $[\text{Ni}_2(\text{tpmc})(\mu\text{-NO}_3)\text{Li}(\text{NO}_3)_2\text{OH}]^+$ , mostrado en la figura 4.3.10. En la figura 4.3.11 se muestra la representación plana de la estructura molecular.



**Figura 4.3.10:** Estructura molecular del catión  $[\text{Ni}_2(\text{tpmc})(\mu\text{-NO}_3)\text{Li}(\text{NO}_3)_2\text{OH}]^+$  presente en el compuesto **2**.



**Figura 4.3.11:** Representación plana del catión  $[\text{Ni}_2(\text{tpmc})(\mu\text{-NO}_3)\text{Li}(\text{NO}_3)_2\text{OH}]^+$  presente en el compuesto **2**.

En el catión  $[\text{Ni}_2(\text{tpmc})(\mu\text{-NO}_3)\text{Li}(\text{NO}_3)_2\text{OH}]^+$  la forma de coordinación del macrociclo y del nitrato hacia los átomos metálicos es el mismo que en el catión antes descrito, sin embargo, difiere por la presencia de un litio coordinado a uno de los oxígenos (O210) del nitrato puente, resultando en la no-equivalencia de los átomos de níquel. La distancia interatómica Li(1) – O(201) es 1.972(17) Å, confirmando un enlace covalente. Este átomo de litio se encuentra en un entorno tetraédrico, enlazado al nitrato puente y a otros dos nitratos, a través de uno de los oxígenos de cada uno, y enlazándose por último con el oxígeno de un grupo hidroxilo. La tabla A3 contiene las distancias y ángulos de enlace alrededor del átomo de litio.

En la literatura se describe un compuesto de Co(II)-*taec* puenteado por un carbonato, <sup>14</sup> en el que un ion de sodio se localiza muy cerca de uno de los oxígenos del carbonato, por lo que se sugiere un enlace Na – O. Dicho enlace da lugar a la no equivalencia de los átomos de cobalto, al igual que en nuestro caso, la coordinación del litio por parte del nitrato puente provoca un cambio en el entorno electrónico de los átomos de níquel, resultando en el cambio de color observado, de azul para el compuesto **1** a lila para el compuesto **2**.

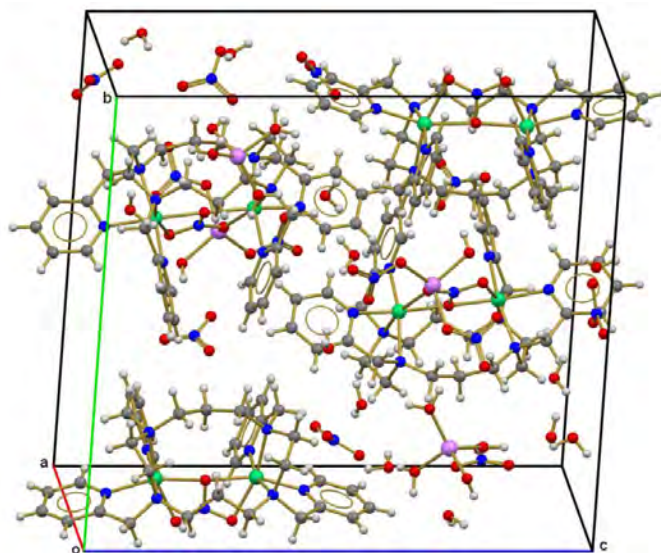
El nitrato, en el segundo catión, actúa por lo tanto como un ligante pentadentado, el cual puede describirse como  $\mu^3$ -nitrato- $1\kappa^1\text{O}, 2\kappa^2\text{O}, 3\kappa^2\text{O}$ , <sup>9</sup> siendo esta la primera vez que se observa dicho modo de coordinación para un nitrato. La tabla A1 muestra las distancias y ángulos de enlace para los átomos de níquel en el compuesto **2**.

La unidad asimétrica del compuesto **2** está formada por los dos tipos diferentes de complejos binucleares de Ni(II)-*tpmc* ya descritos, dos compuestos de litio del tipo:  $\text{Li}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_3$ , ocho nitratos y trece moléculas de agua. La figura 4.3.12 muestra la celda unidad, que en este caso coincide con la unidad asimétrica del compuesto.

---

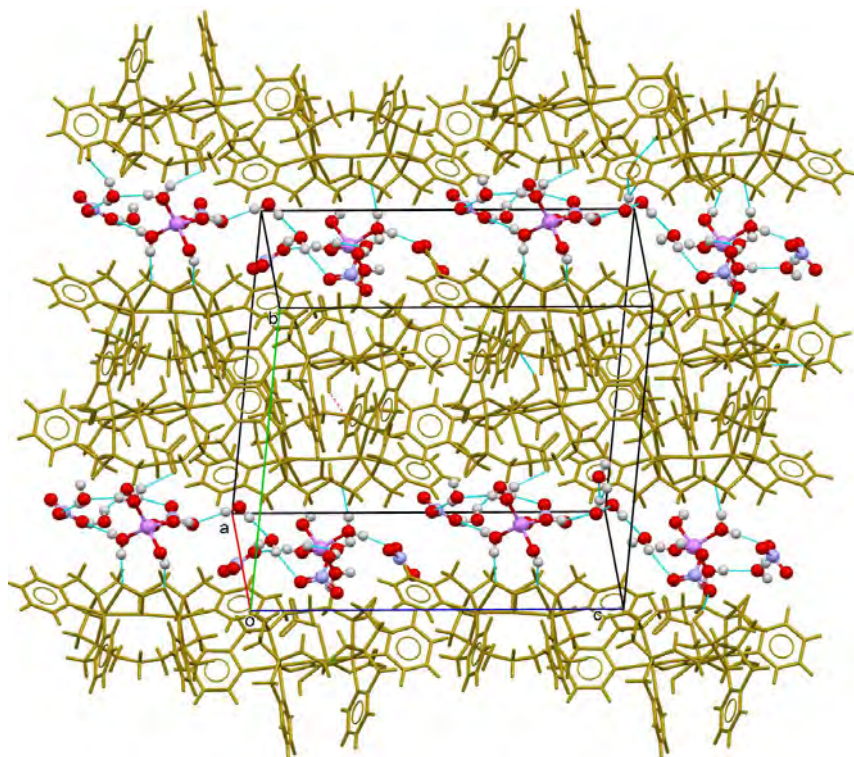
14 H. Harada, M. Kodera, G. Vuckovic, N. Matsumoto, S. Kida, *Inorg. Chem.*, 1991, **30**, 1190.





**Figura 4.3.12:** Celda unidad del compuesto **2**.

La red cristalina del compuesto **2** contiene moléculas de agua distribuidas en canales abiertos a lo largo del eje *c*, participando en puentes de hidrógeno del tipo  $D_2^2(8)$ ,  $D_2^2(9)$  and  $R_2^2(8)$ .<sup>13</sup> La figura 4.3.13 muestra el arreglo cristalino, la tabla 7 las distancias y ángulos de enlace de los átomos que forman los principales puentes de hidrógeno a lo largo de la red, y la figura A4 presenta otra perspectiva de la red del compuesto, la cual enfatiza las moléculas involucradas en los enlaces por puente de hidrógeno.



**Figura 4.3.13:** Estructura cristalina del compuesto **2**. Las interacciones por puente de hidrógeno se marcan en verde.

**Tabla 7.** Principales interacciones por puente de hidrógeno en la estructura del compuesto **2**

| Donador-H...Aceptor                | D - H<br>[Å] | H...A<br>[Å] | D...A<br>[Å] | D - H...A<br>[°] |
|------------------------------------|--------------|--------------|--------------|------------------|
| O(1)-H(1)...O(227)                 | 0.818(13)    | 2.07(5)      | 2.815(14)    | 150(9)           |
| O(7)-H(7C)...O(215)                | 0.849(13)    | 2.27(4)      | 2.851(12)    | 125(4)           |
| O(4)-H(4)...O(211)                 | 0.826(13)    | 1.97(3)      | 2.751(9)     | 157(7)           |
| O(10)-H(10C)...O(210)              | 0.852(13)    | 1.86(3)      | 2.684(10)    | 163(10)          |
| O(13)-H(13D)...O(215) <sup>d</sup> | 0.851(13)    | 2.26(11)     | 2.977(14)    | 141(15)          |
| O(16)-H(16A)...O(217) <sup>d</sup> | 0.848(13)    | 2.08(3)      | 2.910(13)    | 165(11)          |
| O(1)-H(1)...O(227)                 | 0.818(13)    | 2.07(5)      | 2.815(14)    | 150(9)           |

Operaciones de simetría utilizadas para generar átomos en posiciones equivalentes:

d)  $x-1,y,z$

### 4.3.2 Reacción reversible de intercambio de ligante inducida por adsorción de agua

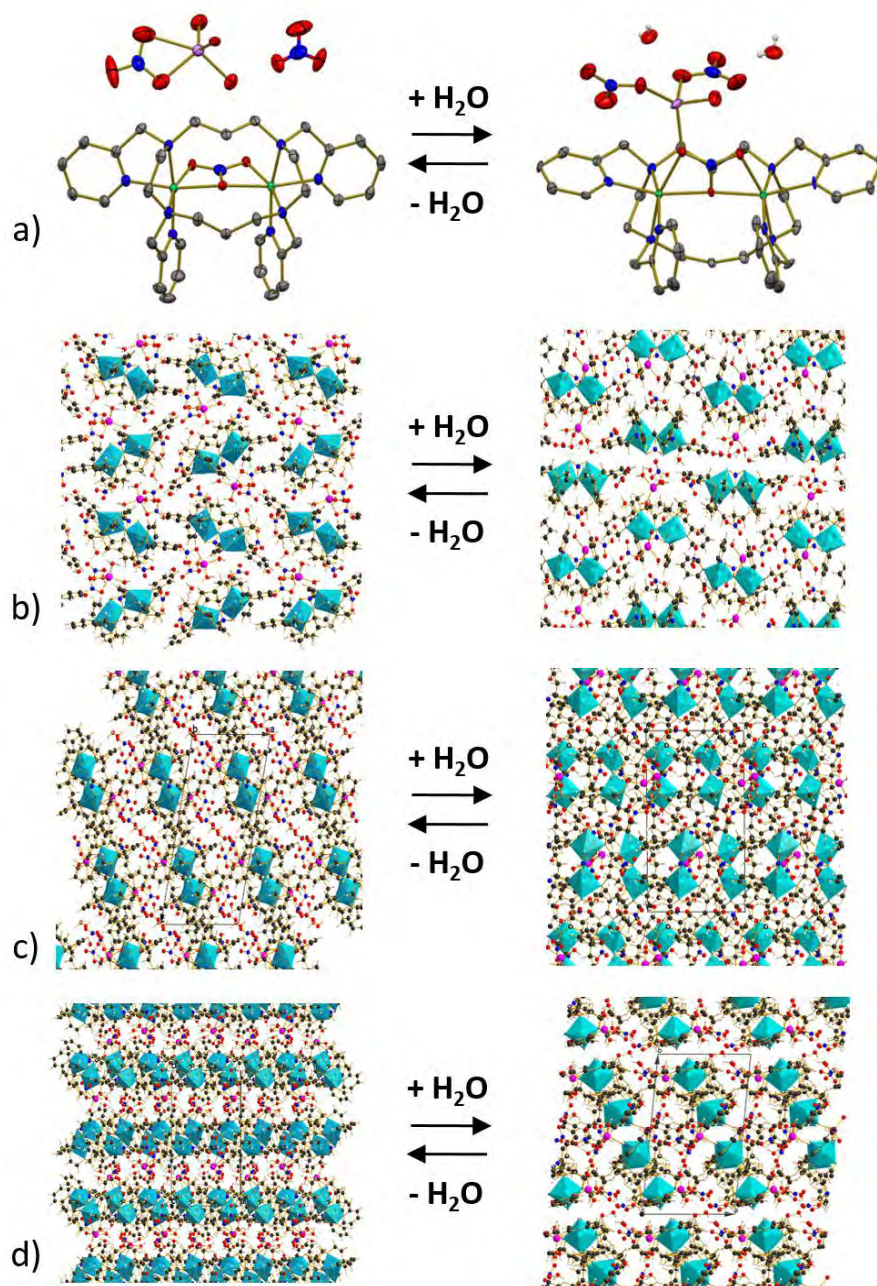
Como ya se describió, las estructuras cristalinas de los compuestos binucleares de níquel(II)-*tpmc* con nitratos se estabilizan principalmente mediante puentes de hidrógeno. La incorporación de agua debida al fenómeno de adsorción modifica las interacciones supramoleculares de la red, promoviendo una transición de fase reversible, de la estructura monoclinica del compuesto **1** a la triclinica del compuesto **2**. A su vez, esto favorece la coordinación de entidades de litio a través de uno de los oxígenos del nitrato puente, proceso que es completamente reversible una vez que el agua es desorbida. La incorporación de la especie de litio a la esfera de coordinación del níquel en el compuesto **2**, cambia su entorno electrónico, resultando en el cambio de color observado, de azul en **1** a lila para el compuesto **2**. A esta modificación en la esfera de coordinación, debida al cambio en alguno de los ligantes, se le conoce como reacción de intercambio de ligante.<sup>15, 16</sup>

La figura 4.3.14 presenta la interconversión de los cationes de Ni(II)-*tpmc* presentes en los compuestos **1** y **2**, la cual esquematiza la reacción reversible de intercambio de ligante. En la misma figura, se comparan las redes supramoleculares de los compuestos **1** y **2**, antes y después de la adsorción de vapor de agua. Se puede observar el cambio en la estructura de ambos compuestos, así como, la importancia de la presencia de los compuestos de litio en la estabilización de dichas estructuras cristalinas.

---

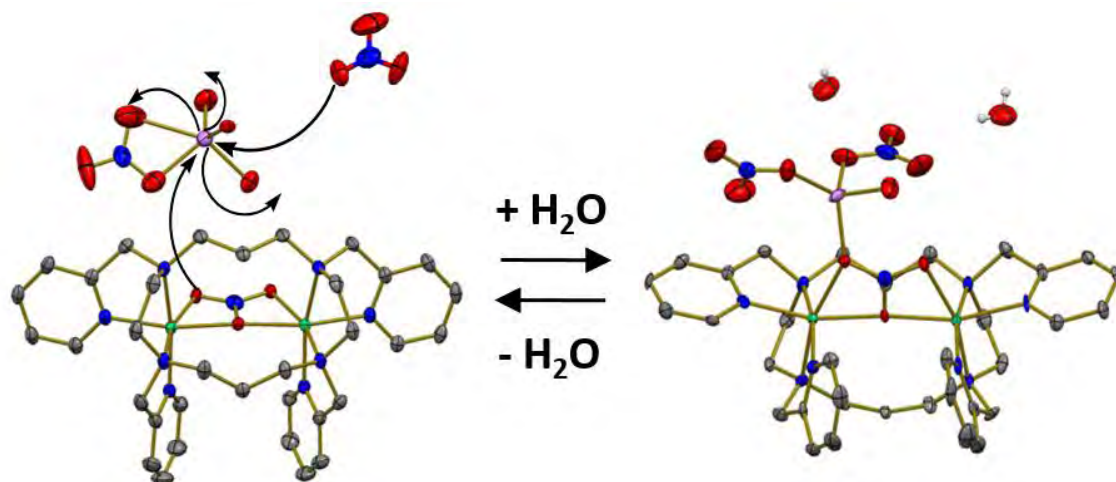
15 a) R. Miyake, M. Shionoya, *Chem. Commun.*, 2012, **48**, 7553; b) R. Miyake, M. Shionoya, *Inorg. Chem.*, 2014, **53**, 5717. ; c) R. Miyake, C. Kuwata, Y. Masumoto, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 2015, **44**, 2993.

16 a) D. Bradshaw, J. E. Warren, M. J. Rosseinsky, *Science*, 2007, **315**, 977; b) J. Seo, C. Bonneau, R. Matsuda, M. Takata, S. Kitawaga, *J. Am. Chem. Soc.* 2011, **133**, 9005.



**Figura 4.3.14:** Reacción de intercambio de ligante y transición estructural inducidas por la adsorción de agua. a) Interconversión de los cationes de Ni(II)-*tpmc* presentes en los compuestos **1** y **2**. Colores de acuerdo al elemento: C (negro), O (rojo), N (azul), Ni (verde) y Li (rosa). b) Perspectivas de las redes supramoleculares de los compuestos **1** y **2** a través de los ejes *a* (b), *b* (c) y *c* (d). Los poliedros de níquel se marcan en verde.

En la figura 4.3.15 se detalla la interconversión entre los cationes de Ni(II)-*tpmc*, mediante el esbozo de un posible mecanismo de la reacción de intercambio de ligante. Recordemos que dicho fenómeno se propone como una consecuencia del rearrreglo de las interacciones supramoleculares a lo largo de la red de los compuestos 1 y 2 debido al proceso de adsorción – desorción de agua, por lo que desconocemos cual es la secuencia de pasos en el mecanismo, sin embargo, consideramos que un factor determinante para que este se lleve a cabo es la presencia de las entidades de litio. Una vez que el agua modifica las interacciones supramoleculares y acerca a las especies presentes en el compuesto 1, el litio del compuesto pentacoordinado es atacado nucleofílicamente por el oxígeno de dos grupos nitrato, provocando la salida de dos moléculas de agua de la esfera de coordinación del litio. Reacción que da lugar al catión de Ni(II)-*tpmc* presente en el compuesto 2 y que se conoce como reacción de intercambio de ligante o sustitución concertada de ligante.<sup>16</sup>



**Figura 4.3.15:** Esbozo del posible movimiento de las moléculas involucradas en la reacción de intercambio de ligante.

La no equivalencia de los átomos de níquel derivada del cambio estructural y de la modificación en la esfera de coordinación de los compuestos binucleares explica tanto el cambio de color entre ambos compuestos, como el desplazamiento a mayor energía de las bandas en el espectro electrónico del compuesto 2, en comparación con las del compuesto 1 (figura 4.3.2).

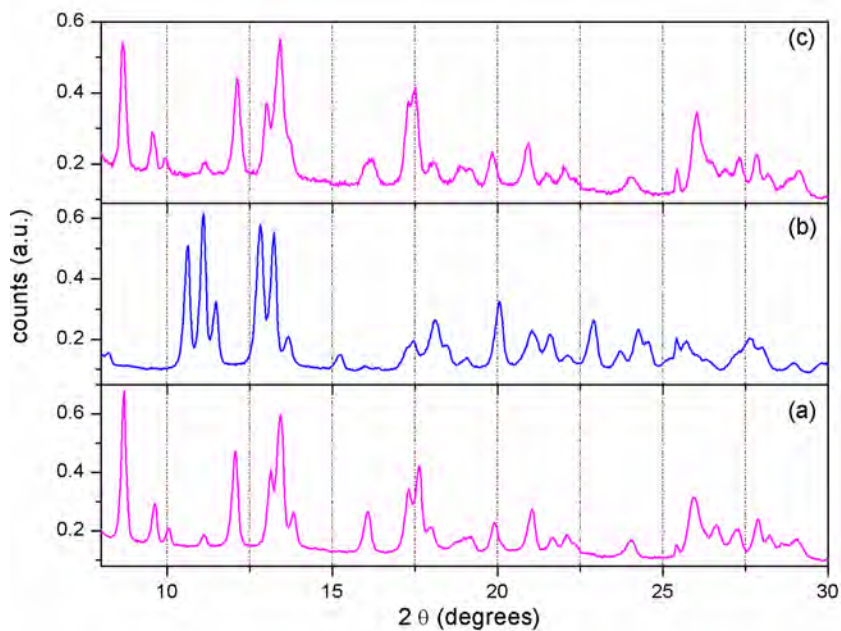
A su vez, explica las diferencias encontradas en los espectros de infrarrojo medio (figura 4.3.3), donde una de las bandas correspondientes a los nitratos coordinados se desplaza de  $1483\text{ cm}^{-1}$  [ $\nu_s(\text{NO}_3)$ ], para el compuesto **1**, a  $1511\text{ cm}^{-1}$  para el compuesto **2**, debido al cambio en el modo de coordinación del nitrato. Por otro lado, las bandas en la región del infrarrojo lejano (figura 4.3.4), ubicadas en  $537$  y  $574\text{ cm}^{-1}$ , solo presentes en el espectro del compuesto **2** corresponden a un segundo modo de vibración del oxígeno (O201) del nitrato, coordinado simultáneamente a un átomo de níquel y de litio. Debido a que para el compuesto **1** el oxígeno 201 del nitrato solo se encuentra coordinado a un átomo de níquel, se justifica que no aparezcan dichas bandas. Ahora, dichas bandas solo presentes en el compuesto **2**, desaparecen cuando la muestra es deshidratada, dando lugar al espectro del compuesto **1**, y reaparecen tras la adsorción de agua, evidenciando espectroscópicamente el cambio estructural reversible.

#### **4.3.3 Análisis del fenómeno de adsorción mediante difracción de rayos X de polvos**

La transición de fase descrita fue corroborada mediante difracción de rayos X de polvos. Para ello se midió el patrón de difracción del compuesto **2** en un portamuestras sellado a vacío a temperatura ambiente (figura 4.3.16(a)). La temperatura de la muestra se incrementó gradualmente hasta alcanzar los  $80\text{ °C}$  y un vacío de  $10^{-5}$  bar, para asegurarse de la obtención del compuesto **1** (figura 4.3.16(b)); una vez estabilizadas estas condiciones se obtuvo el patrón de difracción correspondiente. Para recuperar el compuesto **2** se permitió que la muestra anterior alcanzara nuevamente los  $25\text{ °C}$  expuesta a condiciones ambientales, el patrón de difracción resultante se muestra en la figura 4.3.16(c).

La identidad de cada compuesto fue confirmada por espectroscopía infrarroja y análisis elemental. Los resultados confirman una transición de fase de una estructura triclinica para el compuesto **2** (Análisis calculado (%): C, 34.49; H, 6.00; N, 14.19; encontrado: C,  $34.63 \pm 0.65$ ; H,  $4.80 \pm 0.41$ ; N,  $14.14 \pm 0.26$ ), a una estructura cristalina diferente para el compuesto **1** (Análisis calculado (%):C, 37.49; H, 4.99; N, 16.72; encontrado: C,  $37.76 \pm 1.79$ ; H,  $3.63 \pm 1.37$ ;

N,  $15.59 \pm 0.56$ ). La estructura cristalina original se recuperó después de someter a la muestra a un proceso de rehidratación, obteniendo el compuesto **2** con fórmula  $[\text{Ni}_2(\text{tpmc})(\mu\text{-NO}_3)]_2[\text{Ni}_2(\text{tpmc})(\mu\text{-NO}_3)\text{Li}(\text{NO}_3)_2\text{OH}]_2(\text{LiOH}(\text{H}_2\text{O})_3)_2(\text{NO}_3)_8(\text{H}_2\text{O})_{13}\cdot n\text{H}_2\text{O}$ ; donde  $n = 20$ . (Análisis calculado (%): C, 36.15; H, 5.75; N, 14.87; encontrado: C,  $36.23 \pm 0.02$ ; H,  $5.10 \pm 0.02$ ; N,  $14.96 \pm 0.025$ ).



