



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE  
MÉXICO**

---

---

**FACULTAD DE QUÍMICA**

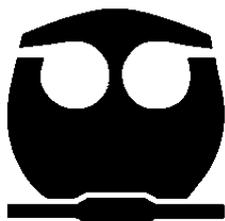
**VERSATILIDAD ESTRUCTURAL EN  
POLÍMEROS DE COORDINACIÓN DEL  
SISTEMA TERNARIO Cu(II) /  
DIETILENTRIAMINA / DERIVADOS DE ÁCIDO  
FTÁLICO**

**TESIS**

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE  
QUÍMICO**

**PRESENTA:**

**LEONARDO ENRIQUE CRUZ ESTRADA**



**CIUDAD UNIVERSITARIA, CDMX**

**2017**



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:** Dra. LENA RUÍZ AZUARA

**VOCAL:** Dr. JESÚS VALDÉS MARTÍNEZ

**SECRETARIO:** Dr. JORGE LUIS LÓPEZ ZEPEDA

**1er. SUPLENTE:** Dr. MARIO ALFREDO GARCÍA CARRILLO

**2° SUPLENTE:** M. en C. PAULINO GUILLERMO ZERÓN ESPINOSA

## **SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:**



**INSTITUTO DE QUÍMICA UNAM, EDIFICIO A,  
LABORATORIO 1-1**

## **ASESOR:**

---

**DR. JESÚS VALDÉS MARTÍNEZ**

## **SUSTENTANTE:**

---

**LEONARDO ENRIQUE CRUZ ESTRADA**

## **AGRADECIMIENTOS**

A la **Universidad Nacional Autónoma de México** y a la **Facultad de Química** por la formación académica y experiencias invaluable que obtuve en sus instalaciones durante la carrera.

Al **Doctor Jesús Valdés Martínez** por su asesoramiento en la realización de esta tesis.

Al **Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología** (CONACyT) por la beca otorgada como Ayudante de Investigador Nivel III.

A cada uno de los miembros del jurado por su tiempo y contribución en mejorar este trabajo escrito.

A los técnicos académicos: Q.F.B. Ma. Del Rocío Patiño Maya (Espectroscopia Infrarroja), M. en C. Virginia Gómez Vidales (Resonancia Paramagnética Electrónica), M. en C. Simón Hernández Ortega y Dr. Diego Martínez Otero (Difracción de Rayos X en monocristal) por los estudios realizados en cada uno de sus laboratorios.

A mis amistades y profesores de la Facultad y del Instituto de Química.

Por último, a mi familia y en especial a mis padres Avelino Cruz López y Lourdes Estrada Chávez, por todo el apoyo y la ayuda que me han brindado a lo largo de mi vida. ¡Gracias!

“El mayor peligro para la mayoría de nosotros no es que nuestra meta sea demasiado alta y no la alcancemos, sino que sea demasiado baja y la consigamos”.

**-Michelangelo Bounarroti**

Arquitecto, escultor y pintor italiano

## ÍNDICE

|   |           |
|---|-----------|
| ABREVIATURAS Y SÍMBOLOS.....  | 1         |
| ÍNDICE DE FIGURAS .....   | 4         |
| ÍNDICE DE TABLAS .....  | 7         |
| RESUMEN .....   | 9         |
| <b>1. INTRODUCCIÓN</b> .....  | <b>10</b> |
| 1.1 PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA .....  | 11        |
| 1.2 HIPÓTESIS .....   | 13        |
| 1.3 OBJETIVOS .....   | 13        |
| <b>2. ANTECEDENTES</b> .....  | <b>14</b> |
| 2.1 QUÍMICA SUPRAMOLECULAR .....  | 14        |
| 2.2 INGENIERÍA DE CRISTALES.....  | 16        |
| 2.3 INTERACCIONES SUPRAMOLECULARES .....  | 17        |
| 2.3.1 ENLACE DE HIDRÓGENO .....   | 17        |
| 2.3.1.1 DESCRIPTOR DEL ENLACE DE HIDRÓGENO .....  | 20        |
| 2.3.2 INTERACCIONES $\pi$ .....   | 21        |
| 2.3.2.1 INTERACCIÓN HALÓGENO- $\pi$ .....   | 22        |
| 2.4 COBRE .....   | 24        |
| 2.4.1 QUÍMICA DE COORDINACIÓN DEL COBRE(II) .....   | 25        |
| 2.5 POLÍMEROS DE COORDINACIÓN.....  | 26        |
| 2.5.1 LIGANTES BLOQUEADORES .....   | 32        |
| 2.5.2 LIGANTES EXODENTADOS (ÁCIDOS CARBOXÍLICOS) .....                                    | 33        |
| 2.6 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN .....   | 34        |
| 2.6.1 DIFRACCIÓN DE RAYOS X EN MONOCRISTAL.....   | 34        |
| 2.6.1.1 LEY DE BRAGG .....  | 34        |
| 2.6.2 RESONANCIA PARAMAGNÉTICA ELECTRÓNICA.....   | 36        |
| <b>3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL</b> .....  | <b>38</b> |
| 3.1 SÍNTESIS DEL POLÍMERO 1 (ÁCIDO FTÁLICO- $\text{PF}_6^-$ ) .....                       | 40        |
| 3.2 SÍNTESIS DEL POLÍMERO 2 (ÁCIDO TETRAFLUOROFTÁLICO- $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ ) ..... | 40        |
| 3.3 SÍNTESIS DEL POLÍMERO 3 (ÁCIDO TETRACLOROFTÁLICO).....                                | 41        |
| 3.4 SÍNTESIS DEL POLÍMERO 4 (ÁCIDO TETRABROMOFTÁLICO).....                                | 41        |
| <b>4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN</b> .....  | <b>43</b> |

|           |   |            |
|-----------|---|------------|
| 4.1       | DESCRIPCIÓN GENERAL DE LA SÍNTESIS DE LOS POLÍMEROS                                       | 43         |
| 4.2       | ESPECTROSCOPIA INFRARROJA .....   | 46         |
| 4.3       | RESONANCIA PARAMAGNÉTICA ELECTRÓNICA .....  | 49         |
| 4.4       | DIFRACCIÓN DE RAYOS X EN MONOCRISTAL .....  | 51         |
| 4.4.1     | POLÍMERO 1 (ÁCIDO FTÁLICO-PF <sub>6</sub> <sup>-</sup> ) .....                            | 53         |
| 4.4.2     | POLÍMERO 2 (ÁCIDO TETRAFLUOROFTÁLICO-CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ) ..... | 64         |
| 4.4.3     | POLÍMERO 3 (ÁCIDO TETRACLOROFTÁLICO) .....  | 75         |
| 4.4.4     | POLÍMERO 4 (ÁCIDO TETRABROMOFTÁLICO) .....  | 86         |
| 4.4.5     | COMPARACIÓN ESTRUCTURAL ENTRE LOS POLÍMEROS<br>HALOGENADOS .....                          | 97         |
| 4.4.6     | DISCUSIÓN GENERAL .....   | 98         |
| <b>5.</b> | <b>CONCLUSIONES</b> .....   | <b>103</b> |
| <b>6.</b> | <b>BIBLIOGRAFÍA</b> .....   | <b>104</b> |
|           | APÉNDICE .....  | 108        |
| A1.       | ESPECTROSCOPIA INFRARROJA .....   | 109        |
| A2.       | RESONANCIA PARAMAGNÉTICA ELECTRÓNICA .....  | 113        |
| A3.       | DIFRACCIÓN DE RAYOS X EN MONOCRISTAL .....  | 117        |

**ABREVIATURAS Y SÍMBOLOS**

|                   |  |
|-------------------|--|
| $\angle$ DHA      | Ángulo entre los átomos que conforman un enlace de hidrógeno                       |
| Å                 | Angstrom   |
| °C                | Grado Celsius  |
| %R                | Rendimiento de reacción  |
| A                 | Aceptor de enlace de hidrógeno   |
| $A_{  }$          | Constante de acoplamiento hiperfino paralela                                       |
| $A_{\perp}$       | Constante de acoplamiento hiperfino perpendicular                                  |
| $A_{iso}$         | Constante de acoplamiento hiperfino isotrópica                                     |
| Ar                | Arilo  |
| ATR               | Attenuated Total Reflectance   |
| $B_0$             | Intensidad del campo magnético   |
| bpt               | Bipirámide trigonal  |
| $CF_3SO_3^-$      | Anión trifluorometanosulfonato (triflato)  |
| CPs               | Coordination Polymers  |
| CSD               | Cambridge Structural Database  |
| D                 | Donador de enlace de hidrógeno   |
| $d(D \cdots A)$   | Distancia entre el átomo donador y el átomo aceptor en un enlace de hidrógeno      |
| $d(H \cdots A)$   | Distancia entre el átomo de hidrógeno y el átomo aceptor en un enlace de hidrógeno |
| dien              | dietilentriamina   |
| $D_{m\acute{a}x}$ | Distancia máxima   |
| DMF               | <i>N,N</i> -dimetilformamida   |
| $E^0$             | Potencial estándar de óxido-reducción  |

|                       |   |
|-----------------------|---|
| EECC                  | Energía de Estabilización de Campo Cristalino |
| EPR                   | Electronic Paramagnetic Resonance             |
| g                     | Gramo   |
| $g_{\parallel}$       | Factor de Landé paralelo                      |
| $g_{\perp}$           | Factor de Landé perpendicular                 |
| $g_{\text{iso}}$      | Factor de Landé isotrópico                    |
| h                     | hora  |
| I                     | Espín nuclear                                 |
| IR                    | Infrarrojo                                    |
| K                     | Kelvin  |
| MeOH                  | metanol                                       |
| mmol                  | milimol                                       |
| MOFs                  | Metal-Organic Frameworks                      |
| mT                    | Militesla                                     |
| pbc                   | Pirámide de base cuadrada                     |
| pf                    | Punto de fusión                               |
| $\text{PF}_6^-$       | Anión hexafluorofosfato                       |
| ppm                   | Partes por millón                             |
| RMN                   | Resonancia Magnética Nuclear                  |
| S                     | Espín electrónico                             |
| X-H <sub>2</sub> acft | Derivado de ácido ftálico                     |
| K                     | Constante de equilibrio                       |
| $\lambda$             | Longitud de onda                              |
| $\mu_B$               | Magnetón de Bohr                              |