**Figura 4.3.16:** Patrones de difracción de polvos correspondientes a los compuestos **2** (a), **1** (b) y el compuesto recuperado **2** (c).

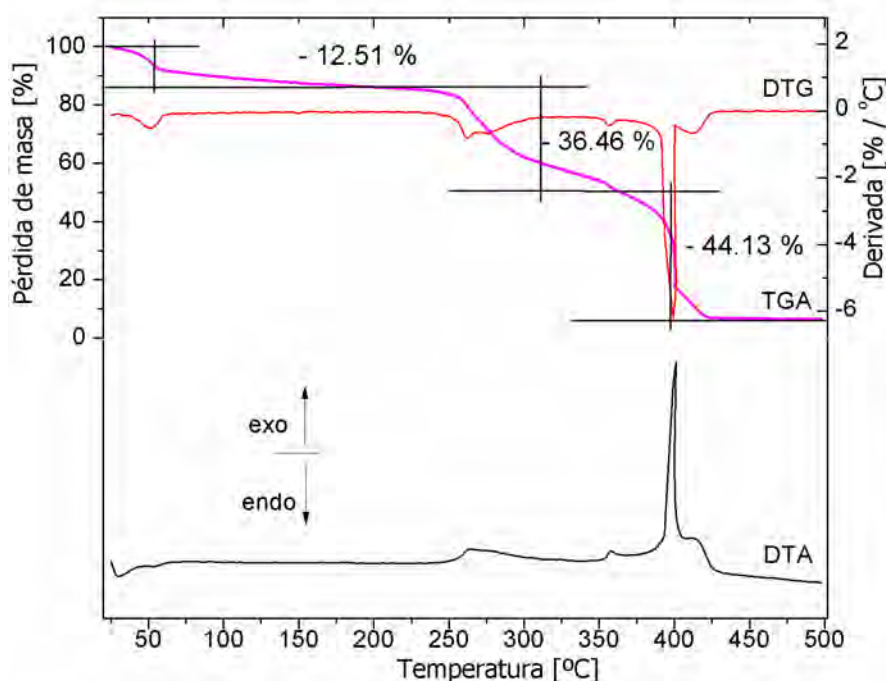
Los patrones de difracción de polvos correspondientes a las estructuras determinadas mediante difracción de rayos X de monocristal de los compuestos **1** y **2**, se simularon empleando el programa Diamond 3.0, encontrando que estos son congruentes con los patrones de difracción de rayos X de polvos de la muestra analizada, pese a la diferencia de temperatura entre ambas determinaciones.

La figura A.3.2, muestra la asignación de los índices de Miller para las reflexiones en los patrones de difracción de las estructuras encontradas.

#### 4.3.4 Caracterización del fenómeno de adsorción

El fenómeno reversible de adsorción de agua se estudió mediante análisis térmico, isotermas de adsorción y microscopía electrónica de barrido.

Los estudios de termogravimetría (TGA), análisis térmico diferencial (DTA) y calorimetría diferencial de barrido (DSC) se llevaron a cabo para los compuestos **1** y **2**, bajo atmósfera de nitrógeno y en presencia de aire, observándose las mismas transiciones en ambas condiciones. La figura 4.3.17 muestra el patrón de descomposición para el compuesto **2**, mientras que la figura 4.3.18 compara los patrones de descomposición de los compuestos **1** y **2**.



**Figura 4.3.17:** Análisis térmico del compuesto **2**. Medidas realizadas bajo atmósfera de nitrógeno a 5 °C/min.

La primera transición observada en el termograma del compuesto **2**, ubicada entre 30 y 180 °C, corresponde a la pérdida del 12.51 % en masa, asignada a 32 moléculas de agua (pérdida calculada 12.20 %), que coincide con la fórmula  $[\text{Ni}_2(\text{tpmc})(\mu\text{-NO}_3)]_2[\text{Ni}_2(\text{tpmc})(\mu\text{-NO}_3)\text{Li}(\text{NO}_3)_2\text{OH}]_2(\text{LiOH}(\text{H}_2\text{O})_3)_2(\text{NO}_3)_8(\text{H}_2\text{O})_{13}\cdot 32\text{H}_2\text{O}$  encontrada por análisis elemental. La transición corresponde a la pérdida de agua adsorbida. Al principio, aproximadamente a 50 °C,



se observa un cambio abrupto, correspondiente a la pérdida del agua superficial. A medida que la temperatura incrementa, se pierde gradualmente el agua incorporada en la estructura cristalina, hasta desorberse por completo al alcanzar los 180 °C. La segunda transición, de 36.46 %, ubicada entre 215 – 350 °C, corresponde a la pérdida de los nitratos, compuestos de litio y aguas de red (pérdida calculada de 34.38 %). Finalmente, la última transición de 44.13 %, entre 350 – 440 °C, se asigna a la pérdida del ligante *tpmc* (calc. 47 %), y el residuo de 6.5 % en masa corresponde a óxido de níquel NiO (calc. 6.3 %). Seguramente el residuo contiene también LiO, sin embargo, recordemos que el litio al tener un número atómico tan pequeño es muy difícil de cuantificar.

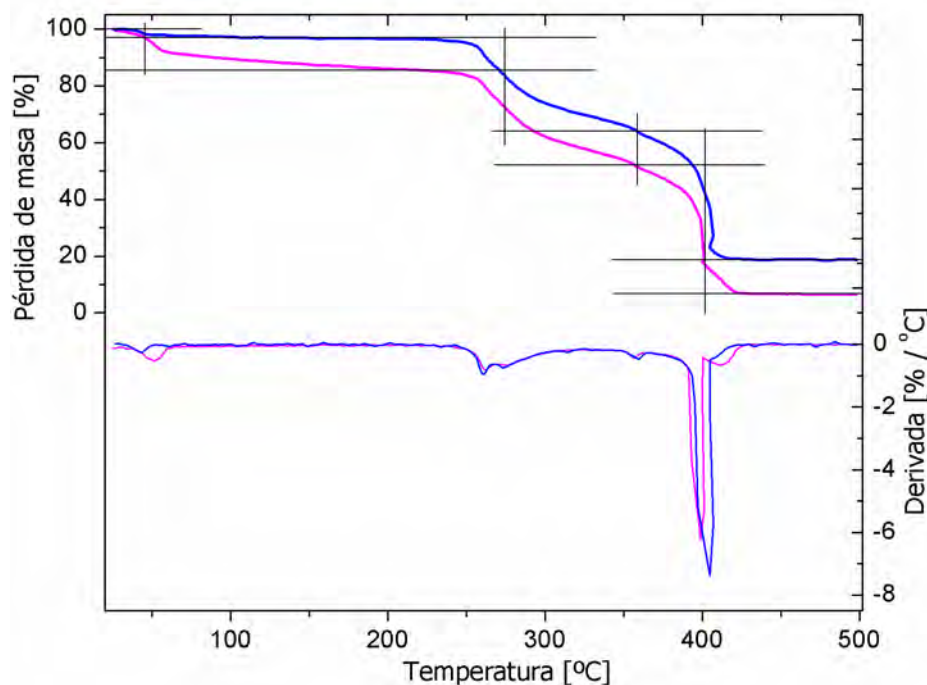
En la curva correspondiente al DTA se observa que la primera transición, correspondiente a la desorción de moléculas de agua, tiene un carácter endotérmico, a diferencia de las demás transiciones observadas. La última transición, asignada a la pérdida de ligante, coincide, en temperatura así como en su carácter exotérmico, con la misma pérdida reportada para un compuesto análogo de cobre con *tmpe*.<sup>17</sup>

En la figura 4.3.18 en la que se comparan las curvas de TGA y DTG para los compuestos 1 y 2, se puede ver que el termograma del compuesto 1 muestra una pequeña pérdida de masa del 2.35 %, aproximadamente a 50 °C, asignado a la pérdida de 1.6 moléculas de agua (calc. 2.5 %), correspondiente a agua adsorbida. Lo anterior se explica, debido a la gran afinidad del compuesto 1 por el agua. No obstante, su manipulación se llevó a cabo siempre bajo nitrógeno, éste logra adsorber una mínima cantidad de agua al entrar al equipo antes de realizar la medida. Comparando las curvas DTG de ambos compuestos, se puede ver que esta primera pérdida se da a menor temperatura para el compuesto 1, lo que confirma que requiere de menor energía debido a que corresponde a agua adsorbida solo superficialmente.

Los perfiles de descomposición para los compuestos 1 y 2 son los mismos a partir de los 200 °C, confirmando los resultados previamente descritos, los cuales indican que después de calentar el compuesto 2, este se convierte en el compuesto 1.

---

17 S. Sovilj, K. Babic-Samardzija, D. Minic, *Thermochimica Acta*, 2001, **370**, 29.



**Figura 4.3.18:** Comparación entre las curvas termogravimétricas y diferenciales para los compuestos **1** (en azul) y **2** (en lila). Medidas realizadas bajo atmósfera de nitrógeno a 5 °C/min.

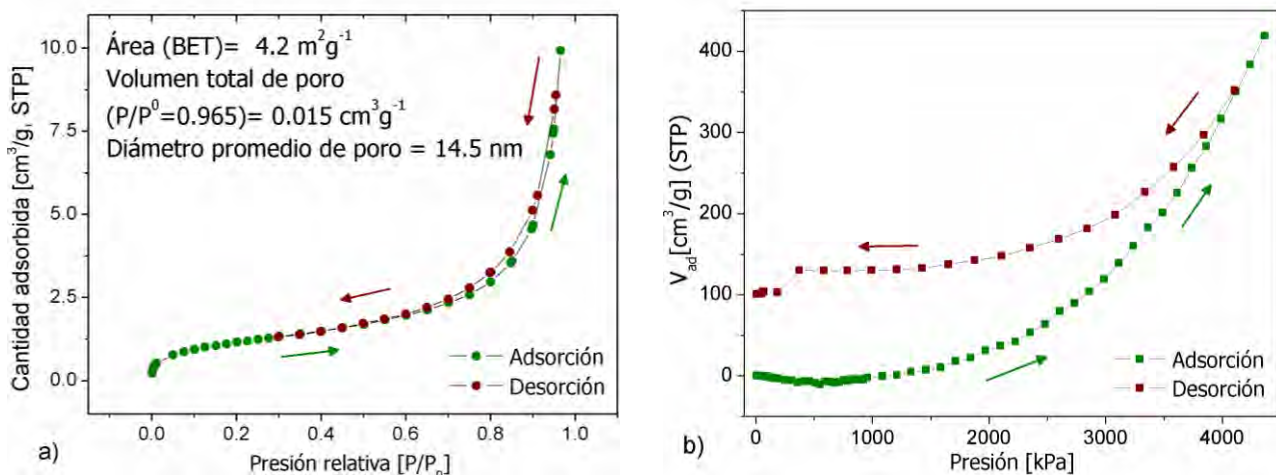
Con el objetivo de determinar las características micro estructurales asociadas a la capacidad de adsorción de los compuestos sintetizados, se obtuvo la isoterma de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> para el compuesto **1**, mostrada en la figura 4.3.19(a). De acuerdo con la clasificación de la IUPAC, la curva ajusta a una isoterma tipo IIb, típica de materiales adsorbentes, donde la histéresis observada se asocia a la presencia de macroporos dentro del sólido. De manera que este tipo de materiales macroporosos llevan a cabo adsorción multimolecular sin restricciones, favorecida a altas presiones.<sup>18</sup>

Para el análisis de la isoterma se emplearon los modelos BET y BJH.<sup>18</sup> De acuerdo con BET, la superficie activa del compuesto **1** es de 4.2 m<sup>2</sup>/g, el volumen total de poro es de 0.015 cm<sup>3</sup>/g, y el diámetro promedio de poro es de 14.5 nm. Valores que corresponden a una superficie activa moderada, considerando que los compuestos adsorbentes presentan por lo general áreas

18 a) F. Rouquerol, J. Rouquerol, K. Sing, *Adsorption by Powders and Porous Solids, Principles, Methodology and Applications*, Academic Press, UK 1999; b) F. Rouquerol, J. Rouquerol, K. Sing, P. Lewellyn, G. Maurin, *Adsorption by Powders and Porous Solids, Principles, Methodology and Applications*, Second edition, Academic Press, UK 2014.

superficiales del orden de centenas de unidades, por ejemplo la silica VN3 a temperatura ambiente presenta una  $a(\text{BET}, \text{N}_2) = 146 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ . En contraste, el diámetro de poro encontrado es elevado, del orden de materiales mesoporosos (diámetro interno de poro entre 2 y 50 nm). Sin embargo, de acuerdo con el análisis BJH, el tamaño de poro dentro del material esta aleatoriamente distribuido, por lo que el valor encontrado por BET corresponde a las cavidades entre las partículas del sólido.

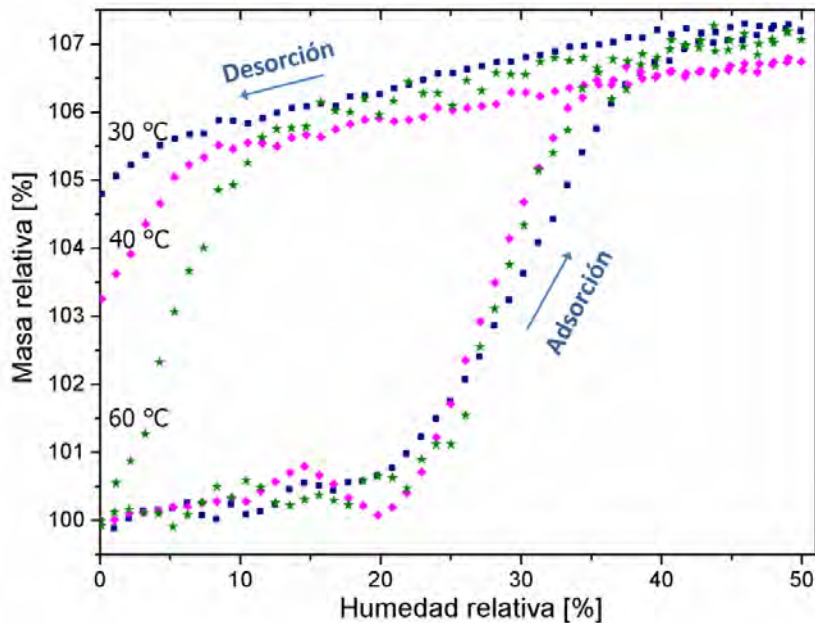
Para evaluar la capacidad de adsorción del compuesto se realizaron isotermas de adsorción-desorción a altas presiones, de 0 a 4.5 MPa, empleando  $\text{CO}_2$ . En la isoterma resultante, mostrada en la figura 4.3.19(b), se observa un incremento continuo en la adsorción, la cual indica la presencia de poros de gran tamaño, muy probablemente ubicados en las capas más externas del sólido.<sup>19</sup> Las medidas realizadas confirman la capacidad de adsorción del compuesto favorecida a altas presiones. La histéresis observada entre las curvas de adsorción y desorción se atribuye a cambios en la superficie de la muestra, lo que podría estar asociada con procesos de quimisorción.



**Figura 4.3.19:** a) Isotherma de adsorción-desorción de  $\text{N}_2$  del compuesto **1** medida a presiones relativas bajas; b) Isotherma de adsorción-desorción de  $\text{CO}_2$  del compuesto **1** medida a altas presiones.

<sup>19</sup> P. R. Díaz-Herrera, M. J. Ramírez-Moreno, H. Pfeiffer, Chemical Engineering Journal, 2015, **264**, 10.

Para obtener mayor información del fenómeno de adsorción se realizaron isoterma de adsorción-desorción de agua para el compuesto 1. El primer experimento se realizó en función de la humedad relativa, empleando nitrógeno como gas acarreador, para evaluar la capacidad de adsorción de agua del compuesto. La figura 4.3.20 muestra los resultados.



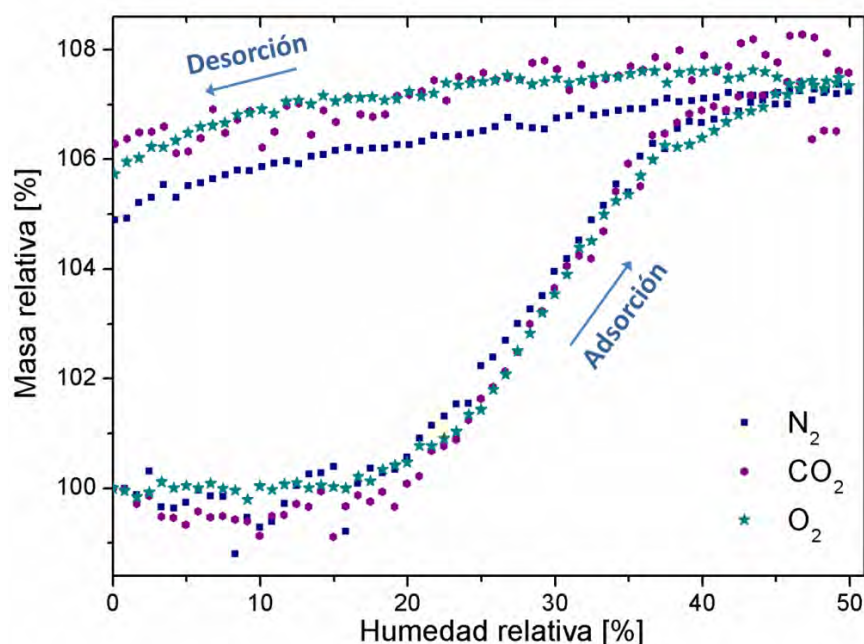
**Figura 4.3.20:** Isotherma de adsorción-desorción de agua para el compuesto 1 medida a 30, 40 y 60 °C usando  $N_2$  como gas acarreador.

En todas las isoterma, se observa que el proceso de adsorción inicia aproximadamente a la misma humedad relativa, del 20 %, y que la saturación se alcanza casi a la misma masa relativa, mostrando en todos los casos un incremento en masa de alrededor del 6.5 %. La diferencia entre las curvas se encuentra en la ganancia en peso que presenta la muestra al completar el ciclo de adsorción-desorción. A 30 °C la cantidad de agua adsorbida es del 5 % en peso, misma que disminuye conforme aumenta la temperatura, por ejemplo a 40 °C la ganancia es tan solo del 3 %, mientras que a 60 °C no se observa un incremento de peso final en la muestra.

El hecho de que las curvas no terminen en el punto inicial, es decir, que los ciclos de adsorción-desorción sean abiertos, confirma la adsorción de agua por parte del compuesto. A su vez ha

sido atribuido a procesos de quimisorción.<sup>18, 19</sup> En contraste, a 60 °C el ciclo es cerrado, indicando que toda el agua adsorbida se desorbe por completo, lo cual es característico de un proceso de fisorción.<sup>19, 20</sup>

El segundo experimento se realizó empleando diferentes gases acarreadores: nitrógeno, oxígeno y dióxido de carbono. En las curvas resultantes, mostradas en la figura 4.3.21, se puede ver un ligero incremento en la cantidad de agua adsorbida cuando se emplea un flujo de CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O y cuando se emplea uno de O<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O, en comparación con la isoterma realizada con flujo de N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O.



**Figura 4.3.21:** Isoterma de adsorción-desorción de agua para el compuesto **1** medida a 30 °C usando como gases acarreadores N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> y O<sub>2</sub>.

Cuando se utiliza nitrógeno como gas acarreador, la ganancia en peso que presenta la muestra se debe solo a la adsorción de agua, ya que el nitrógeno no interactúa químicamente con el sustrato, como se observó en las isotermas BET (figura 4.3.19(a)). En contraste, cuando se usan dióxido de carbono u oxígeno como gases acarreadores, el incremento en el peso de la

20 a) H. Pfeiffer, P. Bosh, *Chem. Mater.*, 2005, **17**, 1704; b) H. Mosqueda, C. Vazquez, P. Bosh, H. Pfeiffer, *Chem. Mater.*, 2006, **18**, 2307.

muestra se debe, en ambos casos, a la adsorción tanto de vapor de agua, como de CO<sub>2</sub> o de O<sub>2</sub> según sea el caso. Resultados que concuerdan con lo encontrado en las isothermas a altas presiones (figura 4.3.19(b)), donde se ve que el compuesto puede adsorber CO<sub>2</sub> incluso en gran cantidad.

De acuerdo con los resultados de las isothermas realizadas, el compuesto **1** es capaz de adsorber CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O. Sin embargo, solo la adsorción de vapor de agua da lugar al cambio de color observado.

Interesantemente, los compuestos análogos de *tpmc* con cobre y cobalto previamente reportados,<sup>2</sup> no presentaron propiedades de adsorción, lo que hace pensar que es una propiedad inherente al níquel.<sup>21</sup>

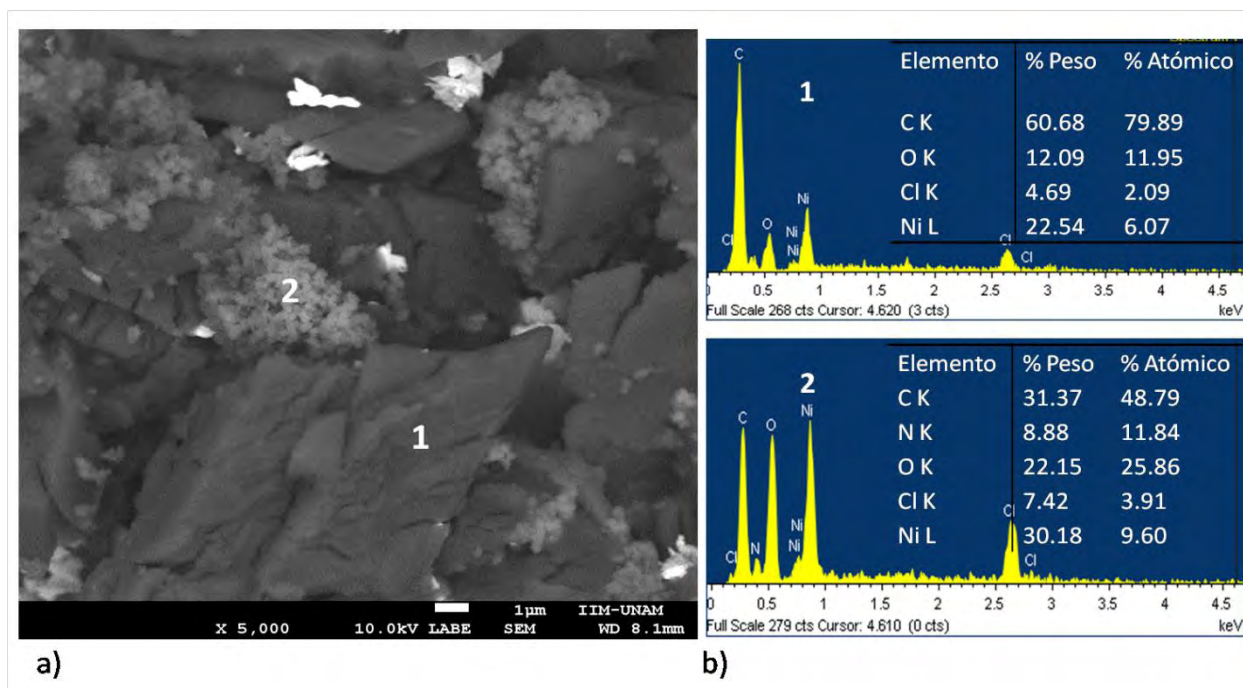
Finalmente, las características morfológicas de los compuestos binucleares de Ni(II)-*tpmc* con nitratos se determinaron mediante microscopía electrónica de barrido acoplada a espectroscopía de dispersión de rayos X, SEM-EDS. La figura 4.3.22 muestra la microscopía correspondiente, junto con los resultados del análisis por EDS.