$\bar{\nu}$

Número de onda

$\tau$

Parámetro de distorsión para una geometría de pbc

## ÍNDICE DE FIGURAS

|   |    |
|---|----|
| <b>Figura 1</b> Esquema en el que se muestran los conceptos principales en el proyecto y su relación. ....  | 11 |
| <b>Figura 2</b> Ejemplos de diferentes polímeros de coordinación de Cu(II) obtenidos por nuestro equipo de trabajo [1].....   | 12 |
| <b>Figura 3</b> (Arriba) Comparación entre química molecular y química supramolecular de acuerdo con Lehn. (abajo) Desarrollo de un sistema supramolecular a partir de la construcción de bloques moleculares: a) Complejo huésped-anfitrión. b) Autoensamble entre especies complementarias. [3] .....                                 | 15 |
| <b>Figura 4</b> (a) Grupo carbonilo aceptando un enlace de hidrógeno proveniente de una amina secundaria. (b) Representación para expresar un donador y un aceptor de enlace de hidrógeno [7]. ....   | 18 |
| <b>Figura 5</b> Diferentes tipos de geometrías del enlace de hidrógeno: (a) lineal; (b) angular; (c) donador bifurcado; (d) aceptor bifurcado; (e) trifurcada; (f) tres centros bifurcada [7]. ....   | 19 |
| <b>Figura 6</b> Nomenclatura para un descriptor de enlace de hidrógeno y algunos ejemplos [9]. ....   | 20 |
| <b>Figura 7</b> (a) Seis moléculas de agua rodeando un K <sup>+</sup> mientras que (b) sólo hay espacio para dos moléculas de benceno. ....   | 21 |
| <b>Figura 8</b> Mapas del potencial electrostático del benceno y la interacción de éste entre el esqueleto $\sigma$ y la densidad electrónica $\pi$ en los diferentes tipos de interacciones $\pi$ - $\pi$ [10], [11]. ....   | 22 |
| <b>Figura 9</b> (Arriba) Mapa del potencial electrostático que muestra la interacción halógeno- $\pi$ entre benceno y CCl <sub>4</sub> y CBr <sub>4</sub> (Abajo) Ejemplos de complejos proteína-ligante en donde se estabiliza la estructura proteica de algunas enzimas por medio de una interacción halógeno- $\pi$ [15], [14]. .... | 23 |
| <b>Figura 10</b> Calcopirita iridisada © 2017 Mineraliety LLC,. (2016). <i>Chalcopyrite</i> . Recuperado de: <a href="https://mineraliety.com/">https://mineraliety.com/</a> .....  | 24 |
| <b>Figura 11</b> Representación del desdoblamiento de la energía de los orbitales d en un sistema d <sup>9</sup> para una geometría de pbc, según la Teoría de Campo Cristalino. ....   | 26 |
| <b>Figura 12</b> (Arriba) “Noche estrellada sobre el Ródano” (1888) por Vincent van Gogh, donde se utiliza el pigmento azul de Prusia. (Abajo) Estructura cristalina de análogos del azul de Prusia [18]. ....  | 27 |
| <b>Figura 13</b> Ejemplos de ligantes tridentados que pueden funcionar como ligantes bloqueadores.....  | 33 |
| <b>Figura 14</b> Ejemplos de ácidos carboxílicos que pueden funcionar como ligantes exodentados.....  | 33 |
| <b>Figura 15</b> Representación de Ley de Bragg con longitudes de onda en fase (arriba) y en desfase (abajo). © CSIC,. (2017). <i>Ley de Bragg</i> . Recuperado de: <a href="http://www.xtal.iqfr.csic.es">http://www.xtal.iqfr.csic.es</a> .....   | 35 |
| <b>Figura 16</b> Acoplamiento electrón-Cu y representación gráfica de un acoplamiento hiperfino en Cu(II) con sus niveles de energía, y un espectro axial que muestra los parámetros (  ) y ( $\perp$ ), en EPR [17]. ....  | 37 |
| <b>Figura 17</b> Hidrólisis del anhídrido en medio básico. ....   | 38 |

|   |    |
|---|----|
| <b>Figura 18</b> Síntesis de la sal de piperidinio. ....  | 41 |
| <b>Figura 19</b> Formación del compuesto de coordinación $[\text{Cu}(\text{dien})(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ . ....   | 43 |
| <b>Figura 20</b> Estructuras de los diferentes ácidos dicarboxílicos empleados.....   | 44 |
| <b>Figura 21</b> Desprotonación del ácido dicarboxílico. ....   | 44 |
| <b>Figura 22</b> Reacción general para la obtención de los polímeros de coordinación. ....  | 45 |
| <b>Figura 23</b> Tipos de coordinación de un ligante carboxilato al metal. ....   | 48 |
| <b>Figura 24</b> Ángulos dentro de las geometrías pirámide de base cuadrada (izquierda) y bipirámide trigonal (derecha). ....   | 52 |
| <b>Figura 25</b> Cristales obtenidos para su estudio por Difracción de Rayos X en Monocristal. (Arriba-izquierda) ácido tetrabromoftálico, (arriba-derecha) ácido tetracloroftálico, (abajo) ácido tetrafluoroftálico. .... | 52 |
| <b>Figura 26</b> Unidad asimétrica del Polímero 1 (elipsoides al 50% de probabilidad). ....   | 54 |
| <b>Figura 27</b> Monómero del polímero de coordinación 1 (modelo de barras y esferas). ....   | 54 |
| <b>Figura 28</b> Celda unitaria del Polímero 1 vista sobre el plano ac.....   | 55 |
| <b>Figura 29</b> Celda unitaria del Polímero 1. ....  | 55 |
| <b>Figura 30</b> (izquierda) Cadena unidimensional del Polímero 1 modelo de barras y esferas; (derecha) Cadena tipo zigzag conformada por los iones cobre(II). .  | 57 |
| <b>Figura 31</b> (Arriba) Interacciones de enlace de hidrógeno fuertes que forman una segunda cadena; (Abajo) Vista general de la segunda cadena. ....  | 58 |
| <b>Figura 32</b> (Arriba) Interacciones de enlace de hidrógeno fuertes que forman una tercera cadena. (Abajo) Vista general de la tercera cadena. ....  | 59 |
| <b>Figura 33</b> Cadena molecular bidimensional vista sobre el plano ac. ....   | 60 |
| <b>Figura 34</b> Representación de la estructura en dos dimensiones del Polímero 1. ....  | 61 |
| <b>Figura 35</b> Estructura macromolecular tridimensional del Polímero 1.....   | 61 |
| <b>Figura 36</b> Crecimiento del Polímero de coordinación 1 sobre el eje b.....   | 63 |
| <b>Figura 37</b> Unidad asimétrica del Polímero 2 (elipsoides al 30% de probabilidad). ....   | 65 |
| <b>Figura 38</b> Monómero del polímero de coordinación 2 (modelo de barras y esferas). ....   | 66 |
| <b>Figura 39</b> Ángulo que forman los compuestos de coordinación. ....   | 66 |
| <b>Figura 40</b> Celda unitaria del Polímero 2 vista sobre el plano ac.....   | 67 |
| <b>Figura 41</b> Celda unitaria del Polímero 2. ....  | 67 |
| <b>Figura 42</b> (izquierda) Cadena unidimensional del Polímero 2 modelo de barras y esferas; (derecha) Cadena tipo zigzag conformada por los iones cobre(II). .  | 69 |
| <b>Figura 43</b> (Arriba) Interacciones de enlace de hidrógeno fuertes que forman una segunda cadena. (Abajo) Vista general de la segunda cadena. ....  | 70 |
| <b>Figura 44</b> Esquema en el que se muestra la interacción halógeno- $\pi$ presente en el cristal. ....   | 70 |
| <b>Figura 45</b> (Arriba) Interacciones halógeno- $\pi$ que forman una tercera cadena. (Abajo) Vista general de la tercera cadena. ....   | 71 |
| <b>Figura 46</b> Representación de la estructura en dos dimensiones del Polímero 2. ....  | 73 |
| <b>Figura 47</b> Estructura macromolecular tridimensional del Polímero 2.....   | 73 |

|  |     |
|--|-----|
| <b>Figura 48</b> Crecimiento del Polímero de coordinación 2 sobre el eje b.....  | 74  |
| <b>Figura 49</b> Unidad asimétrica del Polímero 3 (elipsoides al 50% de probabilidad).<br>.....  | 76  |
| <b>Figura 50</b> Monómero del polímero de coordinación 3 (modelo de barras y esferas).<br>.....  | 76  |
| <b>Figura 51</b> Celda unitario del Polímero 3 vista sobre el plano ac.....  | 77  |
| <b>Figura 52</b> Celda unitaria del Polímero 3. ....   | 77  |
| <b>Figura 53</b> (izquierda) Cadena unidimensional del Polímero 3 modelo de barras y esferas. (derecha) Cadena tipo zigzag conformada por los iones cobre(II). .                           | 79  |
| <b>Figura 54</b> (Arriba) Interacciones de enlace de hidrógeno fuertes que forman una segunda cadena. (Abajo) Vista general de la segunda cadena. ....                                     | 80  |
| <b>Figura 55</b> Cadenas unidimensionales del Polímero 3 vistas sobre el eje b. ....   | 81  |
| <b>Figura 56</b> Esquema en el que se muestran interacciones con conformación tipo <i>borde a cara</i> entre las cadenas poliméricas. ....   | 82  |
| <b>Figura 57</b> (Arriba) Interacciones halógeno- $\pi$ presentes que forman una tercera cadena. (Abajo) Vista general de la tercera cadena.....   | 83  |
| <b>Figura 58</b> Representación de la estructura en dos dimensiones del Polímero 3.<br>.....   | 84  |
| <b>Figura 59</b> Estructura macromolecular tridimensional del Polímero 3.....  | 84  |
| <b>Figura 60</b> Crecimiento del Polímero de coordinación 3 sobre el eje b.....  | 85  |
| <b>Figura 61</b> Unidad asimétrica del Polímero 4 (elipsoides al 50% de probabilidad).<br>.....  | 87  |
| <b>Figura 62</b> Monómero del polímero de coordinación 4 (modelo de barras y esferas).<br>.....  | 88  |
| <b>Figura 63</b> Celda unitaria del Polímero 4 vista sobre el plano ac.....  | 89  |
| <b>Figura 64</b> Celda unitaria del Polímero 4. ....   | 89  |
| <b>Figura 65</b> (izquierda) Cadena unidimensional del Polímero 4 modelo de barras y esferas. (derecha) Cadena tipo zigzag conformada por los iones cobre(II) ..                           | 91  |
| <b>Figura 66</b> (Arriba) Interacciones de enlace de hidrógeno que forman una segunda cadena. (Abajo) Vista general de la segunda cadena. ....   | 92  |
| <b>Figura 67</b> Superficies de Hirshfeld con propiedad de superficie <i>Índice de forma</i> , generadas con el programa <i>CrystalExplorer</i> , para los polímeros halogenados.<br>..... | 93  |
| <b>Figura 68</b> (Arriba) Interacciones halógeno- $\pi$ presentes que forman una tercera cadena. (Abajo) Vista general de la tercera cadena.....   | 94  |
| <b>Figura 69</b> Representación de la estructura en dos dimensiones del Polímero 4.<br>.....   | 95  |
| <b>Figura 70</b> Estructura macromolecular tridimensional del Polímero 4.....  | 95  |
| <b>Figura 71</b> Crecimiento del Polímero de coordinación 4 sobre el eje b.....  | 96  |
| <b>Figura 72</b> Esquema que representa la vista lateral de los diferentes tipos de cadenas en los polímeros sintetizados.....   | 98  |
| <b>Figura 73</b> Comparación entre el Polímero C y el Polímero 2; (arriba) monómeros de los polímeros y (abajo) cadena unidimensional de los polímeros. ....                               | 101 |

## ÍNDICE DE TABLAS

|                 |  |    |
|-----------------|--|----|
| <b>Tabla 1</b>  | Analogía entre Química Molecular y Química Supramolecular [2].....   | 14 |
| <b>Tabla 2</b>  | Energías correspondientes a las interacciones intermoleculares [7]. .  | 17 |
| <b>Tabla 3</b>  | Tipos de enlaces de hidrógeno y sus propiedades [2], [7]. .....  | 20 |
| <b>Tabla 4</b>  | Interacciones halógeno- $\pi$ reportadas en la CSD [16] .....  | 24 |
| <b>Tabla 5</b>  | Diferentes arreglos en polímeros de coordinación de cobre(II) [21]–[30].<br>.....  | 30 |
| <b>Tabla 6</b>  | Lista de reactivos utilizados en este proyecto. ....   | 38 |
| <b>Tabla 7</b>  | Bandas características en los espectros de IR. ....  | 46 |
| <b>Tabla 8</b>  | Comparación entre bandas arilo-halógeno. ....  | 47 |
| <b>Tabla 9</b>  | Valores de $\Delta$ del ligante y los compuestos de coordinación. ....   | 48 |
| <b>Tabla 10</b> | Valores obtenidos a partir de la simulación de los espectros de EPR.<br>.....  | 49 |
| <b>Tabla 11</b> | Datos cristalográficos del Polímero 1 (Ácido ftálico- $\text{PF}_6^-$ ). ....  | 53 |
| <b>Tabla 12</b> | Distancias de enlace seleccionadas del compuesto de coordinación del<br>Polímero 1. ....   | 56 |
| <b>Tabla 13</b> | Ángulos de enlace seleccionados del compuesto de coordinación del<br>Polímero 1. ....  | 56 |
| <b>Tabla 14</b> | Distancias de los enlaces de hidrógeno presentes en el Polímero 1.62   |    |
| <b>Tabla 15</b> | Ángulos de los enlaces de hidrógeno presentes en el Polímero 1....   | 62 |
| <b>Tabla 16</b> | Datos cristalográficos del Polímero 2 (Ácido tetrafluoroftálico- $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$<br>) . ....  | 64 |
| <b>Tabla 17</b> | Distancias de enlace seleccionadas de los compuestos de coordinación<br>del Polímero 2. ....   | 68 |
| <b>Tabla 18</b> | Ángulos de enlace seleccionados del compuesto de coordinación del<br>Polímero 2. ....  | 68 |
| <b>Tabla 19</b> | Distancias y ángulos de los enlaces de hidrógeno presentes en el<br>Polímero 2. ....   | 72 |
| <b>Tabla 20</b> | Datos cristalográficos del Polímero 3 (Ácido tetracloro-ftálico). ....   | 75 |
| <b>Tabla 21</b> | Distancias de enlace seleccionadas del compuesto de coordinación del<br>Polímero 3. ....   | 78 |
| <b>Tabla 22</b> | Ángulos de enlace seleccionados del compuesto de coordinación del<br>Polímero 3. ....  | 78 |
| <b>Tabla 23</b> | Distancias y ángulos de los enlaces de hidrógeno presentes en el<br>Polímero 3. ....   | 81 |
| <b>Tabla 24</b> | Datos cristalográficos del Polímero 4 (Ácido tetrabromo-ftálico). ....   | 87 |
| <b>Tabla 25</b> | Distancias de enlace seleccionadas del compuesto de coordinación del<br>Polímero 4. ....   | 90 |
| <b>Tabla 26</b> | Ángulos de enlace seleccionados del compuesto de coordinación del<br>Polímero 4. ....  | 90 |
| <b>Tabla 27</b> | Distancias y ángulos de los enlaces de hidrógeno presentes en el<br>Polímero 4. ....   | 92 |
| <b>Tabla 28</b> | Comparación estructural entre los polímeros halogenados. (Izquierda)<br>Radios de Van der Waals de los halógenos y el anillo aromático comprobando |    |



una interacción *borde a cara*. (Derecha) Ángulos que forman los planos entre los anillos aromáticos halogenados de dos cadenas paralelas. .... 97

**Tabla 29** Polímeros de Coordinación sintetizados por nuestro equipo de trabajo (Polímeros A y B), y polímeros encontrados en la CSD (Polímeros C y D). .... 99

## **RESUMEN**

En este proyecto se sintetizaron cuatro polímeros de coordinación Cu(II), este ion se enlazó a una amina tridentada (dietilentriamina) y un ligante exodentado (derivado de ácido ftálico), éste último ligante permitió la polimerización de los iones Cu(II) formando cadenas en 1D. A partir de los experimentos de Difracción de Rayos X en monocristal, se analizaron los diferentes arreglos supramoleculares que permitieron la construcción de las tres dimensiones en los cristales obtenidos. Los compuestos también se caracterizaron por Espectroscopia Infrarroja y Resonancia Paramagnética Electrónica. Por último, se hace hincapié en la obtención de un nuevo tipo de cadena polimérica que no se ha reportada en la CDS.

## **ABSTRACT**

In this project four Cu(II) coordination polymers were synthesized, Cu(II) was bonded to a tridentate amine (diethylenetriamine) and an exodentate ligand (phthalic acid derivative), this last ligand allowed the polymerization of the Cu(II) ions forming chains in 1D. The different supramolecular arrangements, that allowed the construction of the three dimensions in the crystals obtained, were analyzed from the experiments of single crystal X-ray diffraction. The compounds were also characterized by Infrared Spectroscopy and Electronic Paramagnetic Resonance. Finally, we emphasized on obtaining a new type of polymeric chain that has not been reported in the CSD.