El estudio se realizó para el compuesto después de llevado a cabo el fenómeno de adsorción. Dos fases fueron identificadas después de analizar la muestra con un haz de electrones retrodispersados. La primera, de mayor contraste, por lo tanto más ligera, presentó partículas poliédricas irregulares de alrededor de 10 μm, con una superficie corrugada, asociada a un área superficial elevada, y por tanto con una elevada capacidad de adsorción.<sup>22</sup> Esta fase se asignó al compuesto **1**, de acuerdo con la identificación por rayos X y a la composición porcentual determinada por EDS.

---

21 a) R. Miyake, C. Kuwata, Y. Masumoto, *Dalton Trans.*, 2015, **44**, 2993; b) M. Almasi, V. Zelenak, M. Opanasenko, J. Cejka, *Dalton Trans.*, 2014, **43**, 3730.

22 a) Y. Xian-Sheng, S. Miao, Z. Qin-Hui, Y. Jian-Guo, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2010, **49**, 6593; b) R. Rodríguez-Mosqueda, H. Pfeiffer, *J. Phys. Chem. C*, 2013, **117**, 13452.



**Figura 4.3.22:** a) Imagen obtenida usando electrones retrodispersados para el compuesto de Ni(II)-*tpmc* después de la adsorción de agua. b) Análisis elemental realizado por EDS.

La segunda fase, más brillante, por lo tanto más pesada, corresponde a un conjunto de partículas pequeñas de alrededor de 0.1 μm, que de acuerdo con el análisis por EDS corresponde a una fase rica en oxígeno, asignada al compuesto **2**. La aglomeración observada está relacionada con un área superficial pequeña, la cual es esperada para un compuesto que ha llevado a cabo un proceso de adsorción.<sup>22</sup> Los porcentajes elementales encontrados por EDS están de acuerdo con los encontrados por análisis elemental.

Las partículas brillantes observadas en la micrografía corresponden a la pintura de plata usada en el montaje de la muestra.

### 4.3.5 Estudio de las propiedades magnéticas de los compuestos de Ni(II)-*tpmc* con nitratos

Se determinaron las propiedades magnéticas de los compuestos de Ni(II)-*tpmc* con nitratos. Se realizaron medidas de susceptibilidad magnética a temperatura ambiente ( $\chi_M$ ) y a temperatura variable,  $\chi = f(T)$ , magnetización a campo variable y temperatura constante,  $M = f(H)$ , así como espectroscopía de resonancia paramagnética electrónica (EPR).

#### Comportamiento magnético en función de la temperatura

La tabla 8 compara el momento magnético efectivo de los compuestos **1** y **2**, calculados a partir de las medidas de susceptibilidad magnética a temperatura ambiente empleando el método de Gouy, para lo cual se utilizó la fórmula:  $\mu_{\text{ef}} = 2.828(\chi_M^{\text{C.D.}}T)^{1/2}$

Donde  $\chi_M^{\text{C.D.}}$  representa la susceptibilidad magnética molar corregida, una vez restadas las contribuciones diamagnéticas,  $\chi_M^{\text{C.D.}} = \chi_{\text{Medida}} - \chi_D$ , para lo cual se empleó la siguiente aproximación para las constantes de Pascal: <sup>23</sup>

$$\chi_D = \frac{1}{2} MM \times 10^{-6} \text{ emu mol}^{-1}, \text{ siendo MM la masa molar del compuesto}$$

**Tabla 8.** Susceptibilidad magnética a temperatura ambiente y momento magnético efectivo para los compuestos **1** y **2**

| Compuesto | $\chi_M$<br>[emu/mol]  | $\chi_D$<br>[emu/mol] | $\chi_M^{\text{C.D.}}$<br>[emu/mol] | $\mu_{\text{ef}}$ experimental<br>[MB] |
|-----------|------------------------|-----------------------|-------------------------------------|--|
| <b>1</b>  | $8.9 \times 10^{-3}$   | $5.45 \times 10^{-4}$ | $9.45 \times 10^{-3}$               | 4.75                                   |
| <b>2</b>  | $8.518 \times 10^{-3}$ | $5.92 \times 10^{-4}$ | $9.11 \times 10^{-3}$               | 4.66                                   |

La tabla 9 compara los valores experimentales obtenidos, con los calculados o teóricamente esperados para un sistema dinuclear de Ni(II). Los valores teóricos se calcularon, por un lado, considerando solamente la contribución del espín, y por el otro considerando el acoplamiento espín – orbita, por medio de las siguientes ecuaciones: <sup>24, 25</sup>

<sup>23</sup> G. A. Bain, J. F. Berry, *J. Chem. Educ.*, 2008, **85** (4), 532.

<sup>24</sup> O. Kahn, *Molecular Magnetism*, VCH Publishers, New York 1993.



$$\mu_{\text{ef}} = [\sum_i g_i \cdot S_i(S_i + 1)]^{1/2} \text{ Donde el valor de } g \text{ se tomó como } 2$$

$$\mu_{\text{ef}} = [\sum_i Li(Li + 1) + \sum_i g_i \cdot S_i(S_i + 1)]^{1/2} \text{ Donde } L = 3 \text{ y } S = 1 \text{ para níquel(II)}$$

**Tabla 9.** Comparación entre los momentos magnéticos efectivos encontrados experimentalmente y los calculados, para los compuestos **1** y **2**.

| Compuesto | $\mu_{\text{ef}}$ experimental<br>[MB] | $\mu_{\text{ef}}$ calculado<br>(solo espín) | $\mu_{\text{ef}}$ calculado<br>(espín - órbita) |
|-----------|--|---|---|
| <b>1</b>  | 4.75                                   | 4.0   | 6.3   |
| <b>2</b>  | 4.66                                   | 4.0   | 6.3   |

Los valores del momento magnético efectivo para ambos compuestos son muy similares entre sí. En ambos casos se puede observar que el momento magnético obtenido es mayor al calculado considerando únicamente la contribución del espín; por lo que puede suponerse que existe una contribución del momento angular orbital, ya que como se ha observado en muchos sistemas de níquel(II),  $L$  puede ser diferente de cero.<sup>24, 26</sup>

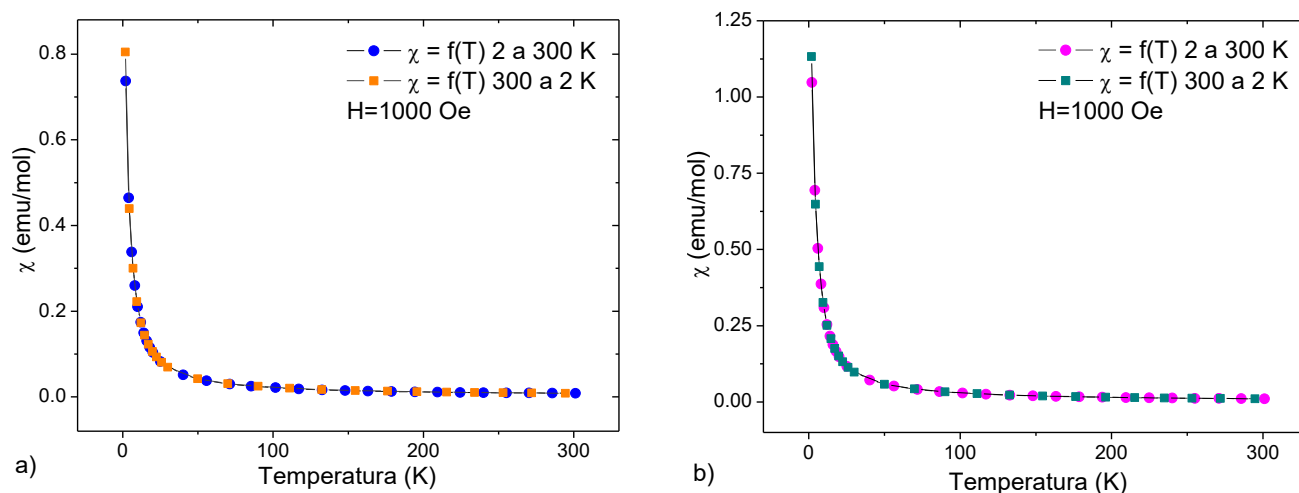
Por otro lado, los valores calculados considerando el acoplamiento espín-órbita, son mayores a los obtenidos experimentalmente para el momento magnético efectivo de ambos compuestos. De manera que existen dos posibilidades, la primera que  $L = 0$ , por lo que el momento efectivo solo sea consecuencia del momento de espín de los átomos de níquel, en cuyo caso, dichos átomos se encuentran interactuando ferromagnéticamente, lo que explicaría un valor de  $\mu_{\text{ef}}$  mayor al esperado. O que  $L \neq 0$ , presentándose un acoplamiento espín-orbita en los átomos de níquel, los cuales estarían interactuando entre sí de forma antiferromagnética.

Con la finalidad de encontrar cuál de las dos posibilidades es correcta, se llevaron a cabo estudios de susceptibilidad magnética a temperatura variable. Las medidas de susceptibilidad magnética en función de la temperatura para los compuestos **1** y **2** (figura 4.3.23) mostraron un comportamiento tipo Curie-Weiss, cuyo ajuste a altas temperaturas y bajos campos (figura

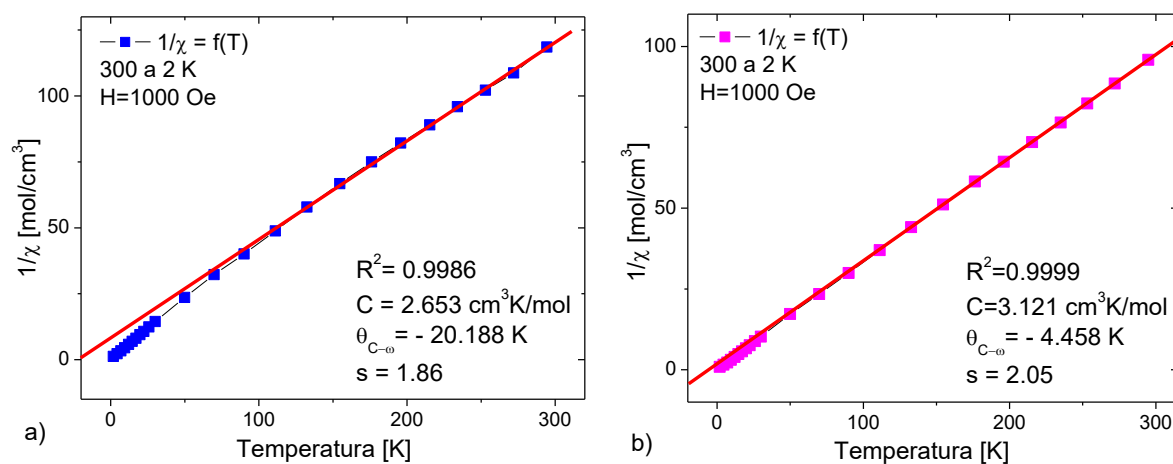
25 J. Narayanan, Tesis de doctorado, *Estudio estructural, magnético, cinético y electroquímico de los compuestos de metales de transición con un macrociclo tipo tetra-aza*, UNAM, México, 2008.

26 Huhhey J., Keiter E., Keiter R., *Química Inorgánica, Principios de Estructura y Reactividad*, Alfaomega, México 2007.

4.3.24) reveló un acoplamiento antiferromagnético entre los átomos de níquel, el cual, se desvía a bajas temperaturas, especialmente en el caso del compuesto 1.



**Figura 4.3.23:** Comparación de las medidas de susceptibilidad magnética molar en función de la temperatura de los compuestos a) 1 y b) 2.



**Figura 4.3.24:** Inverso de la susceptibilidad magnética molar en función de la temperatura para los compuestos a) 1 y b) 2. La línea roja muestra el ajuste de Curie-Weiss.

La tabla 10 resume los parámetros derivados del ajuste de Curie-Weiss. De acuerdo a la Ley de Curie, la constante C se define como:

$$C_{Curie} = n\mu_0g^2J(J+1) / 3K_B$$

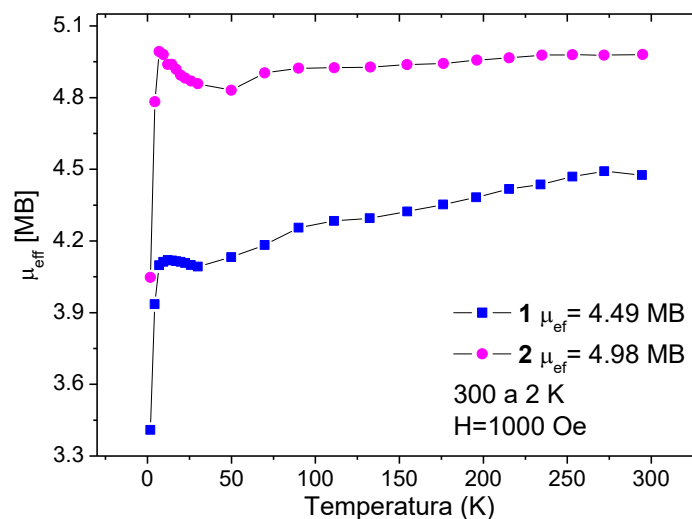
Donde para un sistema que no presenta acoplamiento espín-orbita, se puede considerar que el parámetro de Curie está directamente relacionado con el momento magnético de espín, de la forma  $C = 0.4965 S(S+1)$ .<sup>27</sup>

**Tabla 10.** Parámetros derivados del ajuste de Curie-Weiss para los compuestos **1** y **2**

| Compuesto | $C$ [ $\text{cm}^3\text{K/mol}$ ] | $\theta_{C-W}$ [K] | $S$  |
|-----------|-----------------------------------|--------------------|------|
| <b>1</b>  | 2.42                              | -27.16             | 1.86 |
| <b>2</b>  | 2.73                              | -5.94              | 2.05 |

El momento de espín encontrado para el compuesto **2** corresponde a lo esperado para un sistema binuclear de níquel(II), es decir, un sistema de 4 electrones desapareados, en el que parece no existir contribución del momento angular orbital. Por otro lado, el momento magnético de espín para el compuesto **1**, es ligeramente menor al valor esperado.

Derivado de las medidas de susceptibilidad magnética a temperatura variable, se puede calcular el momento magnético efectivo en función de la temperatura, los resultados para ambos compuestos se muestran en la figura 4.3.25. En ambos casos se observa que el comportamiento general de las curvas corresponde al de un material antiferromagnético. Sin embargo, alrededor de 40 K, se observa un ordenamiento de tipo ferromagnético.



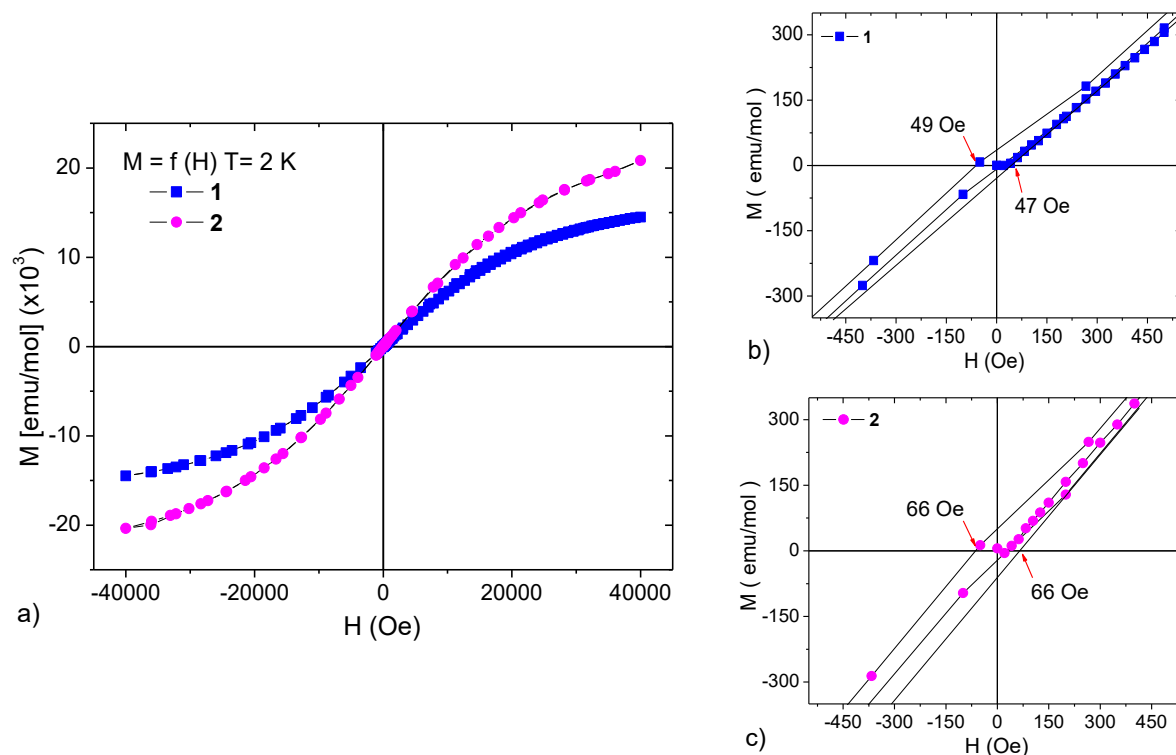
**Figura 4.3.25:** Comparación entre el momento magnético efectivo en función de la temperatura para los compuestos **1** (■) y **2** (●).

<sup>27</sup> S. Blundell, *Magnetism in Condensed Matter*, Oxford University Press, New York 2001.

Para determinar qué tipo de acoplamiento magnético se presenta a bajas temperaturas, se estudió la respuesta magnética de los compuestos **1** y **2** en función del campo magnético aplicado, de -4 T a 4 T (-40000 Oe a 40000 Oe), a una temperatura constante de 2 K.

#### Estudio magnético a campo variable, a temperatura constante de 2 K

Las medidas de magnetización en función del campo magnético aplicado (figura 4.3.24) mostraron un comportamiento similar entre los compuestos **1** y **2**. Se observó, en ambos casos, una pequeña coercitividad a campos bajos, alrededor de 100 Oe (figuras 4.3.26 b y c), lo que indica que existe un ordenamiento ferromagnético débil a 2 K, que posiblemente incremente a temperaturas menores. Lo anterior, confirma el ordenamiento observado a bajas temperaturas, en las medidas de momento efectivo en función de la temperatura para ambos compuestos.

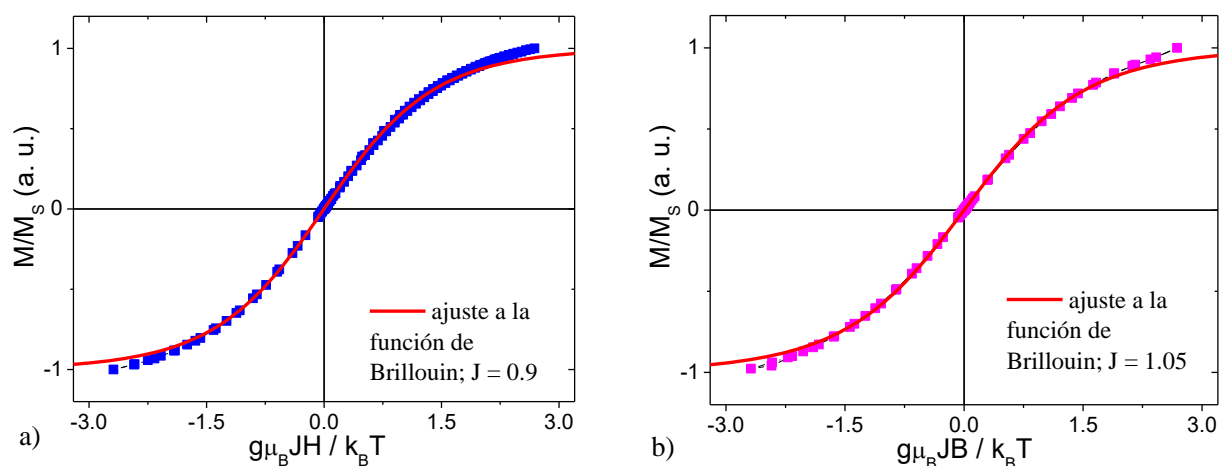


**Figura 4.3.26:** a) Magnetización en función del campo magnético aplicado para los compuestos **1** (en azul) y **2** (en rosa). Ampliación mostrando la coercitividad en la magnetización, para el compuesto **1** (b), y **2** (c).

La forma de la curva para ambos compuestos corresponde al comportamiento característico de materiales superparamagnéticos, es decir sistemas de dominios individuales, o monodominios, que no interactúan con los dominios vecinos. Al incrementarse el campo magnético aplicado, estos dominios individuales se orientan de manera conjunta, hasta alcanzar valores de magnetización de saturación elevados.

En general, los materiales paramagnéticos, y por tanto los superparamagnéticos, se pueden describir por medio de la función de Brillouin <sup>27</sup>, en la cual la relación entre la magnetización de un material y su magnetización de saturación, están en función del momento magnético total del sistema y del campo magnético aplicado.

La figura 4.3.27 muestra el ajuste de las medidas de magnetización en función del campo magnético para los compuestos 1 y 2, empleando la función de Brillouin.



**Figura 4.3.27:**  $M/M_s$  en función del campo magnético aplicado, para los compuestos 1 (a) y 2 (b). La línea roja representa el ajuste a la Función de Brillouin.

El valor del momento magnético total encontrado es de  $J = 0.9$  y  $J = 1.05$  para los compuestos 1 y 2 respectivamente. De acuerdo con la tercera regla de Hund,  $J = L + S$ , de manera que para que esto se cumpla,  $L$  debe ser igual a cero en ambos compuestos, indicando que no existe acoplamiento espín-orbita en los centros de níquel de los compuestos de Ni-*tpmc* y nitratos, y

que los valores elevados de momento efectivo encontrados se deben a un ordenamiento ferromagnético entre los átomos de níquel.

El superparamagnetismo es un fenómeno magnético que suele presentarse en nanopartículas, por lo que es importante verificar si el tamaño de partículas de nuestro material corresponde al de un sistema nanométrico. Dicha hipótesis se rechaza, ya que de acuerdo a los resultados de microscopía electrónica (SEM) (figura 4.3.22), se encuentran dos fases correspondientes a los compuestos **1** y **2** en una muestra con agua adsorbida, donde el tamaño de partícula es del orden de micras, siendo estos 10  $\mu\text{m}$  para el compuesto **1** y 0.1  $\mu\text{m}$  para el compuesto **2**. De manera que el comportamiento superparamagnético encontrado es propio de los compuestos de Ni-*tpmc* y nitratos.