## 1. INTRODUCCIÓN

La Ingeniería de cristales –el diseño y síntesis de sólidos cristalinos funcionales– se desarrolló inicialmente a partir del estudio de la organización de moléculas orgánicas en un cristal. El introducir un ion metálico en una red cristalina, tiene al menos dos ventajas, por un lado, se incorporan las propiedades intrínsecas del ion metálico (ópticas, magnéticas, catalíticas) y por otro, se extiende la gama de geometrías accesible (cuadrado plano, octaédrico). La ingeniería de cristales de compuestos inorgánicos se ha desarrollado fundamentalmente en dos áreas: los polímeros de coordinación y los MOFs. En nuestro grupo de investigación hemos trabajado en la síntesis de polímeros de coordinación a partir del sistema ternario Cu(II) / ácido (poli)carboxílico / amina bi- o tridentada. El Cu(II) ha resultado un ion muy interesante debido a su enorme diversidad geométrica. Diversidad que hemos explorado por un lado y controlado por el otro. Las aminas bidentadas o tridentadas son ligantes que nos permiten bloquear posiciones de coordinación y controlar la geometría del ion metálico. Los ácidos carboxílicos actúan como ligantes que pueden conectar diversos iones metálicos y que permiten el súper intercambio magnético entre ellos. En la **Figura 1** se muestran los conceptos principales del proyecto y la relación que hay entre ellos.

En esta tesis se sintetizaron compuestos de coordinación con el sistema ternario: Cu(II) / dien / derivados de ácido ftálico. Se variaron las condiciones de reacción, principalmente el pH. Los compuestos se caracterizaron por técnicas espectroscópicas y su estructura cristalina se determinó por Difracción de Rayos X en monocristal.

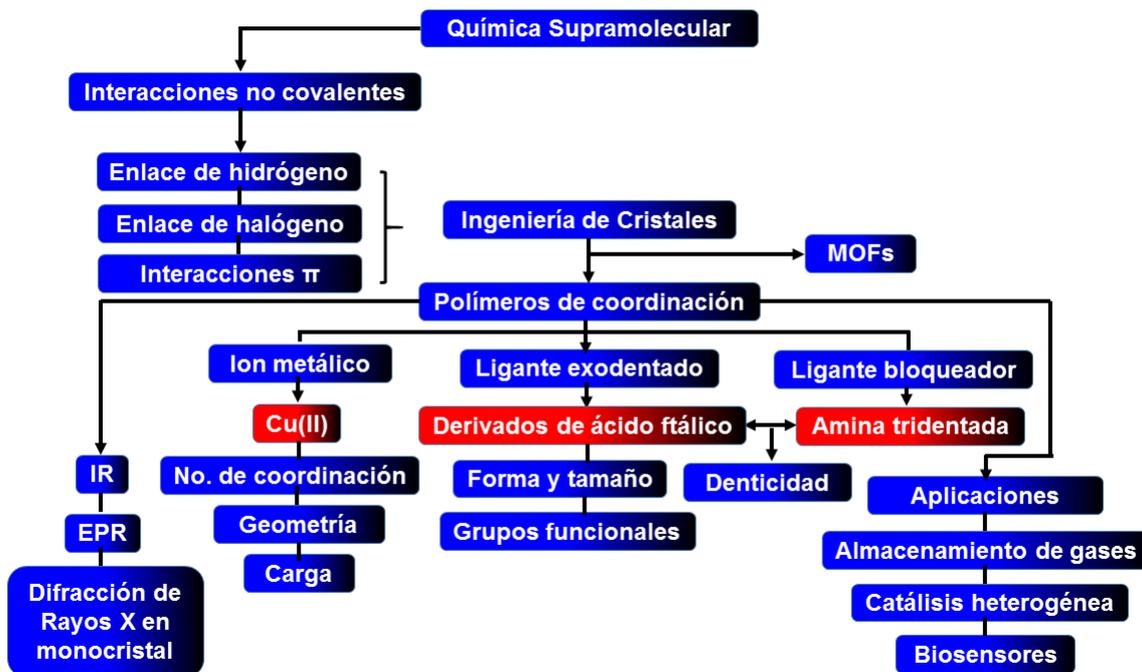
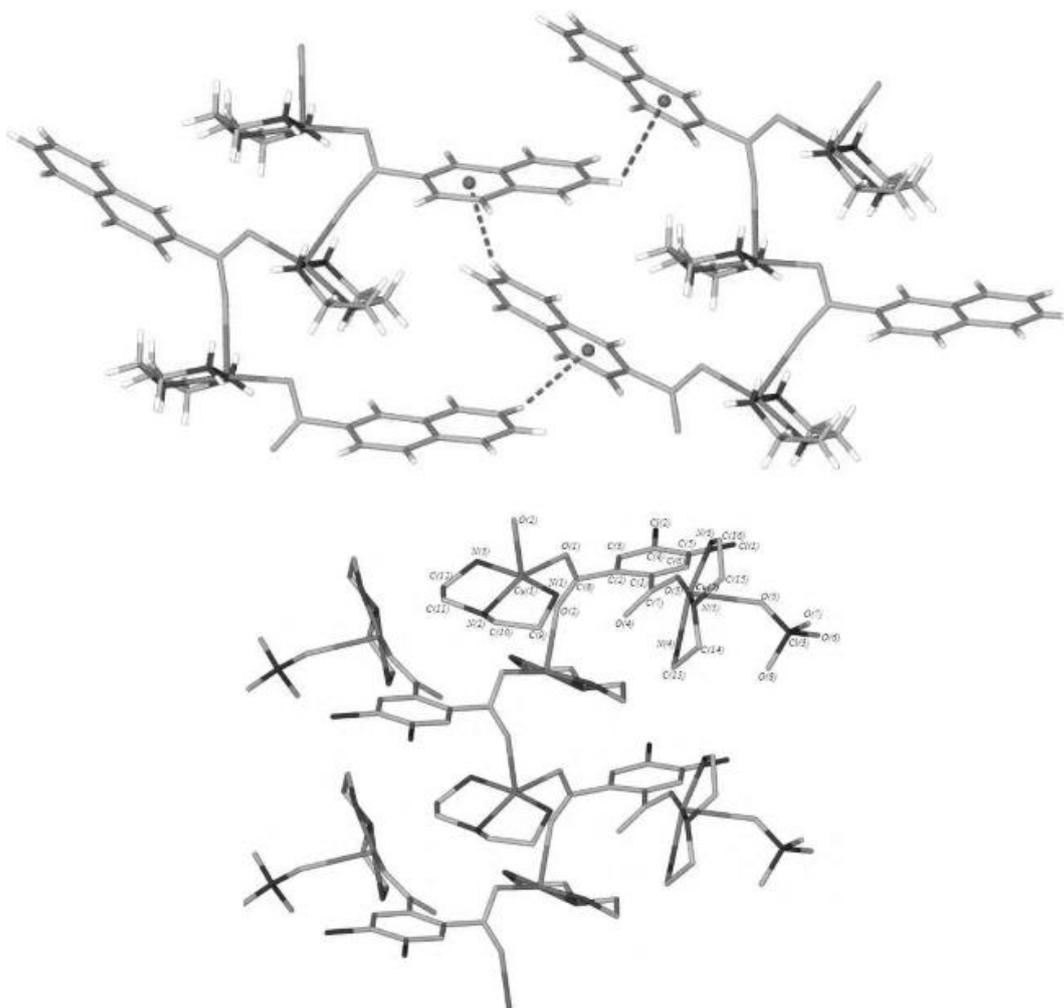


Figura 1 Esquema en el que se muestran los conceptos principales en el proyecto y su relación.

## 1.1 PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

En nuestro grupo de trabajo hemos estudiado el sistema ternario: Cu(II) / amina bidentada o tridentada / ácido policarboxílico. Los estudios han demostrado que es posible obtener con un mismo sistema diferentes compuestos, en particular una variedad de polímeros de coordinación, en la **Figura 2** se muestran algunos ejemplos de los polímeros que hemos reportado. En este trabajo nos proponemos hacer un estudio exploratorio del sistema ternario Cu(II) / *dien* / ácido ftálico, con la intención buscar polímeros de coordinación con diversas estructuras. Para realizar el estudio variaremos los sustituyentes en el ácido ftálico, así como el pH de la reacción y las sales de partida. Se eligió un ácido dicarboxílico porque es conocida la capacidad de los ácidos carboxílicos de conectar iones metálicos —favoreciendo el superintercambio magnético entre ellos— y por lo tanto generar especies polinucleares. La presencia de dos grupos carboxílicos en el ácido ftálico y sus derivados extiende las posibilidades de conexión entre los iones metálicos.



**Figura 2** Ejemplos de diferentes polímeros de coordinación de Cu(II) obtenidos por nuestro equipo de trabajo [1].

## 1.2 HIPÓTESIS

Al variar los sustituyentes en el ácido ftálico y el pH de la reacción se obtendrán diversos polímeros de coordinación a partir del sistema ternario: Cu(II) / dietilentriammina / ácido ftálico. La utilización de la *dien* como ligante bloqueador permitirá controlar la geometría alrededor del ion metálico obteniéndose compuestos con número de coordinación de cinco y una geometría de pirámide de base cuadrada.

## 1.3 OBJETIVOS

### Objetivo general:

- Explorar la química de coordinación del sistema ternario: Cu(II) / dien / X-H<sub>2</sub>acft; en donde X-H<sub>2</sub>acft puede ser el ácido ftálico (H-H<sub>2</sub>acft), o sus derivados tetraclorado (Cl-H<sub>2</sub>acft) o tetrabromado (Br-H<sub>2</sub>acft).

### Objetivos particulares:

- Sintetizar polímeros de coordinación de Cu(II) a partir del sistema ternario: Cu(II) / dien / X-H<sub>2</sub>acft.
- Caracterizar los compuestos obtenidos por Espectroscopia Infrarroja y Resonancia Paramagnética Electrónica.
- Crear cristales de los compuestos obtenidos para realizar estudios de Difracción de Rayos X en monocristal y estudiar su estructura cristalina y molecular.