### Espectroscopía de resonancia paramagnética electrónica

Los espectros de resonancia paramagnética electrónica de los compuestos **1** y **2**, muestran pequeñas diferencias en el entorno magnético de los átomos de níquel (II). La figura 4.3.28 muestra los espectros de EPR de ambos compuestos medidos a temperatura ambiente, mientras que la figura A.3.4 muestra los mismos espectros en el intervalo de 0 a 12000 G, con el campo centrado en 6020 G.

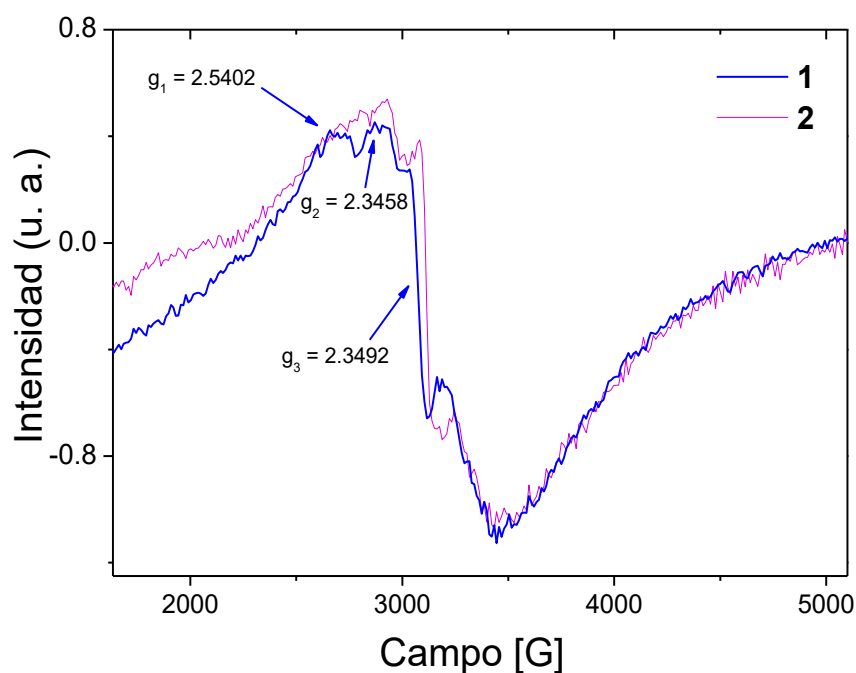
Los valores de la constante de desplazamiento magnético,  $g$ , para los compuestos **1** y **2**, se enlistan en la tabla 11. Dichos valores se calcularon haciendo uso de la condición de resonancia en EPR: <sup>28</sup>

$$h\nu = g_e H \mu_B, \text{ donde } H \text{ es el campo magnético aplicado}$$

$$\mu_B \text{ es el magnetón de Bohr, } \mu_B = 9.274 \times 10^{-24} \text{ JT}^{-1}$$

$$h \text{ es la constante de Planck, } h = 6.626 \times 10^{-34} \text{ Js}$$

28 a) J. R. Pilbrow, *Transition Ion Electron Paramagnetic Resonance*, Clarendon Press, Oxford, 1990; b) R. S. Drago, *Physical Methods for Chemists*, Second Edition, Surfside Scientific Publishers, Gainesville, Florida 1997.



**Figura 4.3.28:** Espectros de EPR en banda X para los compuestos **1** (azul) y **2** (lila). Condiciones de medida: frecuencia  $9.439 \times 10^9$  Hz, potencia 0.010 W, temperatura 296 K.

**Tabla 11.** Valores de  $g$  para los compuestos **1** y **2**, obtenidos a partir de los espectros de EPR en banda X medidos a 296 K, frecuencia  $9.439 \times 10^9$  Hz, potencia 0.010 W.

| Compuestos | $g_1$  | $g_2$  | $g_3$  |
|------------|--------|--------|--------|
| <b>1</b>   | 2.5005 | 2.3382 | 2.1957 |
| <b>2</b>   | 2.3045 | 2.1632 | ----   |

Los compuestos de níquel(II) ( $3d^8$ ) suelen ser “silenciosos en EPR”, debido que presentan desdoblamiento de campo cero (zfs) elevado, por lo que no es posible observar transiciones magnéticas electrónicas en banda X (centrada en 9 GHz).<sup>29</sup> En otros sistemas, el triplete esperado para un ion de níquel(II), se ha observado a bajas temperaturas, así como empleando técnicas de alta frecuencia, las cuales incrementan la resolución del tensor  $g$ .<sup>30</sup> Sin embargo, también se han observado en algunos casos, señales de EPR en banda X, incluso a

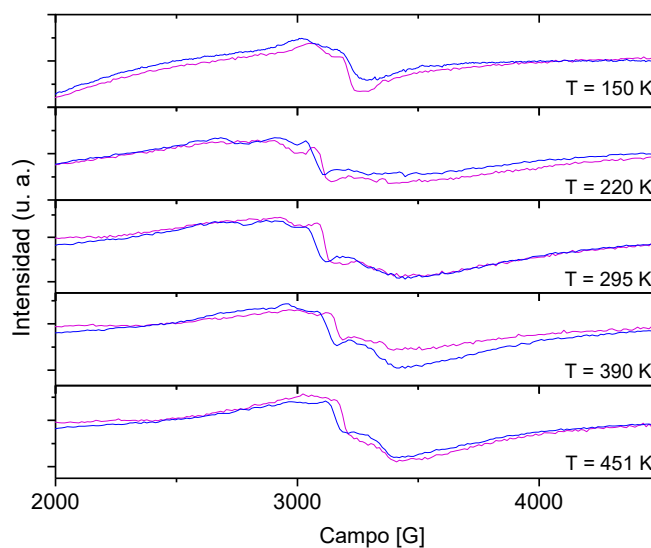
<sup>29</sup> Desrochers P., Telser J., Zvyagin S., Ozarowski A., Krzystek J., Vicic D., *Inorg. Chem.* **2006**, 45, 8930-8941

<sup>30</sup> P. J Van Dam, A. K. Klaassen, E. J. Reijerse, W. R. Hagen, *J. of Magnetic Resonance*, 1998, **130**, 140.

temperatura ambiente, las cuales han sido asociadas a transiciones denominadas “doble salto cuántico”, correspondientes a transiciones de segundo orden.<sup>31</sup>

En nuestro caso, se observa una clara transición a temperatura ambiente para ambos compuestos, para **1** con  $g_3 = 2.1957$ , mientras que para **2** con  $g_2 = 2.1632$ ; las cuales están asociadas al denominado doble salto cuántico.

La figura 4.3.29 compara los espectros de EPR de los compuestos **1** y **2** a diferentes temperaturas, desde 150 K hasta 451 K. Se puede observar que a alta temperatura, 451 K, los espectros de ambos compuestos son muy similares, confirmando que ambos corresponden al compuesto **1**. Cabe mencionar que una vez finalizadas las medidas, se observó en el tubo de cuarzo del compuesto **2**, una gran condensación de agua y cambio de color de lila a azul, debido a la desorción de agua al subir la temperatura, evidenciando el proceso de adsorción-desorción y confirmando la gran capacidad de almacenamiento de agua del compuesto. La figura A.3.5, muestra el tubo con la muestra recuperada.



**Figura 4.3.29:** Espectros de EPR en banda X para los compuestos **1** (azul) y **2** (lila) medidos a diferentes temperaturas. Condiciones de medida: frecuencia  $9.441 \times 10^9$  Hz, potencia 0.01017 W, a) temperatura 150 K; b) temperatura 220 K; c) temperatura 296 K; d) temperatura 390 K; e) temperatura 451 K.

31 R. Vicente, A. Escuer, J. Ribas, *Inorg. Chem.*, 1993, **32**, 6117.



### 4.3.6 Determinación de una estructura cristalina adicional para los compuestos de Ni(II)-*tpmc* con nitratos

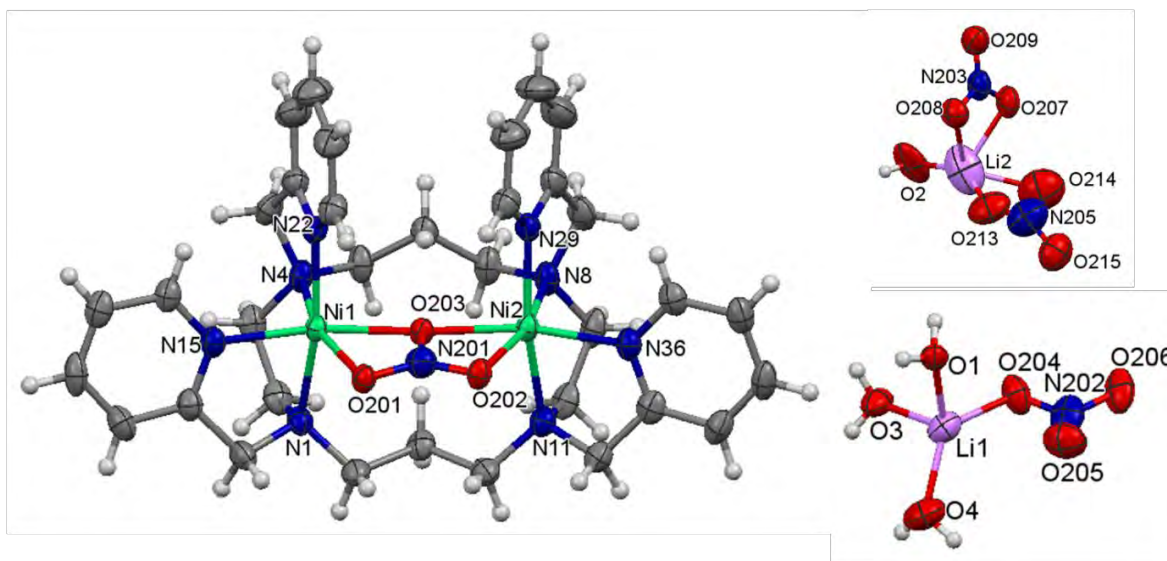
De la mezcla de reacción de la cual se obtuvieron cristales del compuesto **1**, se obtuvieron otros cristales correspondientes al compuesto  $[\text{Ni}_2(\text{tpmc})(\mu\text{-NO}_3)](\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})[\text{LiNO}_3(\text{H}_2\text{O})_3][\text{LiOH}(\text{NO}_3)_2]$ , el cual, en principio, podría participar como un posible intermediario en la reacción de intercambio de ligante. La tabla 12 resume los parámetros cristalográficos correspondientes.

**Tabla 12:** Parámetros cristalográficos y de refinamiento de los compuestos binucleares de níquel (II) con *tpmc* y nitratos

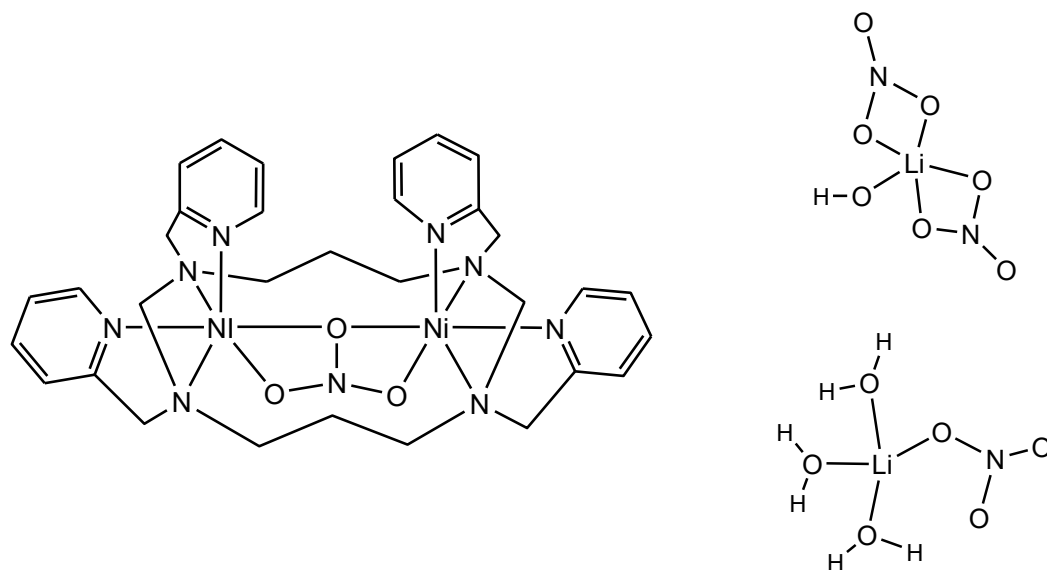
| Compuesto                                   | $[\text{Ni}_2(\text{tpmc})(\mu\text{-NO}_3)](\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})[\text{LiNO}_3(\text{H}_2\text{O})_3][\text{LiOH}(\text{NO}_3)_2]$                          |   |   |
|---|--|---|---|
| Fórmula empírica                            | $\text{C}_{34} \text{H}_{53} \text{Li}_2 \text{N}_{13} \text{Ni}_2 \text{O}_{20}$  | Intervalo de indexación                           | $-14 \leq h \leq 12,$   |
| Peso fórmula                                | 1095.19  |   | $-23 \leq k \leq 23,$   |
| Temperatura                                 | 298(2) K   |   | $-27 \leq l \leq 29$  |
| Longitud de onda                            | 0.71073 Å  | Reflexiones colectadas                            | 28191   |
| Sistema Cristalino                          | Monoclínico  | Reflexiones independientes                        | 10511 [ $R(\text{int}) = 0.0496$ ]                                |
| Grupo espacial                              | $P 2_1/n$  | Completado a theta<br>( $\theta = 25.242^\circ$ ) | 99.9 %  |
| Parámetros de red                           | $a = 11.2758(9) \text{ \AA}$<br>$b = 18.3167(12) \text{ \AA}$<br>$c = 22.6927(17) \text{ \AA}$<br>$\alpha = 90^\circ$<br>$\beta = 101.928(5)^\circ$<br>$\gamma = 90^\circ$ | Método de refinamiento                            | Matriz de mínimos cuadrados (Full matrix least squares on $F^2$ ) |
| Volumen                                     | $4585.6(6) \text{ \AA}^3$  | Datos / restricciones /<br>parámetros             | 10511 / 602 / 824   |
| Z   | 4  | S (Ajuste sobre $F^2$ )                           | 1.040   |
| Densidad (calculada)                        | $1.586 \text{ Mg/m}^3$   | Indice R final [ $I > 2\sigma(I)$ ]               | $R1 = 0.0513,$<br>$wR2 = 0.1380$                                  |
| Coefficiente de absorción                   | $0.914 \text{ mm}^{-1}$  | Indice R (global)                                 | $R1 = 0.0742,$<br>$wR2 = 0.1579$                                  |
| F(000)                                      | 2280   | Coefficiente de extinción                         | n/a   |
| Tamaño de cristal /<br>color / forma        | 0.366 x 0.358 x 0.160<br>mm / azul /<br>prismático   | Parámetro de estructura<br>absoluta               | ----  |
| Intervalo $\theta$ para<br>datos colectados | 1.441 to $27.530^\circ$  | Pico máximo y mínimo                              | 0.792 and $-1.343 \text{ e. \AA}^{-3}$                            |

La unidad asimétrica del compuesto de Ni(II)-*tpmc* se compone de un catión  $[\text{Ni}_2(\text{tpmc})(\mu\text{-NO}_3)]^{3+}$ , también presente en los compuestos análogos **1** y **2**, de un nitrato, una molécula de agua, una molécula del compuesto  $\text{Li}(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})_3$ , y una del anión  $[\text{LiOH}(\text{NO}_3)_2]^{2-}$ . La figura

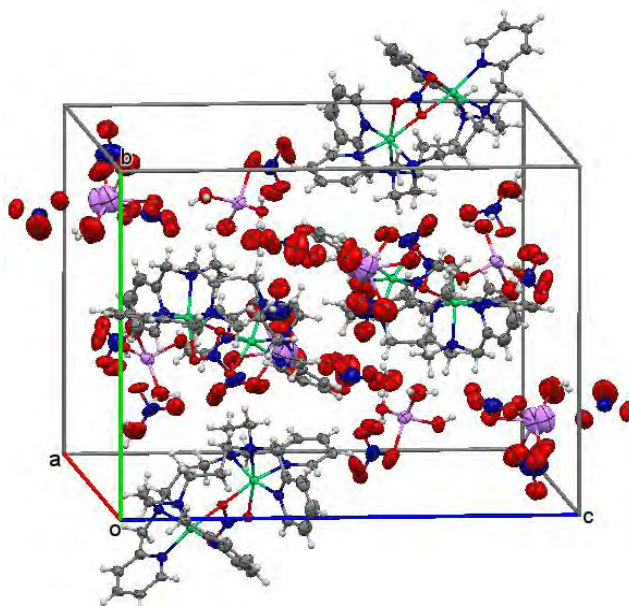
4.3.30 muestra el catión y las entidades de litio presentes en el compuesto, mientras que la figura 4.3.31 muestra una representación plana de estos. La celda unidad del compuesto se muestra en la figura 4.3.32.



**Figura 4.3.30:** Estructura molecular del catión  $[\text{Ni}_2(\text{tpmc})(\mu\text{-NO}_3)]^{3+}$  y de las entidades de litio  $\text{Li}(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})_3$  y  $[\text{LiOH}(\text{NO}_3)_2]^{2-}$  presentes en el compuesto  $[\text{Ni}_2(\text{tpmc})(\mu\text{-NO}_3)](\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})[\text{LiNO}_3(\text{H}_2\text{O})_3][\text{LiOH}(\text{NO}_3)_2]$ .



**Figura 4.3.31:** Representación plana del catión  $[\text{Ni}_2(\text{tpmc})(\mu\text{-NO}_3)]^{3+}$  y de las entidades de litio  $\text{Li}(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})_3$  y  $[\text{LiOH}(\text{NO}_3)_2]^{2-}$  presentes en el compuesto  $[\text{Ni}_2(\text{tpmc})(\mu\text{-NO}_3)](\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})[\text{LiNO}_3(\text{H}_2\text{O})_3][\text{LiOH}(\text{NO}_3)_2]$ .



**Figura 4.3.32:** Celda unidad del compuesto  $[\text{Ni}_2(\text{tpmc})(\mu\text{-NO}_3)](\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})[\text{LiNO}_3(\text{H}_2\text{O})_3][\text{LiOH}(\text{NO}_3)_2]$ .

En la tabla 13 se presentan las distancias y ángulos de enlace alrededor de los átomos de níquel del compuesto, mientras que en la tabla 14 se presentan las distancias y ángulos de enlace para las entidades de litio presentes en el compuesto.

**Tabla 13.** Distancias y ángulos de enlace seleccionados de los átomos de níquel en el compuesto  $[\text{Ni}_2(\text{tpmc})(\mu\text{-NO}_3)](\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})[\text{LiNO}_3(\text{H}_2\text{O})_3][\text{LiOH}(\text{NO}_3)_2]$ .

| Distancias [Å] |            | Ángulos [°]         |            |                     |            |
|----------------|------------|---------------------|------------|---------------------|------------|
| Ni(1)-O(201)   | 2.177(2)   | Ni(1)-O(203)-Ni(2)  | 174.82(11) | N(29)-Ni(2)-N(36)   | 93.98(11)  |
| Ni(1)-O(203)   | 2.0620(19) | O(203)-Ni(1)-N(15)  | 164.07(9)  | N(29)-Ni(2)-O(203)  | 91.88(9)   |
| Ni(2)-O(202)   | 2.168(2)   | N(22)-Ni(1)-O(203)  | 91.36(9)   | N(36)-Ni(2)-O(203)  | 161.30(9)  |
| Ni(2)-O(203)   | 2.0701(19) | N(22)-Ni(1)-N(15)   | 92.36(10)  | N(29)-Ni(2)-N(8)    | 81.27(11)  |
| Ni1)-N(22)     | 2.058(3)   | O(203)-Ni(1)-N(4)   | 100.51(9)  | N(36)-Ni(2)-N(8)    | 95.48(10)  |
| Ni(1)-N(15)    | 2.079(3)   | N(15)-Ni(1)-N(4)    | 95.35(10)  | O(203)-Ni(2)-N(8)   | 102.97(9)  |
| Ni(1)-N(4)     | 2.116(3)   | N(22)-Ni(1)-N(4)    | 82.10(11)  | N(29)-Ni(2)-N(11)   | 165.37(10) |
| Ni(1)-N(1)     | 2.138(3)   | N(22)-Ni(1)-N(1)    | 166.13(11) | N(36)-Ni(2)-N(11)   | 81.15(11)  |
| Ni(2)-N(29)    | 2.062(3)   | N(15)-Ni(1)-N(1)    | 81.22(10)  | O(203)-Ni(2)-N(11)  | 97.09(9)   |
| Ni(2)-N(36)    | 2.066(3)   | N(4)-Ni(1)-N(1)     | 86.25(11)  | N(8)-Ni(2)-N(11)    | 85.45(11)  |
| Ni(2)-N(8)     | 2.109(3)   | O(203)-Ni(1)-N(1)   | 98.17(9)   | O(203)-Ni(2)-O(202) | 61.89(7)   |
| Ni(2)-N(11)    | 2.152(3)   | O(203)-Ni(1)-O(201) | 62.39(7)   | N(29)-Ni(2)-O(202)  | 98.06(10)  |
|                |            | N(15)-Ni(1)-O(201)  | 101.74(9)  | N(36)-Ni(2)-O(202)  | 99.66(9)   |
|                |            | N(22)-Ni(1)-O(201)  | 98.01(9)   | N(8)-Ni(2)-O(202)   | 164.85(9)  |
|                |            | N(4)-Ni(1)-O(201)   | 162.89(9)  | N(11)-Ni(2)-O(202)  | 96.36(10)  |
|                |            | N(1)-Ni(1)-O(201)   | 95.34(10)  |                     |            |