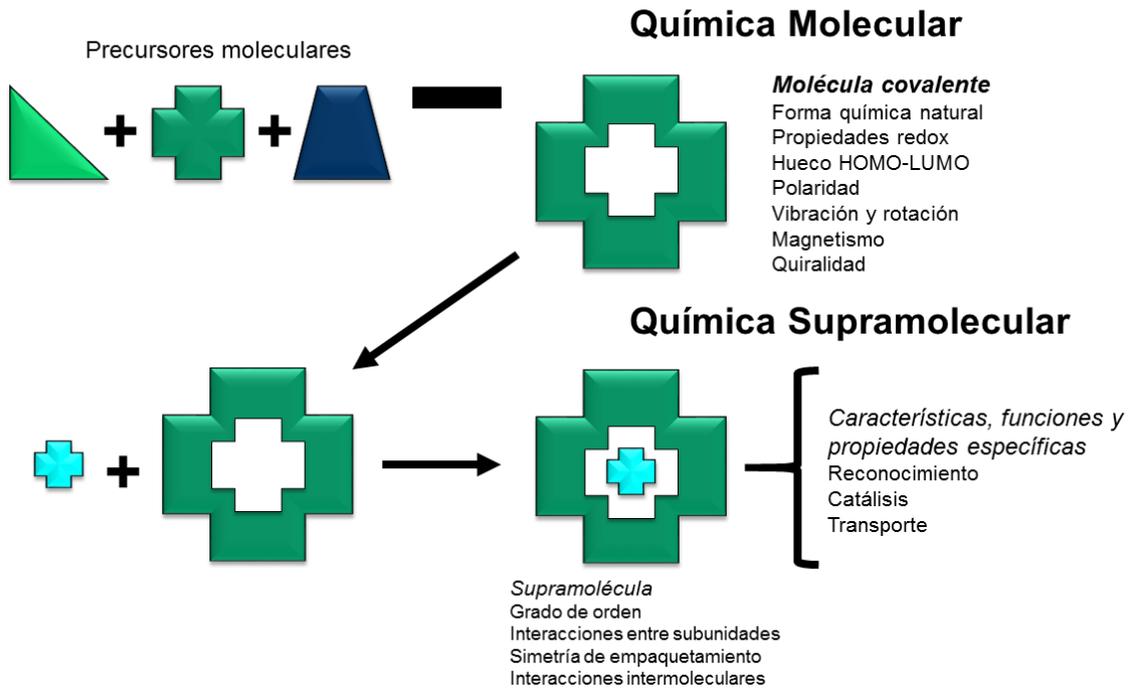
## 2. ANTECEDENTES

### 2.1 QUÍMICA SUPRAMOLECULAR

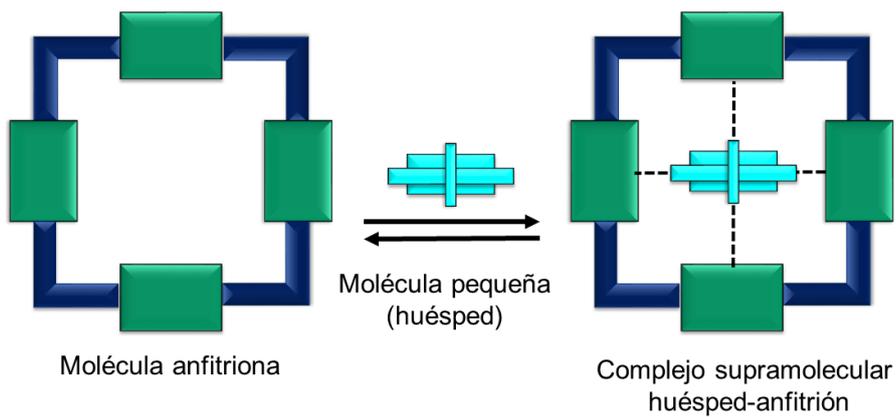
La Química Supramolecular, también conocida como “la Química más allá de la molécula” es la química que se encarga del estudio de las interacciones intermoleculares y está basada en el reconocimiento molecular. [2] En 1978, Jean-Marie Lehn, ganador del Premio Nobel de Química en 1987, introdujo el concepto moderno de Química Supramolecular, el cual definió como “la Química del ensamblaje molecular y del enlace intermolecular”. Comúnmente, frases como “la química de las interacciones no covalentes” o incluso “química-Lego” también se usan para describir este campo. En principio, las supramoléculas son principalmente comprendidas usando dos términos: un anfitrión y un huésped, quienes interactúan mutuamente en un modelo no covalente. Esta área ha estado evolucionando hasta abarcar dispositivos moleculares y ensamblajes moleculares. En el año 2002, Lehn añadió una definición funcional: “La Química Supramolecular tiene como objetivo el desarrollo de sistemas químicos altamente complejos a partir de componentes que interactúan mediante fuerzas intermoleculares no covalentes”. El interés actual es el aumento de la complejidad que lleva a una funcionalidad cada vez más sofisticada, y el aumento de la información almacenada en componentes moleculares que permitan lograr esta complejidad [3]. En la **Tabla 1** y la **Figura 3** se hace una analogía entre Química Molecular y la Química Supramolecular.

**Tabla 1** Analogía entre Química Molecular y Química Supramolecular [2].

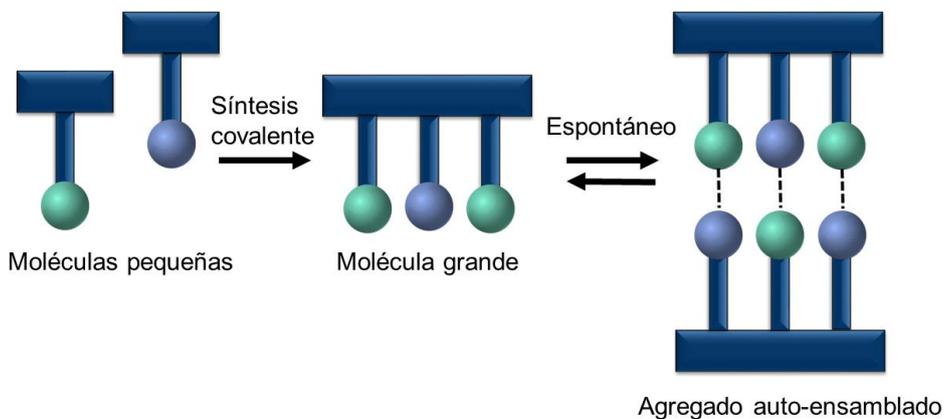
| Química Molecular | Química Supramolecular     |
|-------------------|----------------------------|
| Átomo             | Molécula                   |
| Enlace covalente  | Interacción intermolecular |
| Molécula          | Cristal                    |
| Síntesis          | Ingeniería de cristales    |
| Isómero           | Polimorfo                  |
| Reacción          | Cristalización             |



a)



b)



**Figura 3** (Arriba) Comparación entre química molecular y química supramolecular de acuerdo con Lehn. (abajo) Desarrollo de un sistema supramolecular a partir de la construcción de bloques moleculares: a) Complejo huésped-anfitrión. b) Autoensamble entre especies complementarias. [3]

## 2.2 INGENIERÍA DE CRISTALES

El término Ingeniería de cristales se introdujo en 1971 por Schmidt, más tarde Desiraju definió la Ingeniería de cristales como: “el entendimiento de las interacciones intermoleculares en el contexto de empaquetamiento cristalino y la utilización de este entendimiento en el diseño de nuevos sólidos con propiedades físicas y químicas deseadas” [2]. En términos más prácticos el campo de la Ingeniería de cristales tiene como objetivo comprender y controlar las interacciones no covalentes en los materiales cristalinos. La manera más importante para lograr este entendimiento es por el análisis de estructuras cristalinas con motivos estructurales. Aunque hay muchos tipos diferentes de interacciones no covalentes que pueden formar motivos estructurales (por ejemplo, fuerzas de Van der Waals e interacciones aromáticas), el enlace de hidrógeno es, probablemente, el más estudiado. Su fuerza y direccionalidad conducen a la formación de redes con motivos entendibles. Otra interacción intermolecular importante en la química supramolecular es la interacción entre anillos aromáticos, pero sus motivos supramoleculares son menos conocidos [4]. La ingeniería de cristales también involucra la tarea de construir sistemas supramoleculares por el diseño de esquemas de síntesis racionales que utilizan diversas interacciones intermoleculares. Se debe comprender la naturaleza de las interacciones intermoleculares, que ensamblan los bloques de construcción en matrices supramoleculares, esto es importante en el desarrollo de metodologías para la síntesis de un cristal. La construcción de una, dos y tres dimensiones (1D, 2D y 3D) o armazones organometálicos (MOFs) mediante enlaces coordinados, tiene como resultado nuevos materiales con propiedades interesantes. Por otro lado, la construcción de arquitecturas similares utilizando enlaces de hidrógeno también se ha demostrado que producen materiales funcionales con propiedades útiles. Varios estudios recientes demuestran la utilidad de las interacciones de enlaces de hidrógeno en el montaje de complejos de coordinación que forman supramoléculas más grandes [5].

El último objetivo de la Ingeniería de cristales es diseñar sólidos con funciones tecnológicamente útiles (materiales magnético-moleculares, sólidos conductores, materiales de zeolitas como catalizadores, materiales luminiscentes, etc.). Las rutas sintéticas son apropiadas con el fin de controlar la

dimensionalidad y la red topológica, que son factores cruciales en la determinación de las propiedades fisicoquímicas de los materiales resultantes [6].