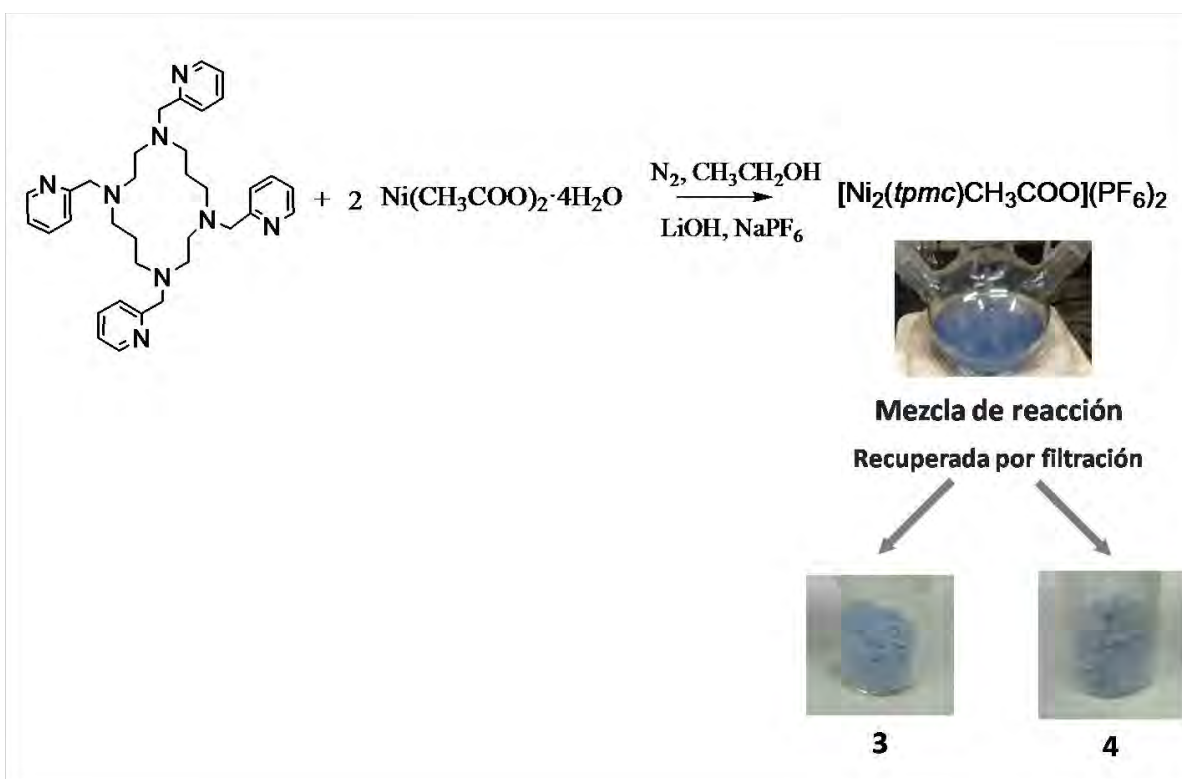
**Tabla 14.** Distancias y ángulos de enlace para las entidades de litio presentes en el compuesto  $[\text{Ni}_2(\text{tpmc})(\mu\text{-NO}_3)](\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})[\text{LiNO}_3(\text{H}_2\text{O})_3][\text{LiOH}(\text{NO}_3)_2]$ .

| $\text{Li}(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})_3$ |           | $[\text{LiOH}(\text{NO}_3)_2]^{2-}$ |           |
|--|-----------|-------------------------------------|-----------|
| Distancias [Å]                                 |           |                                     |           |
| Li(1)-O(4)                                     | 1.917(7)  | Li(2)-O(213)                        | 1.66(5)   |
| Li(1)-O(3)                                     | 1.964(7)  | Li(2)-O(2)                          | 2.02(2)   |
| Li(1)-O(1)                                     | 1.981(7)  | Li(2)-O(214)                        | 2.27(5)   |
| Li(1)-O(204)                                   | 1.982(18) | Li(2)-O(207)                        | 2.30(6)   |
|  |           | Li(2)-O(208)                        | 2.57(6)   |
| Ángulos [°]                                    |           |                                     |           |
| O(4)-Li(1)-O(3)                                | 100.4(3)  | O(213)-Li(2)-O(207)                 | 100.1(17) |
| O(4)-Li(1)-O(1)                                | 127.7(4)  | O(2)-Li(2)-O(207)                   | 116(3)    |
| O(3)-Li(1)-O(1)                                | 97.1(3)   | O(214)-Li(2)-O(207)                 | 74.5(13)  |
| O(4)-Li(1)-O(204)                              | 125.4(11) | O(213)-Li(2)-O(208)                 | 86.2(19)  |
| O(3)-Li(1)-O(204)                              | 98.6(5)   | O(2)-Li(2)-O(208)                   | 112(3)    |
| O(1)-Li(1)-O(204)                              | 99.6(12)  | O(207)-Li(2)-O(208)                 | 52.4(13)  |
|  |           | O(213)-Li(2)-O(2)                   | 143(3)    |
|  |           | O(213)-Li(2)-O(214)                 | 64.7(17)  |
|  |           | O(2)-Li(2)-O(214)                   | 127(3)    |

## Capítulo 4 Resultados y discusión

### Sección 4.4 Compuestos binucleares de níquel (II)-*tpmc* con acetato

La reacción entre el acetato de níquel y el macrociclo *tpmc* dio lugar a una mezcla azul rey, de la cual se recuperaron dos productos por diferencia de solubilidad, mediante la adición de hexafluorofosfato de sodio. Para precipitar el primer producto, de color azul cielo:  $\alpha$ - $[\text{Ni}_2(\text{tpmc})(\text{CH}_3\text{COO})_2](\text{PF}_6)_2$ , **3**, fue necesario agregar un equivalente del contraion hexafluorofosfato. Mientras que, para recuperar el segundo producto, disuelto en la mezcla de reacción, se requirió adicionar un segundo equivalente, obteniendo el compuesto azul grisáceo:  $\beta$ - $[\text{Ni}_2(\text{tpmc})(\text{CH}_3\text{COO})_2](\text{PF}_6)_2$ , **4**. La reacción se realizó varias veces obteniendo siempre los mismos productos. La figura 4.4.1 esquematiza el proceso de obtención de los compuestos de Ni(II)-*tpmc* con acetatos.



**Figura 4.4.1:** Representación esquemática de la recuperación de los productos **3** y **4**.

El análisis elemental reveló la presencia de moléculas de disolvente en los compuestos **3** y **4**, por lo que éstos fueron sometidos a un tratamiento térmico adicional de 3 h a 80 °C en una estufa de vacío. La tabla 15 muestra los resultados del análisis elemental después del tratamiento térmico. Se puede ver que existe una mínima diferencia entre la composición de los compuestos **3** y **4**. El análisis de ambos compuestos coincide con los porcentajes calculados para la fórmula:  $[\text{Ni}_2(\text{tpmc})(\text{CH}_3\text{COO})_2](\text{PF}_6)_2$ : %C 41.86, %H 4.622, %N 10.278.

**Tabla 15.** Composición porcentual determinada mediante análisis elemental para los compuestos **3** y **4**.

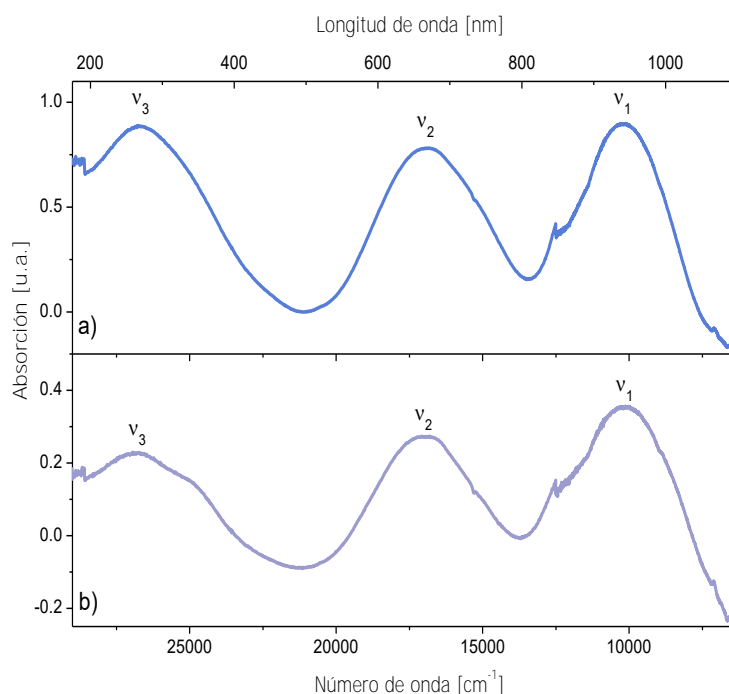
| Compuestos | <b>3</b>       | <b>4</b>      |
|------------|----------------|---------------|
| % C        | 41.995 ± 0.078 | 42.81 ± 0.002 |
| % H        | 4.465 ± 0.191  | 4.065 ± 0.018 |
| % N        | 10.58 ± 0.071  | 11.33 ± 0.002 |

La geometría de los centros metálicos de los compuestos se determinó mediante espectroscopía electrónica en la región del UV-Visible, en estado sólido empleando la técnica de reflectancia difusa. Los espectros correspondientes se muestran en figura 4.4.2. Existe una gran similitud entre ellos, a su vez, las bandas observadas corresponden a las transiciones *d-d* esperadas para un compuesto de níquel(II),  $d^8$ , en un entorno octaédrico.<sup>1, 2</sup> El espectro del compuesto **3** presenta el primer máximo de absorción en 990 nm ( $10,104 \text{ cm}^{-1}$ ), correspondiente a la transición  ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{2g} (F) (v^1)$ , una segunda banda a 592 nm ( $16,897 \text{ cm}^{-1}$ ) correspondiente a las transición  ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g} (F) (v^2)$ , y una tercera en 376 nm ( $26,585 \text{ cm}^{-1}$ ). Mientras que en el espectro del compuesto **4** el primer máximo de absorción se encuentra en 985 nm ( $10,156 \text{ cm}^{-1}$ ), el segundo en 585 nm ( $17,079 \text{ cm}^{-1}$ ) y el tercero en 372 nm ( $26,891 \text{ cm}^{-1}$ ) con un hombro en 404 nm ( $24,758 \text{ cm}^{-1}$ ).

1 A. P. Lever, *Inorganic Electronic Spectroscopy*, Second Edition, Elsevier, Netherlands 1984.

2 a) J. Huhhey, E. Keiter, R. Keiter, *Química Inorgánica, Principios de Estructura y Reactividad*, Alfaomega, México 2007; b) Cotton A., Wilkinson G., *Advanced Inorganic Chemistry*, fifth edition, John Wiley and Sons, 1988.

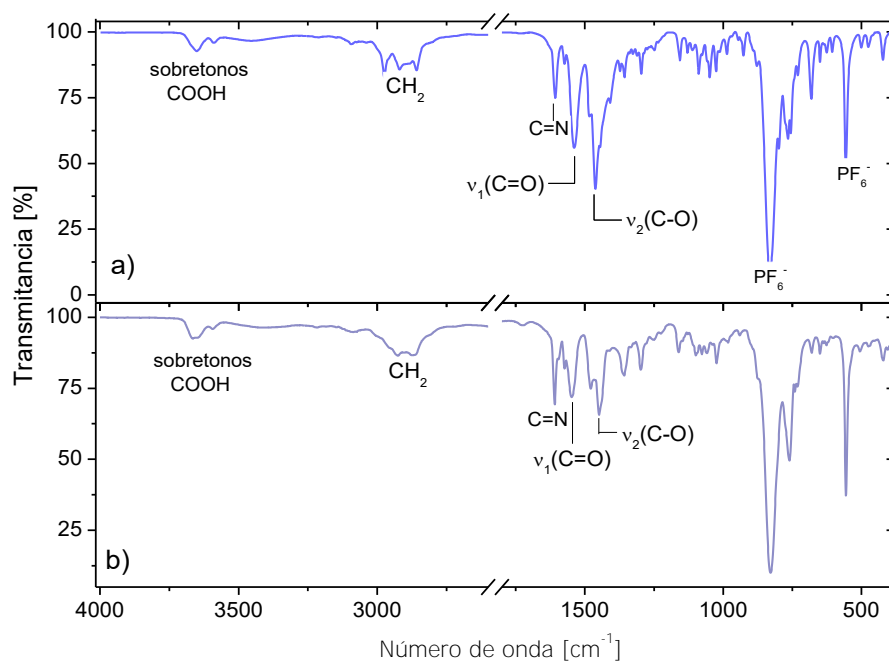
Los máximos de adsorción en el espectro del compuesto **4** se encuentran ligeramente desplazados a mayor energía respecto a los del compuesto **3**, siendo esto consistente con el ligero cambio de color observado. Al igual que en los compuestos de Ni(II)-*tpmc* y nitratos, en este caso se obtuvieron compuestos binucleares de níquel(II) hexacoordinados.



**Figura 4.4.2:** Espectros electrónicos en estado sólido de los compuestos de Ni(II)-*tpmc* y acetatos: a) **3** y b) **4**.

La figura 4.4.3 compara los espectros de infrarrojo de los compuestos **3** y **4** después del tratamiento térmico. Los espectros son muy similares entre sí, confirmando la presencia de los mismos grupos funcionales en ambos compuestos. Se puede ver que las bandas más intensas corresponden a la vibración del enlace P-F del contraión hexafluorofosfato.<sup>3</sup> La tabla 16 muestra la asignación de las principales bandas.<sup>3</sup> La figura A.3.6 muestra los espectros de FTIR de ambos compuestos antes del tratamiento térmico, mismos que confirman la presencia de moléculas de disolvente y la necesidad de realizar un tratamiento térmico adicional a las muestras.

<sup>3</sup> G. Socrates, *Infrared Characteristic Group Frequencies, Tables and Charts*, John Wiley and Sons, Second Edition, UK 1994.

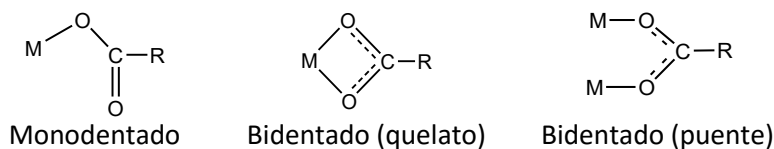


**Figura 4.4.3:** Espectros en el infrarrojo medio de los compuestos a) **3** y b) **4** después de tratamiento térmico.

**Tabla 16:** Bandas seleccionadas de los espectros de infrarrojo de los compuestos **3** y **4**.

| Compuesto <b>3</b>         |                            |  | Compuesto <b>4</b>         |                            |  |
|----------------------------|----------------------------|--|----------------------------|----------------------------|--|
| P-F<br>[cm <sup>-1</sup> ] | C=N<br>[cm <sup>-1</sup> ] | COO <sup>-</sup><br>ν <sub>1</sub> (C=O) [cm <sup>-1</sup> ] | P-F<br>[cm <sup>-1</sup> ] | C=N<br>[cm <sup>-1</sup> ] | COO <sup>-</sup><br>ν <sub>2</sub> (C-O) [cm <sup>-1</sup> ] |
| 833                        | 1611                       | 1540   | 831.5                      | 1614                       | 1546   |
| 558                        | 681                        | 1463   | 559.5                      | 683                        | 1444   |

La posición de las bandas de vibración de los enlaces ν<sub>1</sub>[C=O] y ν<sub>2</sub>[C-O] para el grupo carboxilato, así como a la diferencia energética entre ellas, permite asignar su modo de coordinación. De manera general un grupo acetato presenta tres modos principales de coordinación: <sup>4</sup>

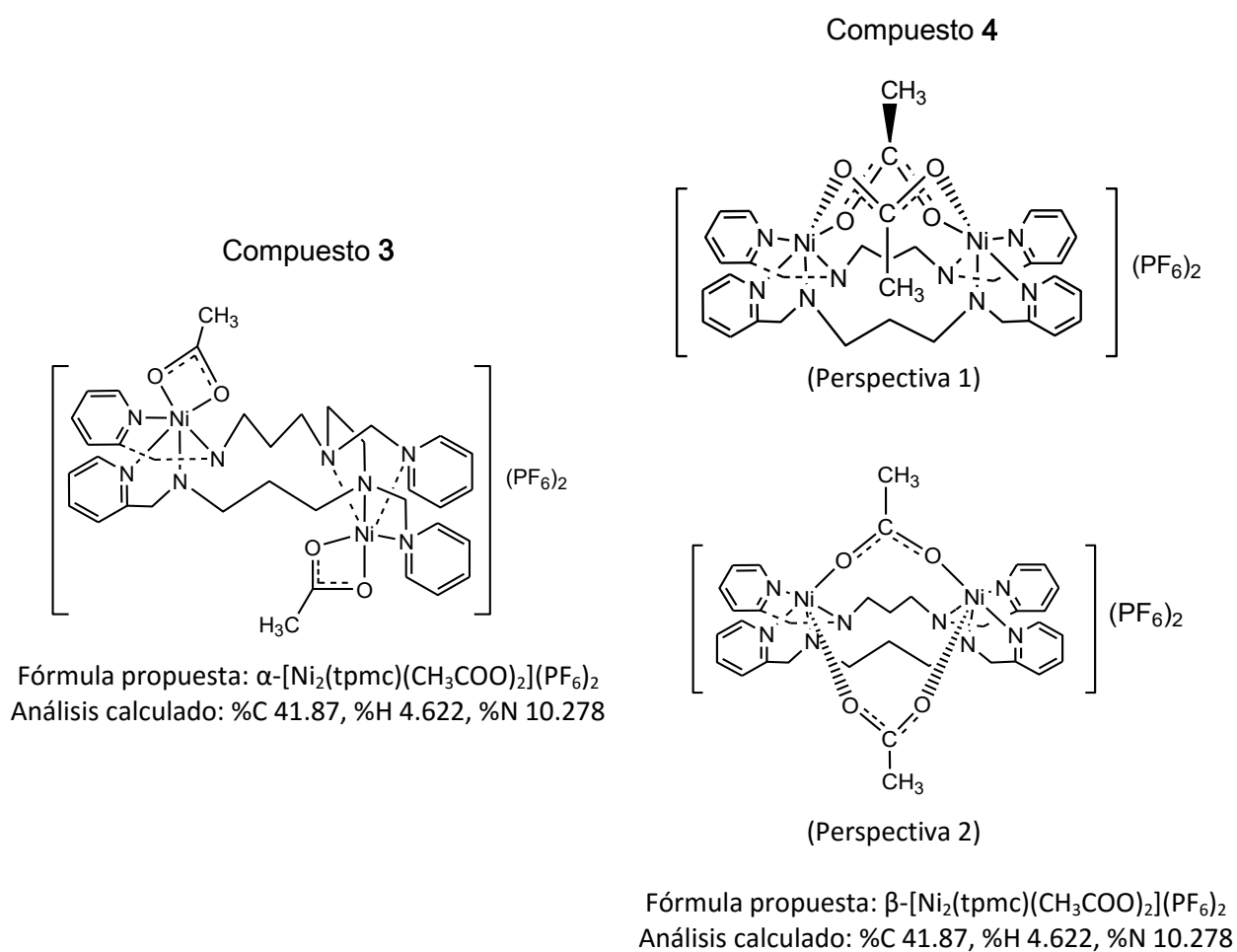


<sup>4</sup> K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, John Wiley and Sons, UK 1986



Para el compuesto **3**, la diferencia entre las bandas  $\nu_1$  y  $\nu_2$  es de  $77\text{ cm}^{-1}$ , mientras que para el compuesto **4** el  $\Delta\nu = 102\text{ cm}^{-1}$ . En ambos casos el grupo acetato se considera como ligante bidentado, lo cual confirma el número de coordinación de seis para el ion de níquel (II). Para el compuesto **3** el grupo carboxilato está actuando como ligante quelante, mientras que para el compuesto **4** como ligante puente. <sup>4</sup>

Las estructuras propuestas para los compuestos **3** y **4**, de acuerdo a la caracterización espectroscópica y los resultados encontrados por análisis elemental, se muestran en la figura 4.4.4. Se puede concluir que los compuestos **3** y **4** son isómeros estructurales.



**Figura 4.4.4:** Estructuras propuestas para los compuestos de Ni(II)-*tpmc* y acetatos.

#### 4.4.1 Estudio de las propiedades magnéticas de los compuestos de Ni(II)-*tpmc* con acetatos

Con la finalidad de determinar las propiedades magnéticas de los compuestos de Ni(II)-*tpmc* con acetatos, se realizaron medidas de susceptibilidad magnética a temperatura ambiente ( $\chi_M$ ) y a temperatura variable,  $\chi = f(T)$ , medidas de magnetización a campo variable y temperatura constante,  $M = f(H)$ , así como de espectroscopía de resonancia paramagnética electrónica (EPR). A continuación se describen los resultados.

##### Comportamiento magnético en función de la temperatura

La tabla 17 compara el momento magnético efectivo de los compuestos **1** y **2**, calculados a partir de las medidas de susceptibilidad magnética a temperatura ambiente empleando el método de Gouy. En la misma tabla se comparan los valores obtenidos, con los esperados teóricamente considerando solamente la contribución del espín.<sup>5,6</sup>

**Tabla 17.** Susceptibilidad magnética a temperatura ambiente y momento magnético efectivo para los compuestos **3** y **4**. Se comparan los momentos magnéticos efectivos encontrados experimentalmente con el teóricamente esperado.

| Compuesto | $\chi_M$<br>[emu/mol] | $\chi_D$<br>[emu/mol] | $\chi_M^{C.D.}$<br>[emu/mol] | $\mu_{ef}$ experimental<br>[MB] | $\mu_{ef}$ calculado<br>(solo espín) |
|-----------|-----------------------|-----------------------|------------------------------|---------------------------------|--------------------------------------|
| <b>3</b>  | $4.55 \times 10^{-3}$ | $5.45 \times 10^{-4}$ | $5.09 \times 10^{-3}$        | 3.48                            | 4.0                                  |
| <b>4</b>  | $7.5 \times 10^{-3}$  | $5.45 \times 10^{-4}$ | $8.03 \times 10^{-3}$        | 4.38                            | 4.0                                  |

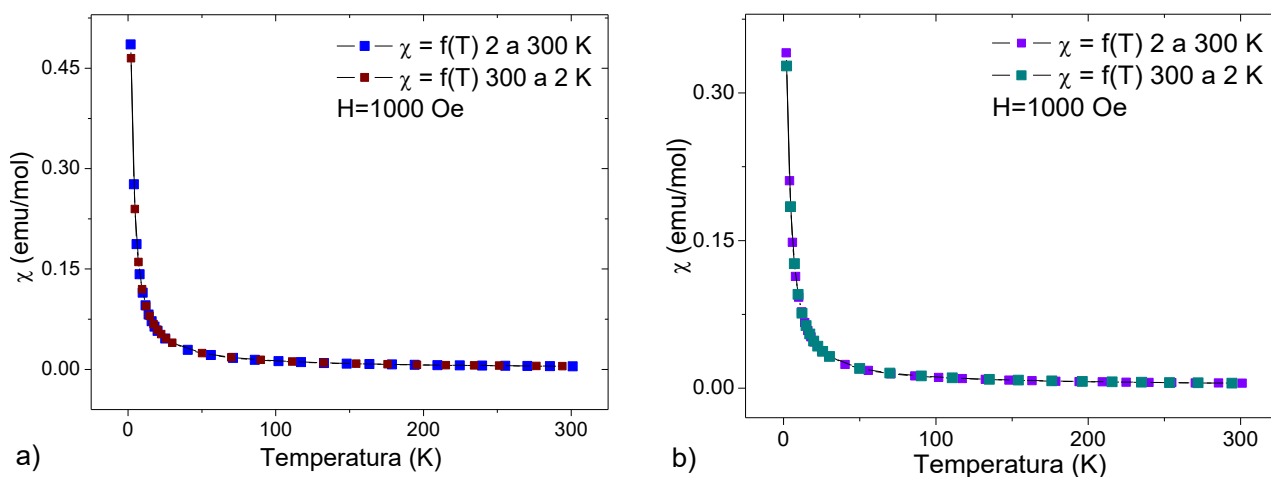
Los valores del momento magnético efectivo para ambos compuestos son muy cercanos a los esperados para un sistema dinuclear de níquel(II), en donde solo existe contribución del momento de espín, es decir donde el momento angular orbital  $L = 0$ . Sin embargo, existe diferencia entre los valores encontrados y el esperado. Para el compuesto **3**, el valor es ligeramente menor, por lo que se puede suponer que la interacción entre los átomos de níquel en el compuesto es de tipo antiferromagnética; mientras que para el compuesto **4**, el valor es

<sup>5</sup> O. Kahn, *Molecular Magnetism*, VCH Publishers, New York 1993.