### 2.3 INTERACCIONES SUPRAMOLECULARES

Un cristal molecular es un arreglo periódico de moléculas. Este arreglo regular está retenido por interacciones intermoleculares débiles, las cuales son más débiles que las interacciones intramoleculares que mantienen a los átomos unidos en enlaces covalentes. Por lo tanto, las interacciones intermoleculares en cristales también se llaman interacciones no covalentes [2].

Las interacciones intramoleculares se encuentran dentro de un intervalo de 150 kJ mol<sup>-1</sup> a 450 kJ mol<sup>-1</sup> para enlaces sencillos. En contraparte, las interacciones intermoleculares van desde un rango de 2 kJ mol<sup>-1</sup> para interacciones de dispersión hasta 300 kJ mol<sup>-1</sup> para interacciones ion-ion. Por lo tanto, cuando estas interacciones se usan de una manera cooperativa, un complejo supramolecular estable puede existir. En la **Tabla 2** muestra un resumen de estas interacciones [7].

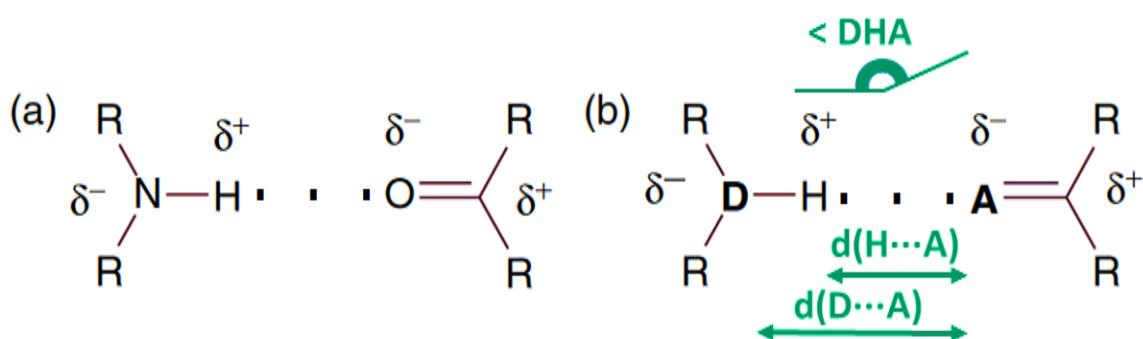
**Tabla 2** Energías correspondientes a las interacciones intermoleculares [7].

| Interacción intermolecular | Fuerza [kJ mol <sup>-1</sup> ]  | Ejemplo                                     |
|----------------------------|---|---|
| <b>Ion-ion</b>             | 200-300   | Cloruro de tetrabutilamonio                 |
| <b>Ion-dipolo</b>          | 50-200  | Na <sup>+</sup> en [15]corona-5             |
| <b>Dipolo-dipolo</b>       | 5-50  | Acetona                                     |
| <b>Enlace de hidrógeno</b> | 4-120   | Ácido benzoico                              |
| <b>Catión-π</b>            | 5-80  | K <sup>+</sup> en benceno                   |
| <b>π-π</b>                 | 0-50  | Benceno                                     |
| <b>Van der Waals</b>       | < 5 kJ mol <sup>-1</sup> pero puede variar dependiendo del área superficial | Argón; empaquetado en cristales moleculares |
| <b>Efecto hidrofóbico</b>  | Relacionado con la energía de interacción disolvente-disolvente             | Compuestos de inclusión de ciclodextrina    |

#### 2.3.1 ENLACE DE HIDRÓGENO

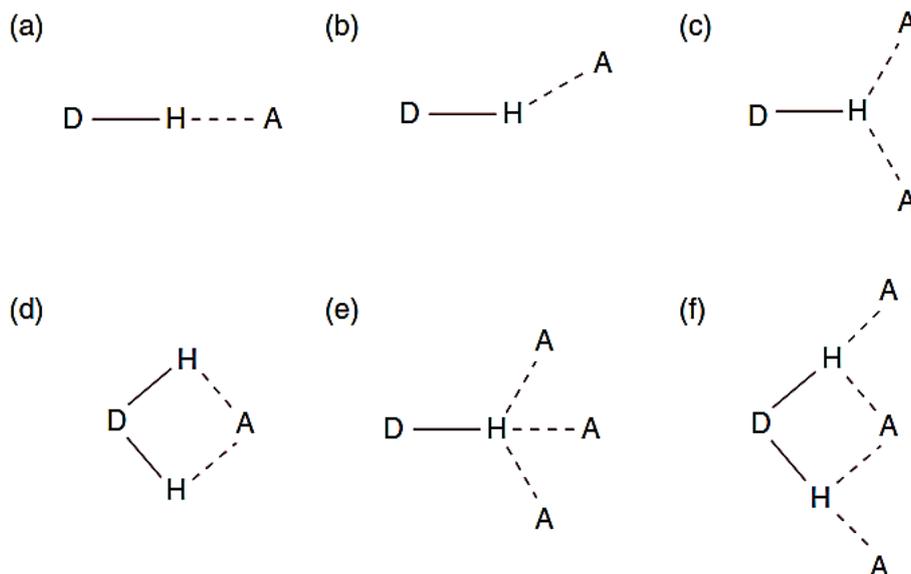
Se dice que el *enlace de hidrógeno* es la interacción no covalente más importante en el diseño de arquitecturas supramoleculares, debido a su fuerza y alto grado de direccionalidad. Esta interacción representa un tipo especial de una interacción dipolo-dipolo entre un donador de enlace de hidrógeno (D) y un

aceptor de enlace de hidrógeno (A). Existen numerosos ejemplos de “bloques de construcción” naturales, que son una fuente rica en donadores y aceptores de enlace de hidrógeno, por ejemplo: aminoácidos, carbohidratos y nucleótidos. Los donadores de enlace de hidrógeno son grupos con un átomo de hidrógeno enlazado a un átomo electronegativo (como nitrógeno u oxígeno), y por lo tanto forma un dipolo donde el átomo de hidrógeno tiene una carga parcial positiva. Los aceptores de enlace de hidrógeno son dipolos con átomos que atraen electrones y pueden interaccionar con la carga parcial positiva del átomo de hidrógeno del donador, por ejemplo, grupos carbonilo [7]. (**Figura 4**).



**Figura 4** (a) Grupo carbonilo aceptando un enlace de hidrógeno proveniente de una amina secundaria. (b) Representación para expresar un donador y un aceptor de enlace de hidrógeno [7].

La fuerza del enlace de hidrógeno puede ser muy diferente entre varios sistemas y no está necesariamente relacionada con la acidez de Brønsted en el hidrógeno del donador. Esta fuerza depende del tipo de átomo electronegativo al que el hidrógeno está enlazado y la geometría que el enlace de hidrógeno adopta en la estructura. Comúnmente, las fuerzas tienen un rango de 4 a 120 kJ mol<sup>-1</sup>, pero la mayoría son menores a 60 kJ mol<sup>-1</sup> [7]. Los tipos de geometría que el enlace de hidrógeno puede adoptar se muestran en la **Figura 5**.



**Figura 5** Diferentes tipos de geometrías del enlace de hidrógeno: (a) lineal; (b) angular; (c) donador bifurcado; (d) aceptor bifurcado; (e) trifurcada; (f) tres centros bifurcada [7].

La geometría de un enlace de hidrógeno y el tipo de donador y aceptor de enlace de hidrógeno determinan la fuerza, longitud y naturaleza de la interacción. Las interacciones de enlace de hidrógeno se pueden dividir en tres categorías. Sus propiedades están enlistadas en la **Tabla 3**. Una interacción fuerte es similar en carácter a un enlace covalente, por lo cual, el átomo de hidrógeno está cerca del punto medio entre átomo donador y el átomo aceptor. Los *enlaces de hidrógenos muy fuertes* se forman entre dos bases fuertes, por ejemplo, en el ion  $[\text{HF}_2]^-$ , el cual es prácticamente lineal, con el átomo de hidrógeno entre dos átomos de flúor  $[\text{F}\cdots\text{H}\cdots\text{F}]^-$ . Los *enlaces de hidrógeno fuertes* se forman entre un donador neutro y un aceptor neutro vía pares de electrones libres, por ejemplo, la auto-asociación de ácidos carboxílicos. Este tipo de enlace de hidrógeno no tiene una geometría lineal, sino que son ligeramente angulares. Los *enlaces de hidrógeno débiles* son incluso menos lineales y en algunos casos pueden formar interacciones perpendiculares, por ejemplo, la interacción  $\text{C-H}\cdots\pi$  entre anillos de benceno cuando los enlaces C-H apuntan directamente hacia los sistemas conjugados.

Tabla 3 Tipos de enlaces de hidrógeno y sus propiedades [2], [7].

| Tipo de enlace de hidrógeno | Ejemplos  | d(D...A) [Å]  | d(H...A) [Å]  | <DHA [°]  | Tipo de interacción           | Energía de enlace [kJ mol <sup>-1</sup> ] |
|-----------------------------|---|---|---|---|-------------------------------|---|
| Muy fuerte D-H...A          | [F-H-F] <sup>-</sup>  | 2.2-2.5   | 1.2-1.5   | 175-180   | Principalmente covalente      | 60-120                                    |
| Fuerte D-H<H...A            | O-H...O-H<br>O-H...N-H<br>N-H...O=C<br>N-H...O-H<br>N-H...N-H | 2.6-3.0<br>2.6-3.0<br>2.8-3.0<br>2.7-3.1<br>2.8-3.1 | 1.6-2.2<br>1.7-2.3<br>1.8-2.3<br>1.9-2.3<br>2.0-2.5 | 145-180<br>140-180<br>150-180<br>150-180<br>135-180 | Principalmente electrostático | 16-60                                     |
| Débil D-H<<H...A            | C-H...O   | 3.0-4.0   | 2.0-3.0   | 110-180   | Electrostático                | <12                                       |

### 2.3.1.1 DESCRIPTOR DEL ENLACE DE HIDRÓGENO

Es útil tener un esquema que describa las redes de los enlaces de hidrógeno en un cristal, es decir, su conectividad y su topología. Estructuras químicas diferentes pueden tener topologías similares, por ello se ideó un sistema de nomenclatura hecho por Margaret Etter <sup>[8]</sup> y lo aplicó a los enlaces de hidrógeno; usando un descriptor. Los enlaces de hidrógeno en cristales se pueden analizar en términos de cuatro patrones básicos: cadenas (C, del inglés *chain*), anillos (R, del inglés *ring*), patrones intermoleculares (S, del inglés *self*) y otros parámetros infinitos (D, del inglés *discrete*) <sup>[2]</sup> (Figura 6).



**G** = Descriptor general; C (cadena), R (anillo), S (interacción intramolecular), D (otro)  
**a** = Número de aceptores en el enlace de hidrógeno  
**d** = Número de donadores en el enlace de hidrógeno  
**n** = Número de átomos que forman el patrón

*a* y *d* se omiten cuando son iguales a uno, *n* se omite cuando se usa el descriptor *D*

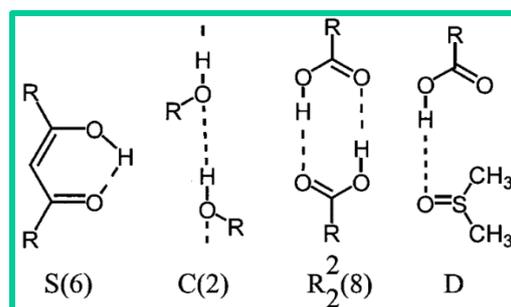
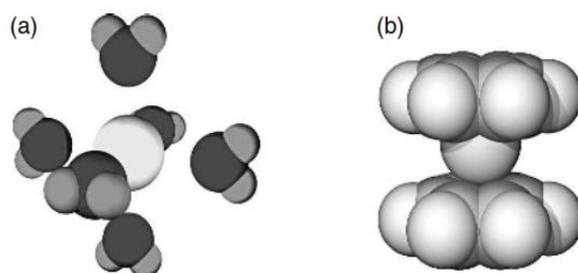


Figura 6 Nomenclatura para un descriptor de enlace de hidrógeno y algunos ejemplos [9].

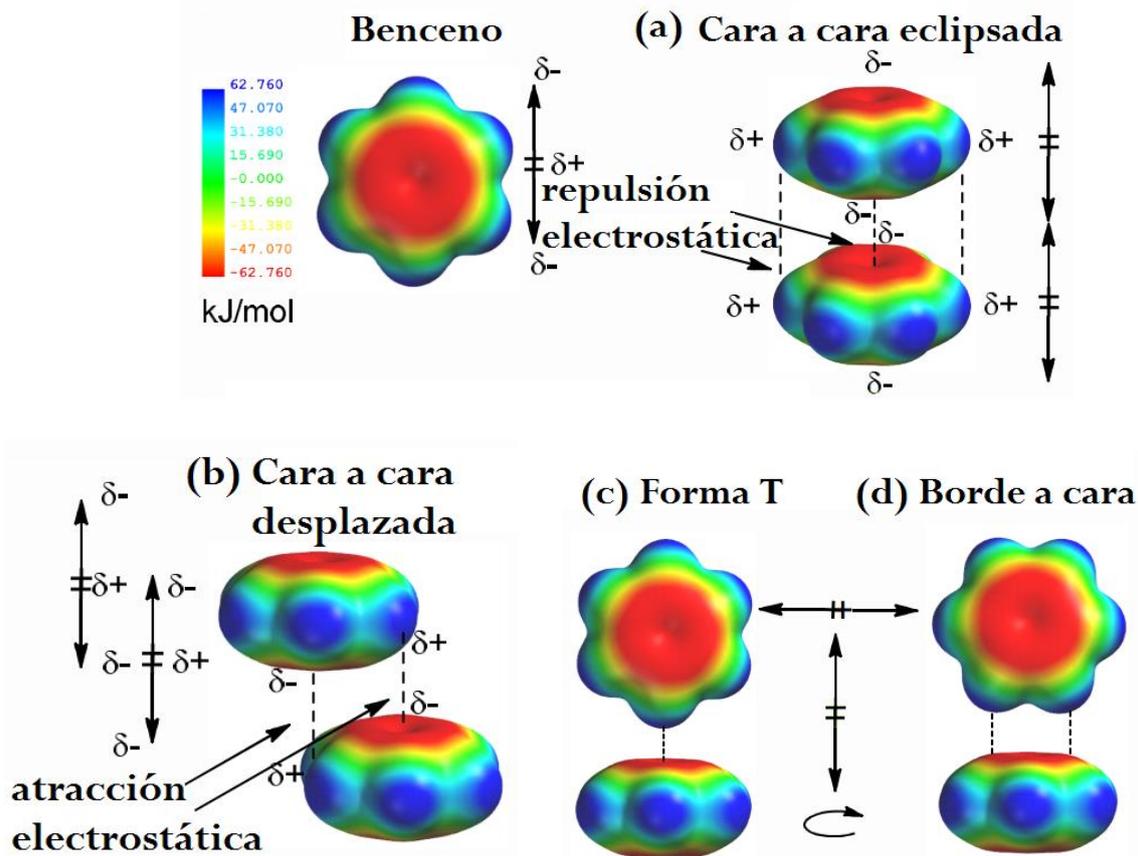
### 2.3.2 INTERACCIONES $\pi$

Existen dos tipos principales de interacciones  $\pi$  en sistemas supramoleculares: (i) interacciones catión- $\pi$  e (ii) interacciones  $\pi$ - $\pi$ . Las interacciones catión- $\pi$  son bien conocidas en el campo de la química organometálica, en donde grupos olefínicos se enlazan a metales de transición, por ejemplo, el ferroceno y la sal de Zeise ( $[\text{PtCl}_3(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$ ); pero estas interacciones no son consideradas interacciones no covalentes. Sin embargo, los metales alcalinos y alcalinotérreos también forman interacciones de este estilo con sistemas con dobles enlaces, con energías típicamente entre 5 a 80  $\text{kJ mol}^{-1}$ . Por ejemplo, la interacción entre iones potasio con benceno tienen una energía similar a las interacciones  $\text{K}^+\text{-OH}_2$ . Sin embargo, el catión potasio es más soluble en agua que en benceno; esto se explica porque no es estéricamente posible ajustar tantas moléculas de benceno alrededor del ion metálico como moléculas de agua <sup>[7]</sup> (**Figura 7**).



**Figura 7** (a) Seis moléculas de agua rodeando un  $\text{K}^+$  mientras que (b) sólo hay espacio para dos moléculas de benceno.

Los dos tipos de interacciones  $\pi$ - $\pi$  son cara a cara (*face-to-face*), en donde los anillos aromáticos están paralelos, separados por una distancia de 3.5 Å; la interacción se da entre el centro de un anillo y una esquina de otro. Y la interacción de tipo borde a cara (*edge-to-face*), en donde, por ejemplo, los átomos del borde de un anillo interaccionan en una orientación perpendicular con respecto al centro de otro anillo. Estas interacciones  $\pi$ - $\pi$  surgen de la atracción entre la carga negativa de la nube electrónica  $\pi$  de un sistema conjugado y la carga positiva de un esqueleto  $\sigma$  de una molécula vecina <sup>[7]</sup> (**Figura 8**).