<sup>6</sup> J. Narayanan, Tesis de doctorado, *Estudio estructural, magnético, cinético y electroquímico de los compuestos de metales de transición con un macrociclo tipo tetra-aza*, UNAM, México, 2008.

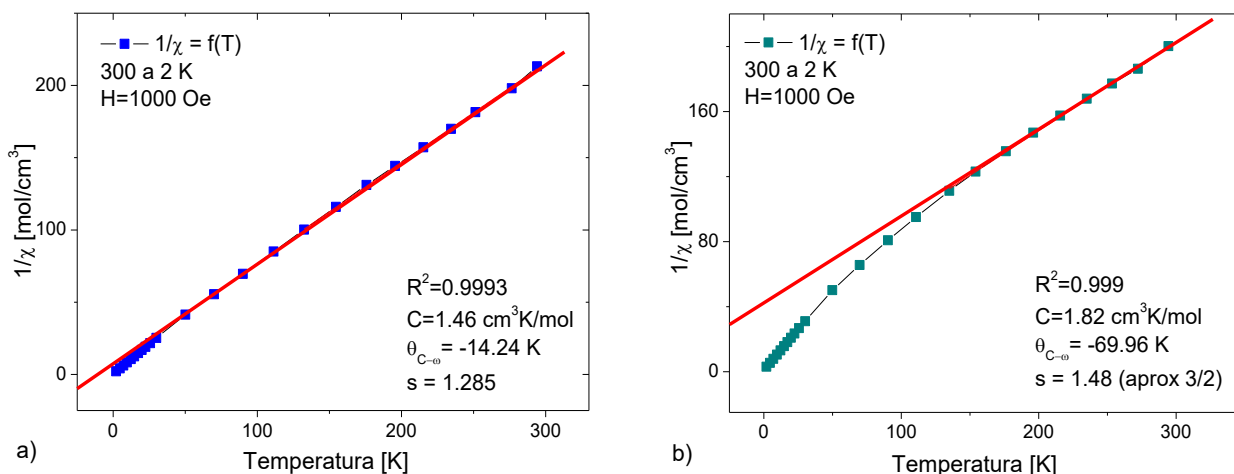
ligeramente mayor al calculado, lo que hace pensar que existe una interacción ferromagnética entre los centros metálicos del compuesto.

Con la finalidad de estudiar más a fondo el comportamiento magnético de los compuestos de Ni-*tpmc* y acetatos, se llevaron a cabo medidas de susceptibilidad magnética a temperatura variable. Las gráficas correspondientes se muestran en la figura 4.4.5.



**Figura 4.4.5:** Medidas de susceptibilidad magnética molar en función de la temperatura de los compuestos a) **3** y b) **4**.

De acuerdo con el ajuste realizado a altas temperaturas y bajos campos, mostrado en la figura 4.4.6, ambos compuestos presentan un comportamiento tipo Curie-Weiss, con acoplamiento antiferromagnético entre los átomos de níquel. Sin embargo, se puede observar que para el compuesto **4**, hay una clara desviación a bajas temperaturas, lo que revela la contribución de un segundo ordenamiento. La tabla 18 resume los parámetros derivados del ajuste de Curie-Weiss.



**Figura 4.4.6:** Inverso de la susceptibilidad magnética molar en función de la temperatura para los compuestos a) **3** y b) **4**. La línea roja muestra el ajuste de Curie-Weiss.

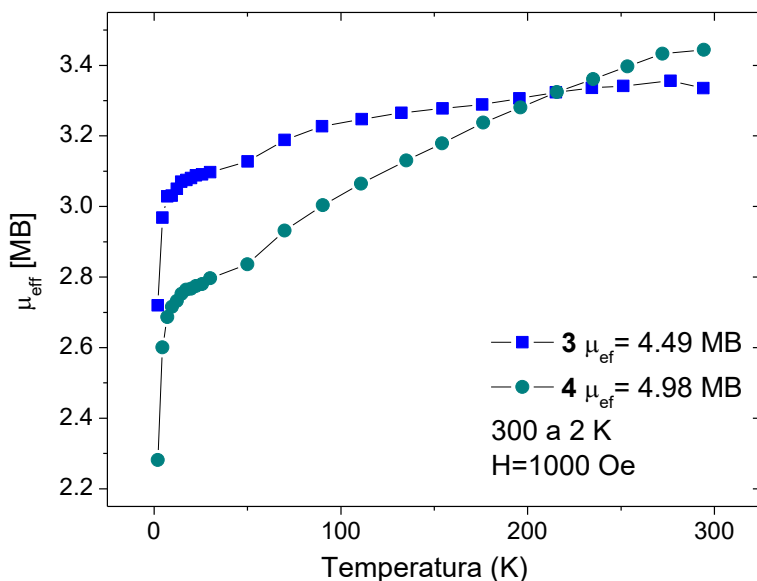
**Tabla 18.** Parámetros derivados del ajuste de Curie-Weiss para los compuestos **3** y **4**

| Compuesto | C [cm <sup>3</sup> K/mol] | θ <sub>C-W</sub> [K] | S    |
|-----------|---------------------------|----------------------|------|
| <b>3</b>  | 1.46                      | -14.24               | 1.28 |
| <b>4</b>  | 1.82                      | -69.96               | 1.48 |

Los valores para el momento de espín encontrados para ambos compuestos son menores a lo esperado para un sistema binuclear de níquel(II) con 4 electrones desapareados, lo que coincide con el ajuste encontrado, confirmando una interacción antiferromagnética entre los átomos de níquel.

En la figura 4.4.7 se comparan las gráficas de momento magnético efectivo en función de la temperatura para los compuestos **3** y **4**.

Para el compuesto **3**, se observa un comportamiento que se ajusta bastante al característico de un acoplamiento antiferromagnético. Para dicho compuesto, se encuentra que el  $\mu_{\text{ef}} = 3.35$  MB, valor que coincide con el encontrado a través de las medidas de susceptibilidad magnética a temperatura ambiente.



**Figura 4.4.7:** Momento magnético efectivo en función de la temperatura para los compuestos **3**(■) y **4**(●).

En el caso del compuesto **4**, la gráfica de momento efectivo en función de la temperatura muestra un comportamiento atípico, en el que se observa un incremento constante del momento efectivo. Dicho comportamiento se ha atribuido en otros sistemas a base de níquel(II) octaédrico, a un efecto de desdoblamiento de campo cero (zfs).<sup>7</sup> En el cual se presenta una interacción magnética debido al acoplamiento entre los electrones del níquel y los electrones de sus átomos vecinos. El efecto de zfs se presenta como consecuencia de la distorsión de la geometría octaédrica de los átomos de níquel. Es posible que dicho efecto explique los resultados encontrados para el compuesto **4**, como son la desviación de la susceptibilidad a bajas temperaturas, el momento efectivo y momento de spin con valores menores a lo esperado, y el comportamiento atípico del momento efectivo en función de la temperatura.

Recordando las estructuras propuestas de acuerdo a la caracterización espectroscópica (figura 4.4.4) hay una diferencia estructural entre ambos compuestos. Para el compuesto **3** se propuso

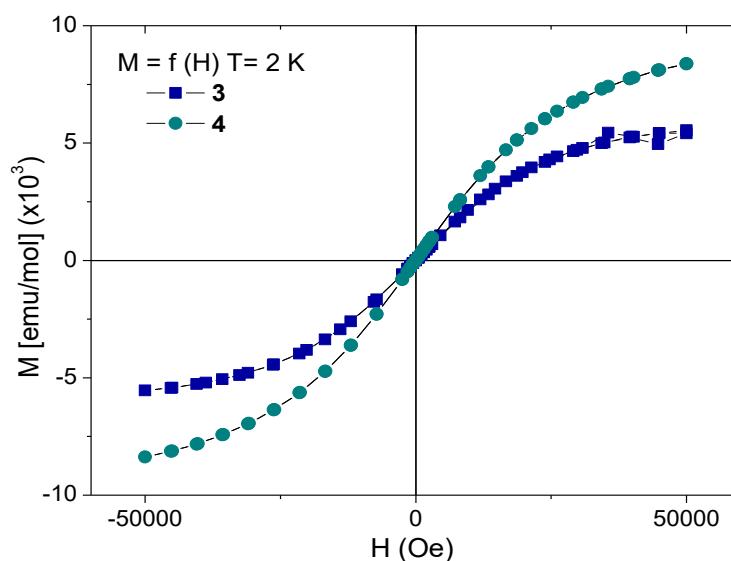
7 a) J. Titis, R. Boca, L. Dljan, T. Durcekova, H. Fuess, R. Ivanikova, V. Mrazova, B. Papankova, I. Svovoda; *Polyhedron* **26**, 2007, 1523; b) A. Maslejova, R. Ivanikova, I. Svovoda, B. Papankova, L. Dljan, D. Miklos, H. Fuess, R. Boca; *Polyhedron* **25**, 2006, 1823; c) P. Baran, M. Boca, R. Boca, A. Krutosikova, J. Miklovic, J. Pelikán, J. Titis; *Polyhedron* **24**, 2005, 1510.

que el acetato está coordinando de forma bidentada a cada uno de los iones de níquel, mientras que para el compuesto **4**, el acetato actúa como ligante puente, favoreciendo la interacción entre los centros metálicos. Se ha observado que la presencia de ligantes puente coordinados al metal a través del oxígeno, favorecen una interacción denominada superintercambio, es decir un intercambio magnético más allá de primeros vecinos.<sup>8,9</sup>

### Estudio magnético a campo variable, a temperatura constante de 2 K

Las medidas de magnetización en función del campo magnético aplicado (figura 4.4.8) mostraron un comportamiento similar entre los compuestos **3** y **4**. A diferencia del comportamiento encontrado para los compuestos de Ni-*tpmc* y nitratos, en este caso no se observó coercitividad a bajos campos, por lo que se puede concluir que para los compuestos de Ni-*tpmc* y acetatos no existe un ordenamiento ferromagnético a bajas temperaturas.

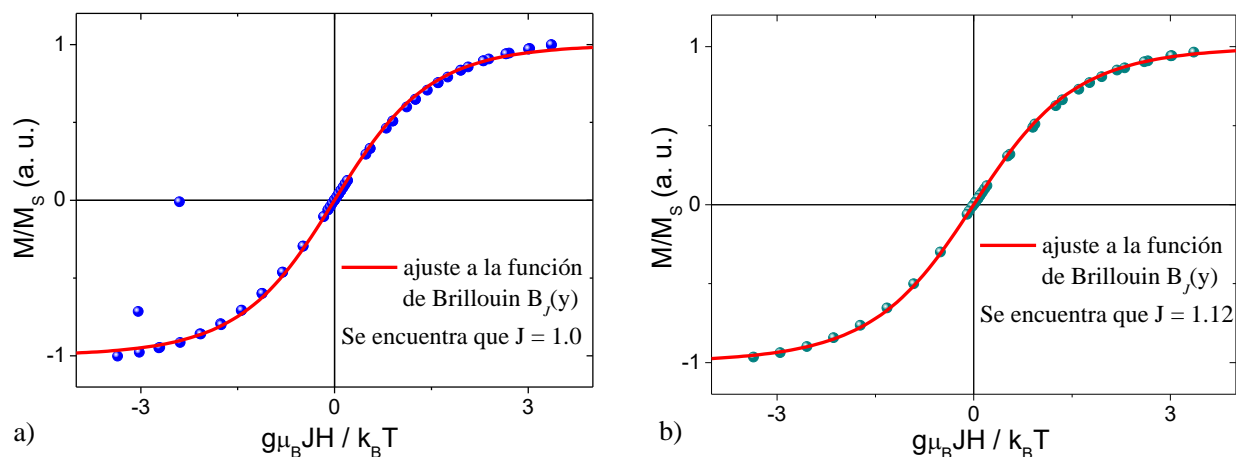
Por otro lado, la forma de la curva para ambos compuestos corresponde al comportamiento característico de materiales superparamagnéticos, lo que nos permite ajustar a la función de Brillouin.<sup>8</sup> La figura 4.4.9 muestra el ajuste correspondiente.



**Figura 4.4.8:** a) Magnetización en función del campo magnético aplicado para los compuestos **3**(■) y **4**(●).

<sup>8</sup> S. Blundell, *Magnetism in Condensed Matter*, Oxford University Press, New York 2001.

<sup>9</sup> B. Bleaney, K. D. Bowers, *Proceedings of the Royal Society of London, Series A, Mathematical and Physical Sciences*, 1952, **214** - 1119, 451.



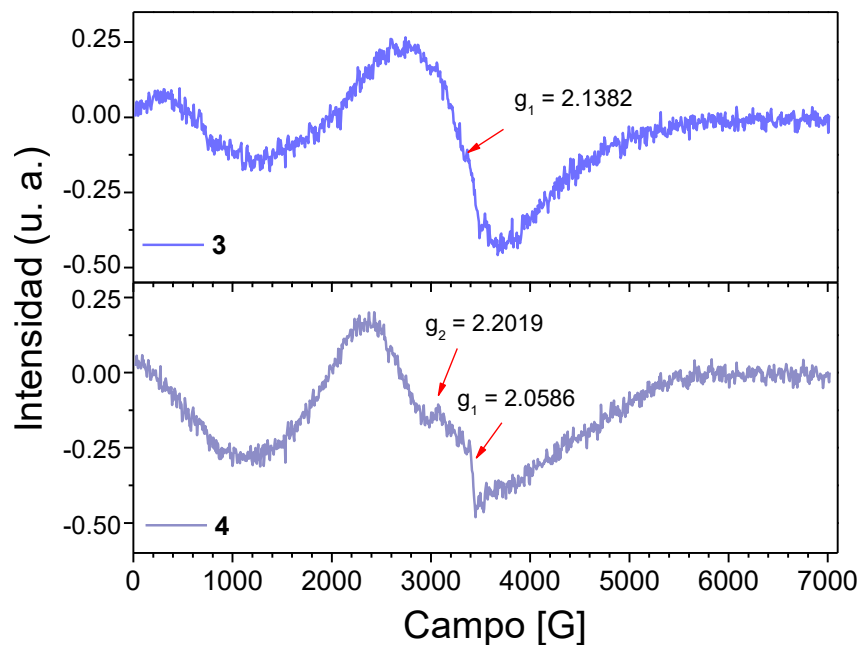
**Figura 4.4.9:**  $M/M_s$  en función del campo magnético aplicado, para los compuestos **3** (a) y **4** (b). La línea roja representa el ajuste a la Función de Brillouin.

El valor del momento magnético total encontrado es de  $J = 1.0$  y  $J = 1.12$  para los compuestos **3** y **4** respectivamente, lo que confirma que  $L = 0$ , es decir, no existe contribución del momento angular orbital, por lo que el magnetismo observado en los compuestos de Ni-*tpmc* y acetatos es consecuencia únicamente de la interacción del momento de espín de los centros de níquel(II). Los cuales, al igual que los compuestos de Ni-*tpmc* y nitratos, corresponden a materiales superparamagnéticos.

#### Espectroscopía de resonancia paramagnética electrónica

Los espectros de resonancia paramagnética electrónica de los compuestos **3** y **4**, (figura 4.4.10) muestran diferencias en el entorno magnético de los átomos de níquel (II) de ambos compuestos; observándose solo una señal isotrópica para el compuesto **3**, mientras que para el compuesto **4** se observa una señal con simetría axial. Los correspondientes valores la constante giromagnética o constante de desplazamiento magnético,  $g$ , se reportan en la tabla 19.

Como ya se mencionó en el análisis de los espectros de EPR de los compuestos de Ni-*tpmc* y nitratos, los compuestos de níquel(II) suelen ser “silenciosos en EPR”, debido que presentan desdoblamiento de campo cero (zfs) elevado; <sup>7</sup> lo cual es consistente con lo encontrado en las medidas de susceptibilidad a temperatura ambiente y en función de la temperatura.



**Figura 4.4.10** Espectros de EPR en banda X para los compuestos **3** y **4**. Condiciones de medida: frecuencia  $9.439 \times 10^9$  Hz, potencia 0.010 W, temperatura 296 K.

**Tabla 19.** Valores de  $g$  para los compuestos **3** y **4**, obtenidos a partir de los espectros de EPR en banda X medidos a 296 K, frecuencia  $9.439 \times 10^9$  Hz, potencia 0.010 W.

| Compuestos | $g_1$  | $g_2$  |
|------------|--------|--------|
| <b>3</b>   | 2.1382 | ----   |
| <b>4</b>   | 2.0586 | 2.2019 |

En ambos espectros, se observa una señal que puede ser atribuida al llamado “doble salto cuántico”, y solo para el compuesto **4**, el triplete esperado para un sistema de níquel(II) se empieza a definir.

Se realizaron medidas a diferentes temperaturas para ambos compuestos, sin embargo, en este caso no se logra apreciar una diferencia significativa entre las señales encontradas. La figura A.3.7, muestra los espectros correspondientes.



## Capítulo 5

### Resumen y conclusiones

Se diseñaron, sintetizaron y caracterizaron compuestos de coordinación de níquel basados en el tetraazamacrociclo 1,4,8,11-tetrakis-(2-piridilmetil)-1,4,8,11-tetraazaciclotetradecano, *tpmc*, de los cuales se obtuvieron dos grupos de compuestos diferentes. El primer grupo corresponde a compuestos de Ni(II)-*tpmc* con nitratos, mientras el segundo a compuestos de Ni(II)-*tpmc* con acetatos.

Se obtuvieron dos estructuras cristalinas diferentes a la publicada para el tetraazamacrociclo, correspondientes al *tpmc* en sus formas diprotonado:  $[H_2tpmc]((C_6H_5)_4B)_2$ , y tetraprotonado:  $[H_4tpmc](NO_3)_4$ . Así mismo se obtuvieron tres estructuras cristalinas nuevas para los compuestos de Ni(II)-*tpmc* con nitratos.

Los complejos sintetizados a base de nitratos:  $[Ni_2(tpmc)(\mu-NO_3)](NO_3)_3(H_2O)_2[LiNO_3 \cdot 3H_2O]$ : **1** y  $Ni_2(tpmc)(\mu-NO_3)_2[Ni_2(tpmc)(\mu-NO_3)Li(NO_3)_2OH]_2(LiOH(H_2O)_3)_2(NO_3)_8(H_2O)_{13} \cdot nH_2O$ : **2**, están relacionados a través de un proceso reversible de adsorción de agua, acompañado de un cambio de color, de azul (**1**) a lila (**2**).

La caracterización por medio de difracción de rayos X de monocristal confirmó la geometría octaédrica para los átomos de níquel en los compuestos de Ni(II)-*tpmc* con nitratos, observada mediante las técnicas espectroscópicas de UV-visible e infrarrojo. La geometría encontrada es resultado del modo de coordinación del nitrato. En el compuesto **1** este actúa como ligante tetradentado, de la forma:  $\mu^2$ -nitrato- $1\kappa^1O, 2\kappa^1O, 3\kappa^2O$ , un modo de coordinación poco común para nitratos. Mientras que, en el compuesto **2**, actúa como ligante pentadentado, de la forma  $\mu^3$ -nitrato- $1\kappa^1O, 2\kappa^2O, 3\kappa^2O$ , siendo esta la primera vez que se observa dicho modo de coordinación para en nitratos. A su vez, estas son las primeras estructuras cristalinas de compuestos hexacoordinados de níquel(II) con el ligante *tpmc*.

Las estructuras cristalinas de los compuestos **1** y **2** contienen átomos de litio que juegan un papel crucial en la estabilización del arreglo tridimensional de ambos sólidos. Especies que participan en las interacciones supramoleculares a lo largo de la red, las cuales son principalmente interacciones por puente de hidrógeno.

El fenómeno de adsorción de agua mediante el cual los compuestos **1** y **2** están relacionados, induce una transformación de fase reversible, en el que el compuesto **1** con estructura monoclinica, da lugar al compuesto **2** triclinico. Transformación que fue observada por medio de difracción de rayos X de monocristal, así como mediante difracción de rayos X de polvos. Siendo confirmada por esta última técnica la reversibilidad de la transición de fase observada; lo que caracteriza a los compuestos de Ni(II)-*tpmc* con nitratos como materiales supramoleculares flexibles.

La incorporación de agua en la red de **1** modifica las interacciones por puente de hidrógeno de la estructura cristalina, induciendo una reacción de intercambio de ligante, que consiste en la coordinación de un compuesto de litio por parte del nitrato puente, para dar lugar al compuesto **2**. Esta reacción que es completamente reversible cuando el agua es desorbida, reversibilidad que fue confirmada mediante espectroscopía de infrarrojo. A su vez, el intercambio de ligante modifica el entorno electrónico de los átomos de níquel, resultando en el cambio de color observado.

Mediante isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno y dióxido de carbono, realizadas a baja y altas presiones, se confirmó la capacidad de adsorción del compuesto **1**. Mientras que por medio de isotermas de adsorción en función de la humedad relativa, se confirmó que dicha adsorción es selectiva al agua, la cual se lleva a cabo a temperaturas relativamente bajas, cercanas a la temperatura ambiente; siendo completamente reversible a temperaturas superiores a los 60 °C.

Adicionalmente se confirmó mediante análisis térmico que el compuesto **2** da lugar al compuesto **1** después de perder el agua adsorbida. Así mismo el estudio de microscopía

---

electrónica reveló la presencia de dos fases, correspondientes a los compuestos **1** y **2**, en las muestras resultado del proceso de adsorción.

Debido a las propiedades que exhiben, los compuestos de níquel (II)-*tpmc* con nitratos, pueden clasificarse como materiales funcionales. La adsorción reversible de agua ligada a un cambio de color, la fácil interconversión entre los compuestos, y el hecho de que el fenómeno se lleve a cabo a temperaturas relativamente bajas, permite que estos puedan ser utilizados para el desarrollo de sensores moleculares; siendo esta una posibilidad para la aplicación tecnológica de los materiales desarrollados.

La caracterización magnética de los compuestos de Ni(II)-*tpmc* y nitratos corresponden a lo esperado para un sistema dinuclear de níquel(II),  $d^8$ , donde no existe contribución del momento angular orbital, por lo que los momentos efectivos encontrados son consecuencia de la interacción del momento de espín de los átomos de níquel acoplados ferromagnéticamente, interacción que se acentúa a baja temperatura.

Por otro lado, los compuestos sintetizados a base de acetato:  $\alpha$ -[Ni<sub>2</sub>(*tpmc*)(CH<sub>3</sub>COO<sub>2</sub>)](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub>: **3** y  $\beta$ -[Ni<sub>2</sub>(*tpmc*)(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub>: **4**, fueron caracterizados espectroscópicamente y magnéticamente, encontrando que ambos corresponden también a compuestos binucleares de níquel(II) con los iones de níquel en geometrías octaédricas. Los análisis elementales y los espectros electrónicos de ambos compuestos son muy similares, mientras que los espectros de infrarrojo se diferencian por la posición de las bandas del grupo carbonilo:  $\nu_1$ [C=O] y  $\nu_2$ [C-O], siendo el  $\Delta\nu = 77 \text{ cm}^{-1}$  para el compuesto **3**, y el  $\Delta\nu = 102 \text{ cm}^{-1}$  para el compuesto **4**. Lo que permite concluir que el modo de coordinación del acetato es diferente para cada compuesto. De manera que los compuestos **3** y **4** son isómeros estructurales. Conclusión que se confirma mediante las diferencias encontradas en las propiedades magnéticas entre ambos.

Adicionalmente se encontró que tanto los compuestos a base de nitratos como a base de acetatos corresponden a materiales superparamagnéticos, lo que confirma a los compuestos de Ni(II)-*tpmc* como materiales funcionales.

# Apéndices

## Apéndice 1: Especificaciones de los reactivos y disolventes empleados.

### Líquidos

1,3-diaminopropano, Aldrich 99 %,  $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$ , MM = 74.12 g/mol, p.eb.= 140 °C, p.f.= -12 °C,  $\rho^{25^\circ\text{C}} = 0.888$  g/mL, reactivo higroscópico y tóxico.

1,2-dibromoetano, Merck 98 %,  $\text{BrCH}_2\text{CH}_2\text{Br}$ , MM = 187.86 g/mol, p.eb.= 131-132 °C, p.f.= 8-11 °C,  $\rho^{25^\circ\text{C}} = 2.18$  g/mL, reactivo sensible a la luz y tóxico.

Éter etílico anhidro, Adrich grado ACS (99.5 %),  $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{O}$ , temperatura de autoignición 320 °C, p.eb. = 34.6 °C,  $\rho^{20^\circ\text{C}} = 0.71$  g/mL.

Glioxal (etanodiol, oxaldehido), Aldrich 40 %,  $\text{OCHCHO}$ , MM = 58.04 g/mol,  $\rho = 1.265$  g/mL, irritante.

Etanol absoluto (alcohol etílico absoluto), J. T. Baker grado ACS (99.95 %),  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ , p.eb. = 78.3 °C.  $\rho^{20^\circ\text{C}} = 0,790 - 0,793$  g/mL.

Cloroformo, J. T. Baker grado ACS (99.9 %),  $\text{CHCl}_3$ , p.eb. = 61 °C.  $\rho^{20^\circ\text{C}} = 1.48$  g/mL. Toxicología aguda.

Diclorometano (cloruro de metileno), J. T. Baker grado ACS (100 %),  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , p.eb 40 °C,  $\rho^{20^\circ\text{C}} = 1.33$  g/mL, tóxico e irritante.

Óxido de deuterio, Aldrich, deuterio al 99.9 %.

### Sólidos

Hidróxido de potasio, J. T. Baker grado ACS (86 %),  $\text{KOH}$ , MM = 56.105 g/mol, venenoso y corrosivo.

Perclorato de níquel hexahidratado, Aldrich,  $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , MM = 365.70 g/mol, p.f. 140 °C, cancerígeno, tóxico e irritante, forma mezclas explosivas con el aire.

Tetrahidroborato de sodio (borohidruro de sodio), Aldrich 99 %,  $\text{NaBH}_4$ , MM = 37.835 g/mol, p.f. 400 °C,  $\rho^{25^\circ\text{C}} = 1.074$  g/cm<sup>3</sup>, flamable, corrosivo y tóxico.

Cianuro de sodio, Aldrich reactivo ACS ( $\geq 95.0\%$ ),  $\text{NaCN}$ , MM = 49.01 g/mol, p.f. = 563.7 °C, altamente tóxico, higroscópico y corrosivo.

Hidróxido de sodio, J. T. Baker grado ACS (98.3 %),  $\text{NaOH}$ , MM = 40 g/mol, tóxico y corrosivo.

Sulfato de sodio anhidro, J. T. Baker grado ACS (100 %),  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , MM = 142.04 g/mol.

1,4,8,11-tetraazaciclotetradecano (*ciclám*), Aldrich 98 %,  $\text{C}_{10}\text{H}_{24}\text{N}_4$ , MM = 200.33 g/mol, p.f. = 184-186 °C, higroscópico.

Clorhidrato de la 2-clorometilpiridina (clorhidrato de picolilo), Aldrich 98 %,  $\text{C}_6\text{H}_6\text{NCl}$ , MM = 164.03 g/mol, p.f. = 125-129 °C, reactivo higroscópico, tóxico y severamente irritante.

Nitrato de níquel hexahidratado, J. T. Baker grado reactivo,  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , MM = 290.81 g/mol, tóxico, irritante y cancerígeno.

Hidróxido de litio, Merck 98 %,  $\text{LiOH}$ , MM 23.95 g/mol.

Acetato de níquel tetrahidratado, Aldrich >99 %,  $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , MM = 248.86 g/mol,  $\rho^{25^\circ\text{C}} = 1.798 \text{ g/cm}^3$ .

Hexafluorofosfato de sodio, Aldrich 98 %,  $\text{NaPF}_6$ , MM = 167.95 g/mol, p.f. >200 °C,  $\rho^{25^\circ\text{C}} = 2.369 \text{ g/cm}^3$ .

Tetrafenilborato de sodio, Aldrich >99.5 %,  $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{BNa}$ , MM = 342.22 g/mol, p.f. >300 °C, reactivo sensible a la luz.

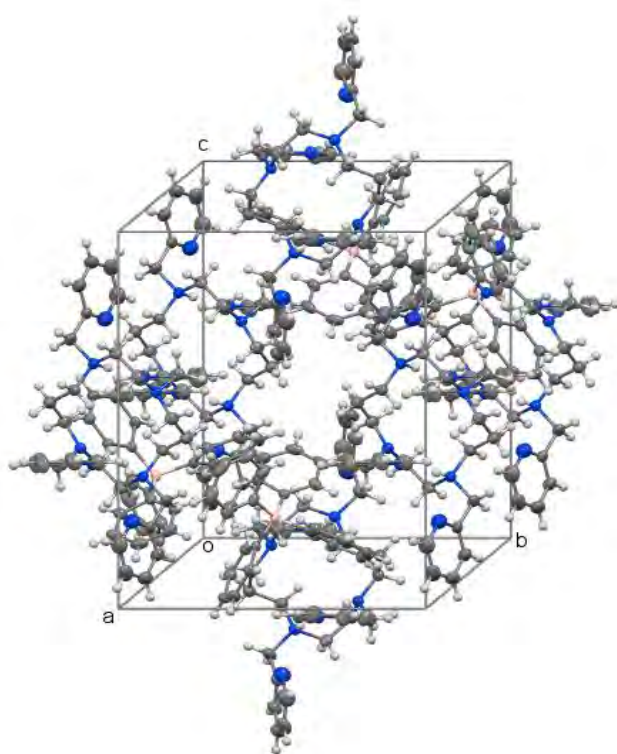
### Gases

Nitrógeno,  $\text{N}_2$ , Praxair 4.8.

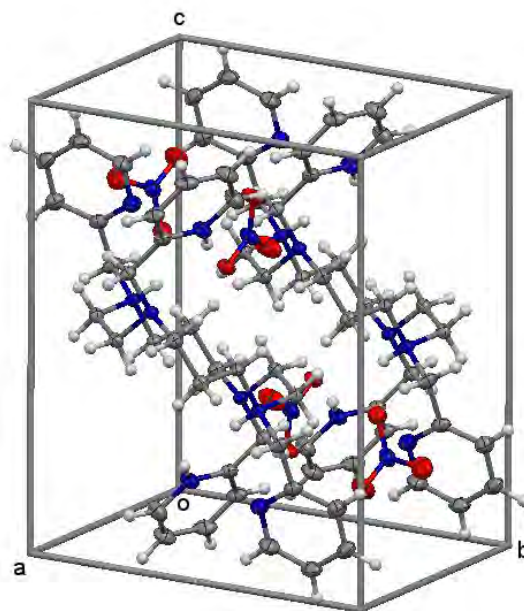
Oxígeno,  $\text{O}_2$ , Praxair 2.6.

Dióxido de carbono, Praxair 3.0

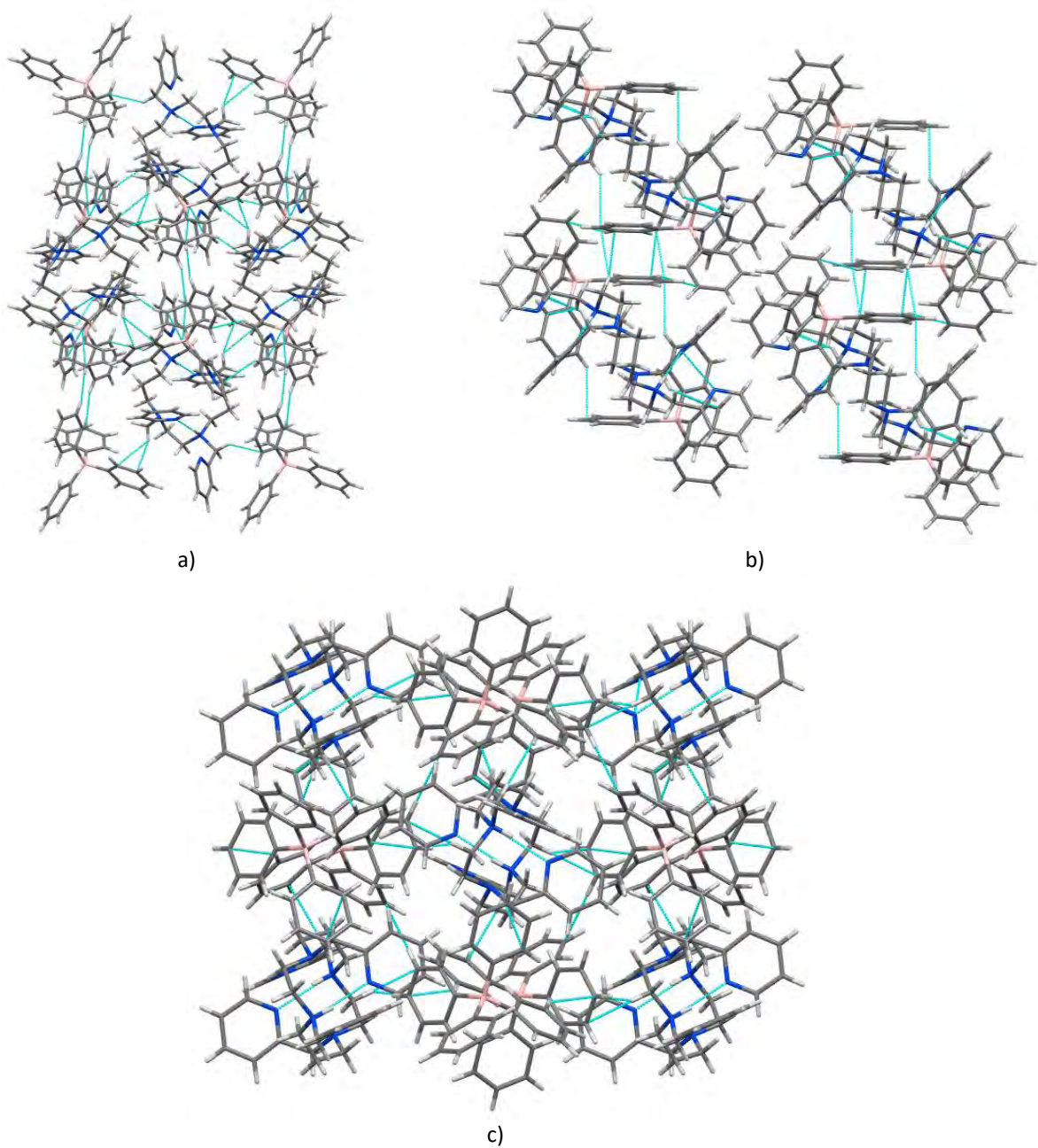
**Apéndice 2: Perspectivas adicionales y detalles de las estructuras cristalinas reportadas**



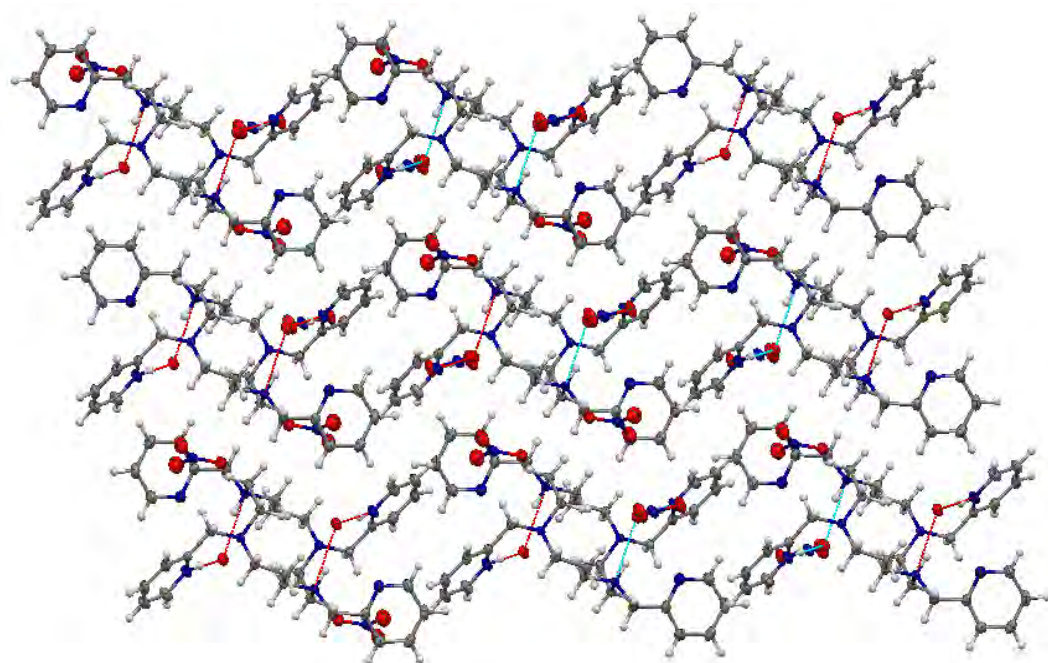
**Figura A.2.1:** Celda unidad del macrociclo  $H_2tpmc$ .



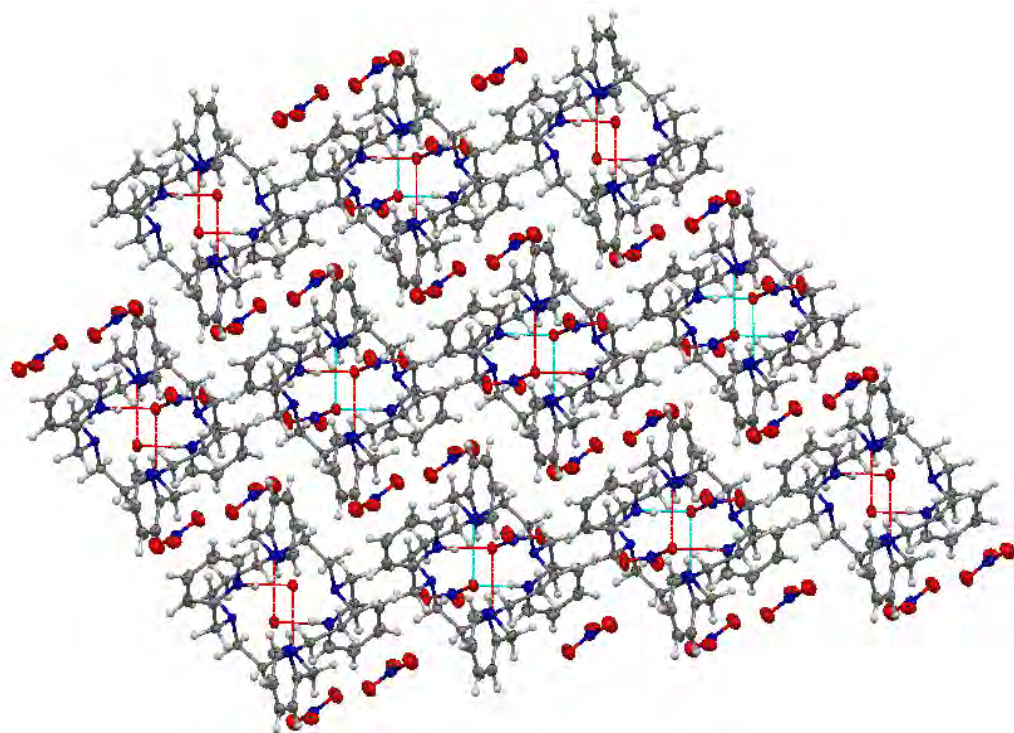
**Figura A.2.2:** Celda unidad del macrociclo  $H_4tpmc$ .



**Figura A.2.3:** Interacciones a lo largo de la red del compuesto  $[\text{H}_2\text{tpmc}]((\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{B})_2$  vista a través de los ejes cristalográficos **a** (a), **b** (b) y **c** (c).



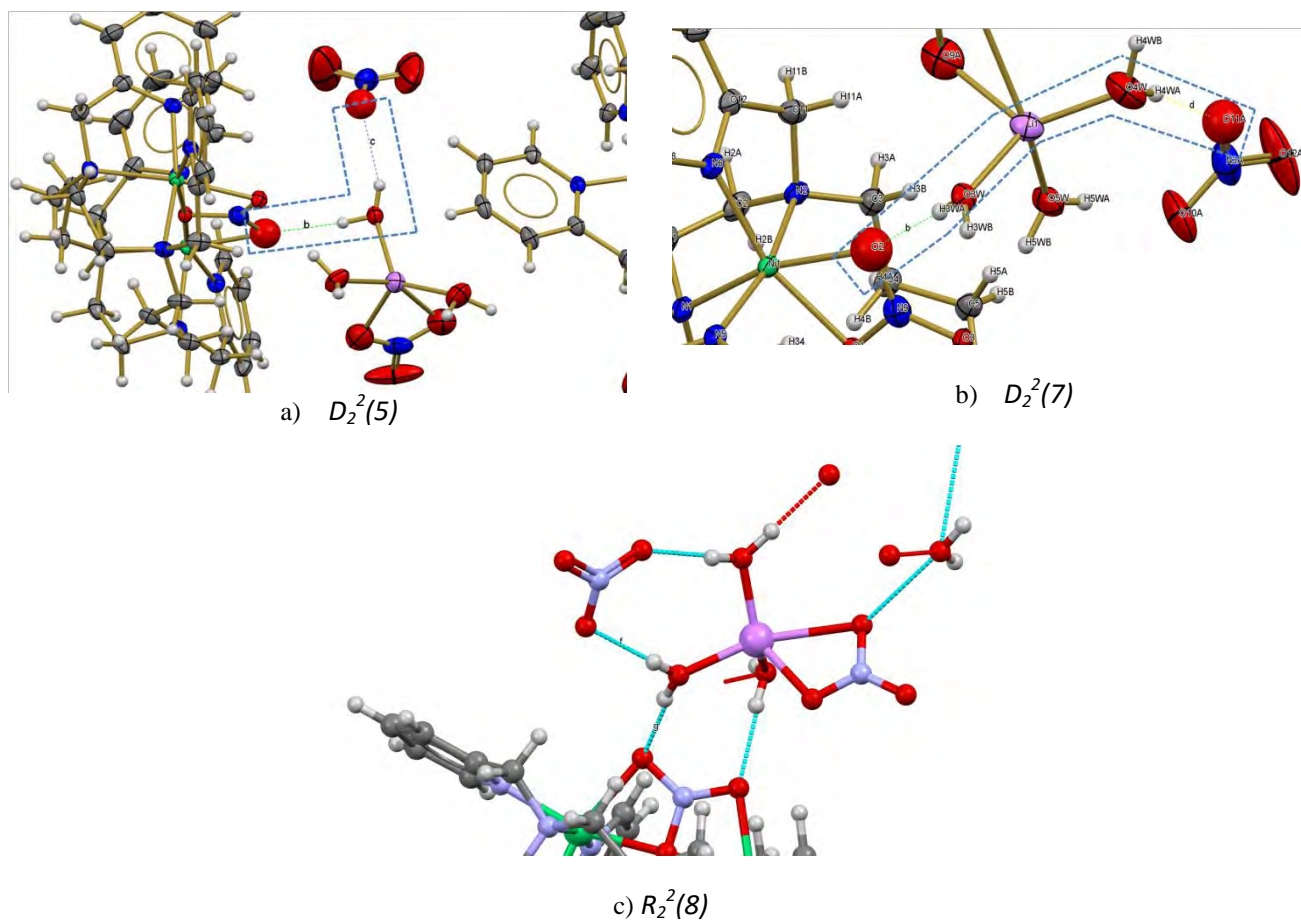
a)



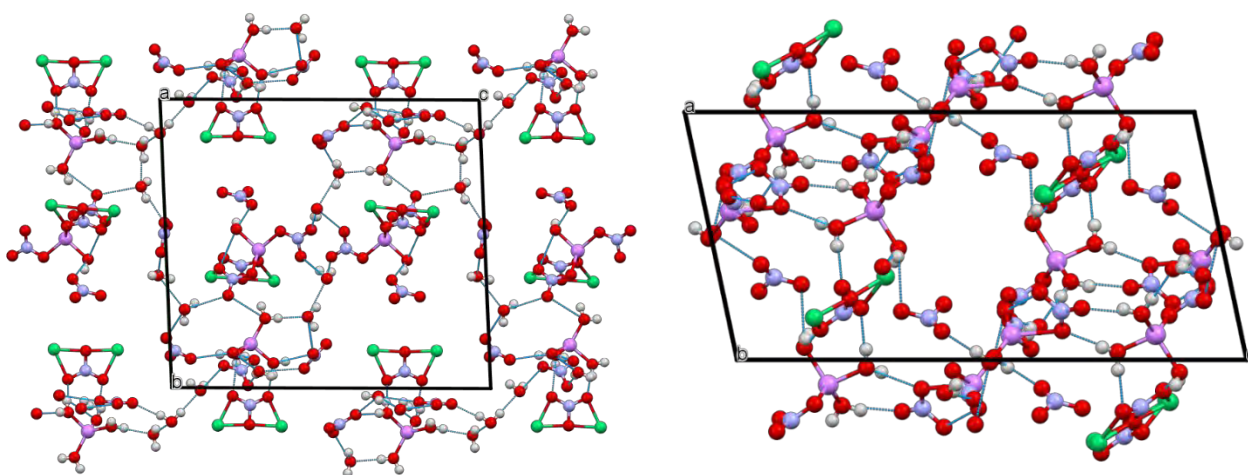
b)

**Figura A.2.4:** Arreglos supramoleculares del compuesto  $[H_4tpmc](NO_3)_4$ , vista a través del eje **a** (a) y del eje **c** (b).



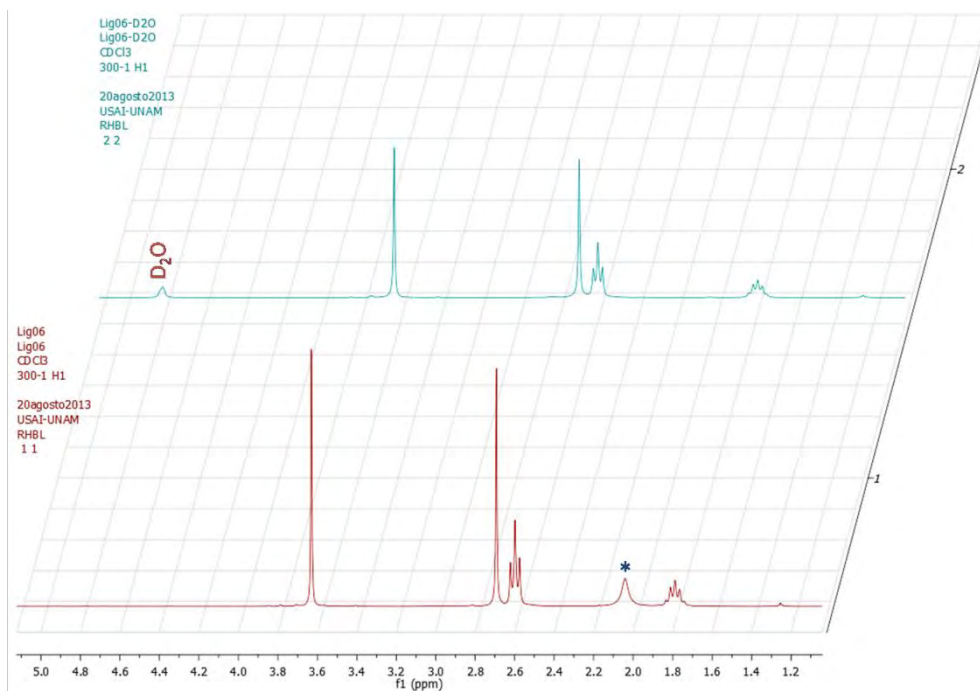


**Figura A.2.5:** Interacciones por puente de hidrógeno presentes en la red del compuesto **1**.

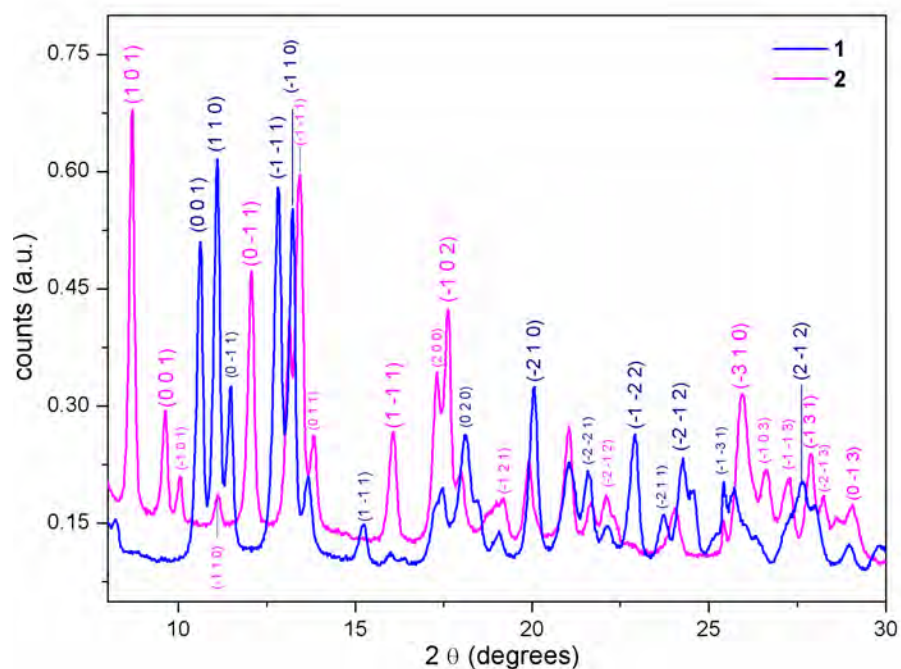


**Figura A.2.6:** Interacciones por puente de hidrógeno presentes en la red del compuesto **2** a lo largo de los planos *b-c* (izquierda) y *a-c* (derecha). Por claridad solo se muestran los nitratos, moléculas de agua y compuestos de litio.

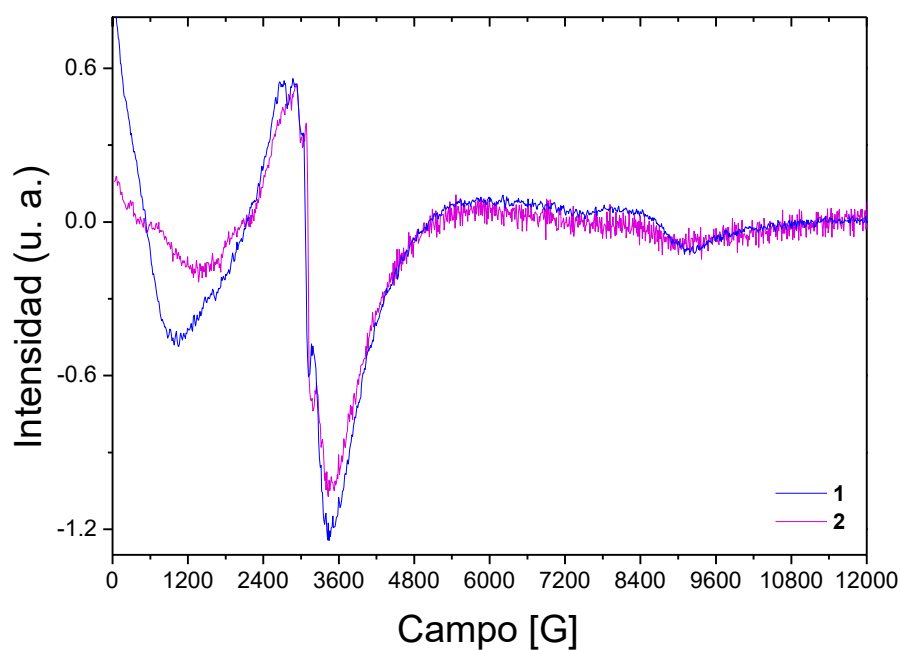
### Apéndice 3: Material suplementario



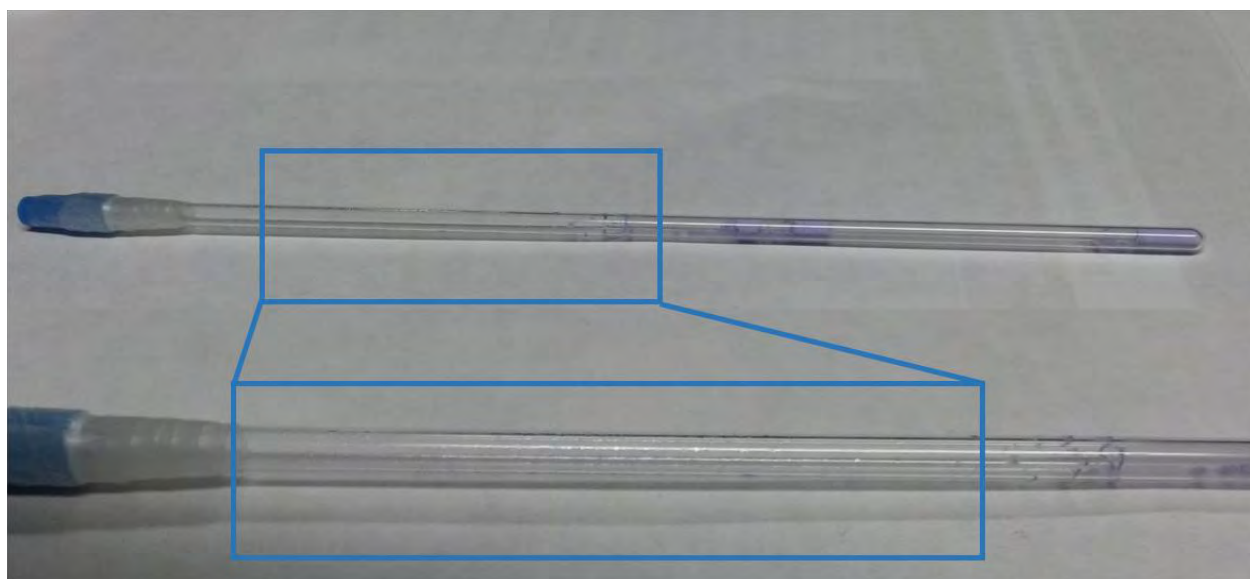
**Figura A.3.1:** Comparación entre los espectros de RMN- $\text{H}^1$  del ligante tpmc sintetizado (Lig06) usando como disolvente  $\text{CDCl}_3$  y el correspondiente con  $\text{D}_2\text{O}$  para mostrar el intercambio isotópico.



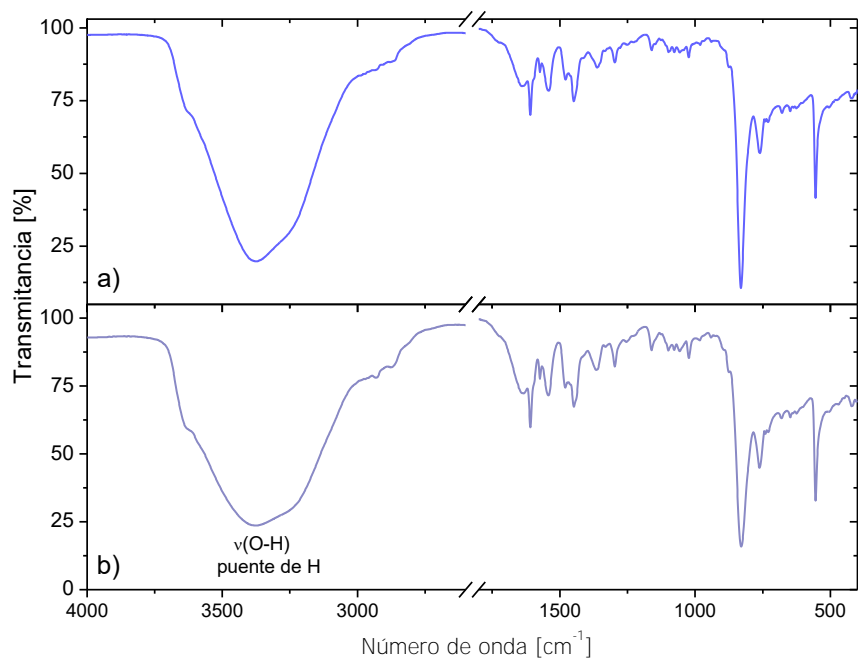
**Figura A.3.2:** Comparación de los patrones de difracción de los compuestos 1 y 2, e indexación de las reflexiones de cada patrón.



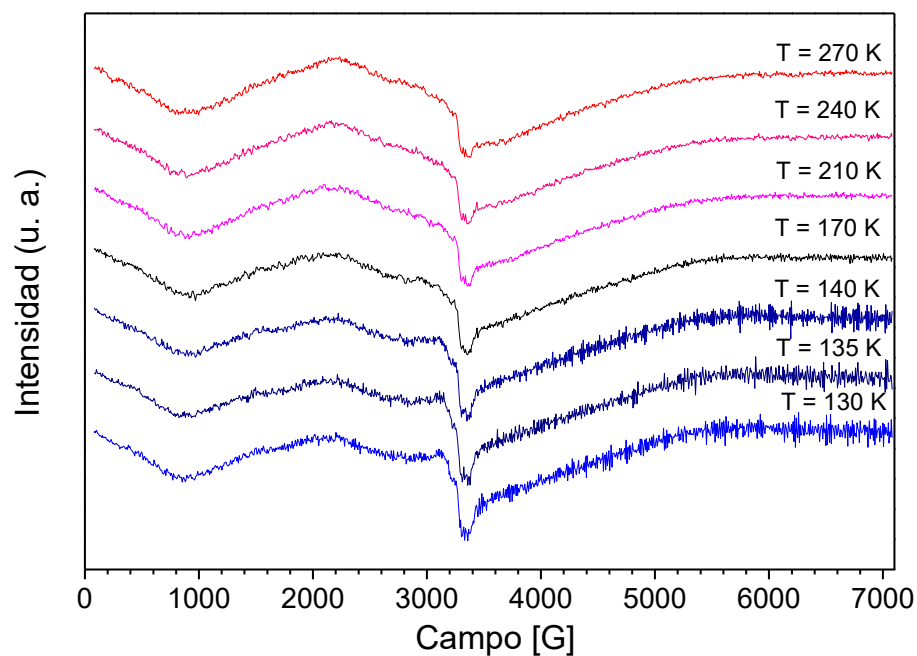
**Figura A.3.4:** Espectros de EPR en banda X para los compuestos **1** (azul) y **2** (lila). Condiciones de medida: frecuencia  $9.439 \times 10^9$  Hz, potencia 0.010 W, temperatura 296 K.



**Figura A.3.5:** Tubo de cuarzo de EPR una vez concluidas las medidas a diferente temperatura. Se amplía la imagen y se señala la zona donde se observó condensación de agua debida a su expulsión después de calentar el producto.



**Figura A.3.6:** Comparación de los espectros de infrarrojo medio de los compuestos **3** (a) y **4** (b) antes del tratamiento térmico.



**Figura A.3.7:** Espectros de EPR en banda X para el compuesto **3** medidos a diferentes temperaturas. Condiciones de medida: frecuencia  $9.441 \times 10^9$  Hz, potencia 0.01017 W.

## Apéndice 4: Tablas con distancias y ángulos de enlace seleccionados

**Tabla A.4.1.** Distancias y ángulos de enlace seleccionados de los átomos de níquel en los compuestos **1**, **2**. Se comparan los centros Ni(1) y Ni(2) presentes en los compuestos.

| <b>1</b>         |            | <b>2</b>            |          |
|------------------|------------|---------------------|----------|
| Distancias [Å]   |            |                     |          |
| Ni(1)-O(1)       | 2.072(2)   | Ni(1)-O(201)        | 2.167(6) |
| Ni(1)-O(2)       | 2.164(2)   | Ni(1)-O(203)        | 2.068(6) |
| Ni(2)-O(1)       | 2.060(2)   | Ni(2)-O(203)        | 2.077(6) |
| Ni(2)-O(3)       | 2.165(2)   | Ni(2)-O(202)        | 2.154(6) |
| Ni(1)-N(5)       | 2.060(3)   | Ni(1)-N(15)         | 2.071(7) |
| Ni(1)-N(6)       | 2.068(3)   | Ni(1)-N(22)         | 2.087(8) |
| Ni(1)-N(1)       | 2.105(3)   | Ni(1)-N(4)          | 2.131(8) |
| Ni(1)-N(2)       | 2.147(3)   | Ni(1)-N(1)          | 2.137(8) |
| Ni(2)-N(8)       | 2.049(3)   | Ni(2)-N(29)         | 2.050(8) |
| Ni(2)-N(7)       | 2.078(3)   | Ni(2)-N(36)         | 2.094(7) |
| Ni(2)-N(4)       | 2.115(3)   | Ni(2)-N(8)          | 2.127(8) |
| Ni(2)-N(3)       | 2.134(3)   | Ni(2)-N(11)         | 2.157(8) |
| Ángulos [°]      |            |                     |          |
| Ni(2)-O(1)-Ni(1) | 174.92(13) | Ni(1)-O(203)-Ni(2)  | 174.4(4) |
| N(6)-Ni(1)-O(1)  | 161.37(11) | O(203)-Ni(1)-N(15)  | 162.7(3) |
| N(5)-Ni(1)-O(1)  | 91.88(10)  | O(203)-Ni(1)-N(22)  | 90.7(3)  |
| N(5)-Ni(1)-N(6)  | 93.90(12)  | N(15)-Ni(1)-N(22)   | 94.9(3)  |
| O(1)-Ni(1)-N(1)  | 102.96(10) | O(203)-Ni(1)-N(4)   | 101.1(3) |
| N(6)-Ni(1)-N(1)  | 95.41(11)  | N(15)-Ni(1)-N(4)    | 96.1(3)  |
| N(5)-Ni(1)-N(1)  | 81.60(12)  | N(22)-Ni(1)-N(4)    | 80.6(3)  |
| N(5)-Ni(1)-N(2)  | 165.51(12) | N(22)-Ni(1)-N(1)    | 164.3(3) |
| N(6)-Ni(1)-N(2)  | 81.47(11)  | N(15)-Ni(1)-N(1)    | 81.3(3)  |
| N(1)-Ni(1)-N(2)  | 85.17(12)  | N(4)-Ni(1)-N(1)     | 84.6(3)  |
| O(1)-Ni(1)-N(2)  | 96.82(10)  | O(203)-Ni(1)-N(1)   | 97.4(3)  |
| O(1)-Ni(1)-O(2)  | 62.15(9)   | O(203)-Ni(1)-O(201) | 62.5(2)  |
| N(6)-Ni(1)-O(2)  | 99.49(10)  | N(15)-Ni(1)-O(201)  | 100.4(3) |
| N(5)-Ni(1)-O(2)  | 97.68(11)  | N(22)-Ni(1)-O(201)  | 98.7(3)  |
| N(1)-Ni(1)-O(2)  | 165.10(10) | N(4)-Ni(1)-O(201)   | 163.5(2) |
| N(2)-Ni(1)-O(2)  | 96.63(11)  | N(1)-Ni(1)-O(201)   | 97.0(3)  |
| N(8)-Ni(2)-N(7)  | 92.34(11)  | N(29)-Ni(2)-N(36)   | 91.2(3)  |
| N(8)-Ni(2)-O(1)  | 91.24(10)  | N(29)-Ni(2)-O(203)  | 94.4(3)  |
| O(1)-Ni(2)-N(7)  | 164.19(10) | O(203)-Ni(2)-N(36)  | 162.3(3) |
| N(8)-Ni(2)-N(4)  | 82.33(12)  | N(29)-Ni(2)-N(8)    | 82.4(3)  |
| N(7)-Ni(2)-N(4)  | 95.29(11)  | N(36)-Ni(2)-N(8)    | 96.0(3)  |
| O(1)-Ni(2)-N(4)  | 100.45(10) | O(203)-Ni(2)-N(8)   | 101.4(3) |
| N(8)-Ni(2)-N(3)  | 166.09(11) | N(29)-Ni(2)-N(11)   | 164.4(3) |
| N(7)-Ni(2)-N(3)  | 80.95(11)  | N(36)-Ni(2)-N(11)   | 81.9(3)  |
| O(1)-Ni(2)-N(3)  | 98.52(10)  | O(203)-Ni(2)-N(11)  | 96.3(3)  |
| N(4)-Ni(2)-N(3)  | 86.15(12)  | N(8)-Ni(2)-N(11)    | 84.4(3)  |
| O(1)-Ni(2)-O(3)  | 62.69(9)   | O(203)-Ni(2)-O(202) | 62.3(2)  |

|                 |            |                    |          |
|-----------------|------------|--------------------|----------|
| N(8)-Ni(2)-O(3) | 97.58(10)  | N(29)-Ni(2)-O(202) | 96.5(3)  |
| N(7)-Ni(2)-O(3) | 101.56(10) | N(36)-Ni(2)-O(202) | 100.4(3) |
| N(4)-Ni(2)-O(3) | 163.14(10) | N(8)-Ni(2)-O(202)  | 163.6(2) |
| N(3)-Ni(2)-O(3) | 95.71(11)  | O(202)-Ni(2)-N(11) | 98.5(3)  |

**Tabla A.4.2.** Distancias y ángulos de enlace para el compuesto  $\text{Li}(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})_3$  presente en **1**.

| Distancias [Å]    |          |
|-------------------|----------|
| Li(1)-O(3W)       | 1.972(8) |
| Li(1)-O(4W)       | 1.921(8) |
| Li(1)-O(5W)       | 1.973(7) |
| Li(1)-O(7A)       | 2.429(9) |
| Li(1)-O(9A)       | 2.110(8) |
| Ángulos [°]       |          |
| O(4W)-Li(1)-O(3W) | 127.7(4) |
| O(4W)-Li(1)-O(9A) | 125.0(4) |
| O(3W)-Li(1)-O(9A) | 99.5(3)  |
| O(5W)-Li(1)-O(9A) | 99.8(3)  |
| O(4W)-Li(1)-O(5W) | 100.2(4) |
| O(3W)-Li(1)-O(5W) | 97.3(3)  |
| O(4W)-Li(1)-O(7A) | 89.9(3)  |
| O(3W)-Li(1)-O(7A) | 96.1(3)  |
| O(5W)-Li(1)-O(7A) | 152.9(4) |
| O(9A)-Li(1)-O(7A) | 54.7(2)  |

**Tabla A.4.3.** Distancias y ángulos de enlace alrededor del litio coordinado del compuesto **2**.

| Distancias [Å] |           | Ángulos [°]         |           |
|----------------|-----------|---------------------|-----------|
| Li(1)-O(201)   | 1.972(17) | O(201)-Li(1)-O(1)   | 101.1(8)  |
| Li(1)-O(1)     | 1.983(19) | O(201)-Li(1)-O(216) | 125.8(10) |
| Li(1)-O(216)   | 2.01(2)   | O(1)-Li(1)-O(213)   | 113.2(9)  |
| Li(1)-O(213)   | 2.03(2)   | O(216)-Li(1)-O(213) | 112.4(8)  |

## Apéndice 5: Congresos y publicaciones derivadas del trabajo de investigación

El proyecto de investigación desarrollado para obtener el grado de Doctor en Ciencia e Ingeniería de materiales, titulado “Materiales supramoleculares a partir de compuestos de coordinación de níquel(II) y el tetraazamacrociclo *tpmc*”, dio lugar a la publicación de parte de los resultados alcanzados en la revista internacional indexada *New Journal of Chemistry*, perteneciente a la Royal Society of Chemistry y el Centre National de la Recherche Scientifique 2016. El artículo se titula “Adsorption of water induces a reversible phase transition and colour change in new nickel(II) macrocyclic complexes forming flexible supramolecular networks”. La referencia correspondiente se muestra a continuación:

B. Ruiz-Herrera, M. Flores-Álamo, R. A. Toscano, R. Escudero, M. E. Sosa-Torres, *New J. Chem.*, 2016, **40**, 7465.

El trabajo fue presentado en los siguientes congresos internacionales, nacionales y seminarios:

| Actividad realizada  | Fecha                              | Estado o País                          |
|--|------------------------------------|--|
| 5th Latin American Symposium on Coordination and Organometallic Chemistry SILQCOM-2015<br><b>Ponencia:</b> “Adoption Process Induced by Supramolecular Interactions”   | 18 al 23 de octubre de 2015        | Angra dos Reis, Río de Janeiro, Brasil |
| II Simposio Mexicano de Química Supramolecular<br><b>Ponencia:</b> “Adsorción de gases en un compuesto macrocíclico de níquel (II)”, presentada en el  | 25 al 27 de agosto de 2014         | Puerto de Ixtla, Morelos, México       |
| Semana de la Investigación en la Facultad de Química<br><b>Exposición de trabajo en póster:</b> “Sensor molecular a base de compuesto macrocíclico de Ni(II) y <i>tpmc</i> ”   | 12 de septiembre de 2014           | Ciudad universitaria, Cd. Mx., México. |
| 1er simposio de estudiantes asociados al Instituto de Investigaciones en Materiales<br><b>Exposición de trabajo en póster:</b> “Magnetismo molecular en compuestos de coordinación de multinucleares empleando el ligante 1,4,8,11-tetrakis(2-metilpiridina)-1,4,8,11-tetraazacicotetradecano” | 31 de julio al 2 de agosto de 2013 | Ciudad universitaria, Cd. Mx., México. |