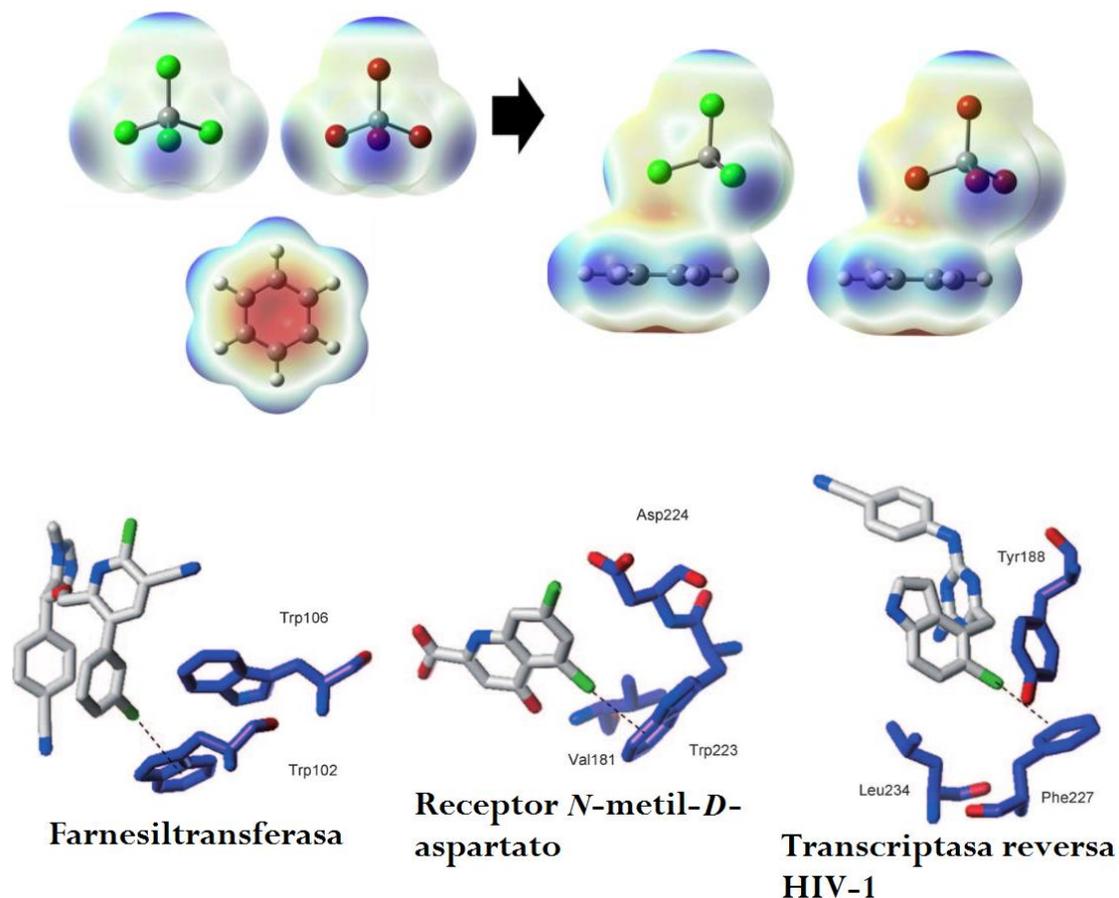
**Figura 8** Mapas del potencial electrostático del benceno y la interacción de éste entre el esqueleto  $\sigma$  y la densidad electrónica  $\pi$  en los diferentes tipos de interacciones  $\pi$ - $\pi$  [10], [11].

### 2.3.2.1 INTERACCIÓN HALÓGENO- $\pi$

El enlace de halógeno con aceptores  $\pi$  (como el benceno) ha atraído la atención en muchos campos de la química y la bioquímica. A los enlaces de halógeno con aceptores  $\pi$  se les llama interacciones halógeno- $\pi$ . El contacto entre átomos de halógeno y anillos aromáticos se encuentra frecuentemente en cristales. Se cree que la interacción halógeno- $\pi$  es una de las fuerzas motrices más importantes en las redes cristalinas y en procesos de reconocimiento molecular y reacciones químicas<sup>[12]</sup>. La naturaleza de las interacciones halógeno- $\pi$  de haluros de alquilo y arilo es importante para incrementar nuestro entendimiento de su papel para determinar la orientación molecular en cristales y autoensambles<sup>[12]</sup>.

La interacción C-X $\cdots\pi$  tienen un valor muy importante en ingeniería de cristales, diseño de fármacos y en complejos proteína-ligante, a pesar de que sólo se estudia esporádicamente<sup>[13]</sup>. Incluso, el análisis en la base de datos de proteínas ha demostrado que la interacción halógeno- $\pi$  juega un papel crucial en la

estabilización de complejos proteína-ligante, en este caso, la interacción halógeno- $\pi$  es una combinación de interacciones electrostáticas y de dispersión [14] (**Figura 9**).



**Figura 9** (Arriba) Mapa del potencial electrostático que muestra la interacción halógeno- $\pi$  entre benceno y  $\text{CCl}_4$  y  $\text{CBr}_4$  (Abajo) Ejemplos de complejos proteína-ligante en donde se estabiliza la estructura proteica de algunas enzimas por medio de una interacción halógeno- $\pi$  [15], [14].

La **Tabla 4** muestra los valores de las distancias máximas de interacciones halógeno- $\pi$  reportadas, y el número de compuestos orgánicos cristalinos registrados con esta interacción en la base de datos estructural de Cambridge (CSD) en el año 2000 [16].

Tabla 4 Interacciones halógeno- $\pi$  reportadas en la CSD [16]

| Interacción halógeno- $\pi$ | Radio de van der Waals del halógeno [Å] | $D_{\text{máx}} (X \cdots \pi)$ [Å] | No. De compuestos registrados | $D_{\text{máx}} (X \cdots \pi)$ promedio de los compuestos registrados [Å] |
|-----------------------------|---|-------------------------------------|-------------------------------|--|
| C-F $\cdots\pi$             | 1.47                                    | 3.33                                | 1365                          | 3.088 $\pm$ 0.012  |
| C-Cl $\cdots\pi$            | 1.75                                    | 3.62                                | 2750                          | 3.416 $\pm$ 0.018  |
| C-Br $\cdots\pi$            | 1.85                                    | 3.73                                | 1591                          | 3.590 $\pm$ 0.030  |
| C-I $\cdots\pi$             | 1.98                                    | 3.86                                | 272                           | 3.713 $\pm$ 0.094  |

## 2.4 COBRE



Figura 10 Calcopirita iridisada © 2017 Mineraliety LLC,. (2016). *Chalcopyrite*. Recuperado de: <https://mineraliety.com/>

El cobre representa 68 ppm de la corte terrestre, donde se encuentra principalmente como sulfuro, óxido o carbonato. Su mena más importante es la calcopirita, o piritita de cobre,  $\text{CuFeS}_2$ , que posiblemente constituya el 50% de los depósitos existentes del metal. (Figura 10).

Forma, junto con la plata y el oro, el grupo 11 de la tabla periódica, también llamado “grupo de los metales de acuñar” por su empleo tradicional en la fabricación de monedas. Tiene, en estado de oxidación cero, una configuración electrónica  $[\text{Ar}]3d^{10}4s^1$  y, aunque se conocen pocos complejos en los

que existe como Cu(III) con ligantes tales como  $\text{O}^{2-}$ ,  $\text{F}^-$  o  $\text{R}_2\text{N}^-$ , los estados de oxidación relevantes son el Cu(I) (sistema  $d^{10}$ ) y el Cu(II) (sistema  $d^9$ ).

La estabilidad relativa de ambos estados de oxidación en disolución acuosa viene determinada, en principio, por los valores de potenciales:



De acuerdo con ellos, el proceso de dismutación de Cu(I) en agua es:



Que tiene una constante de equilibrio:

$$K = \frac{[\text{Cu}^{2+}_{(\text{ac})}]}{[\text{Cu}^+_{(\text{ac})}]^2} \approx 10^6$$

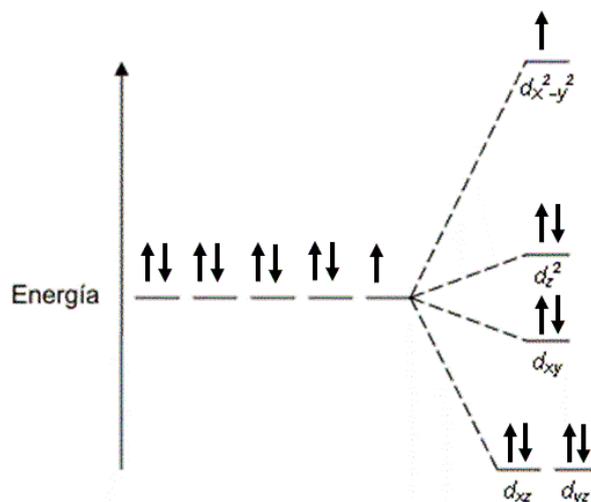
Lo que indica que, en este medio, sólo pueden existir pequeñas concentraciones ( $<10^{-2} \text{ M}$ ) de  $\text{Cu}^+_{(\text{ac})}$  debido a su tendencia a dismutarse para dar  $\text{Cu}^{2+}_{(\text{ac})}$  y el metal libre.

Sin embargo, esta situación puede modificarse por la presencia de ligantes distintos al agua, que dan lugar a complejos de Cu(I) más estables. Es el caso de las disoluciones de acetonitrilo, cuyas moléculas solvatan de forma muy efectiva al Cu(I) y donde, como consecuencia, el ion Cu(II) se vuelve menos estable y más oxidante que en agua<sup>[17]</sup>.

#### 2.4.1 QUÍMICA DE COORDINACIÓN DEL COBRE(II)

Cu(II), es un ácido de Lewis intermedio; según la escala de Pearson, es un sistema  $d^9$  que forma numerosos complejos con una estereoquímica fuertemente influenciada por la distorsión de Jahn-Teller. Los números de coordinación más comunes son 4, 5 y 6, pero las geometrías regulares son escasas.

Una buena parte de los complejos de este ion presenta coloración azul o verde, debido a la existencia de una banda intensa y asimétrica, de difícil asignación, que se sitúa en la región comprendida entre 600 y 900 nm. Si no hay interacción M-M, los complejos son paramagnéticos como corresponde a la presencia de un electrón desapareado y los momentos magnéticos varían entre 1.9 y 2.2  $\mu_B$ <sup>[17]</sup>. Como un ejemplo, en la **Figura 11** se muestra el desdoblamiento de los orbitales d para una geometría de pirámide de base cuadrada, según la Teoría de Campo Cristalino, nótese el electrón desapareado en el orbital  $d_{x^2-y^2}$ .



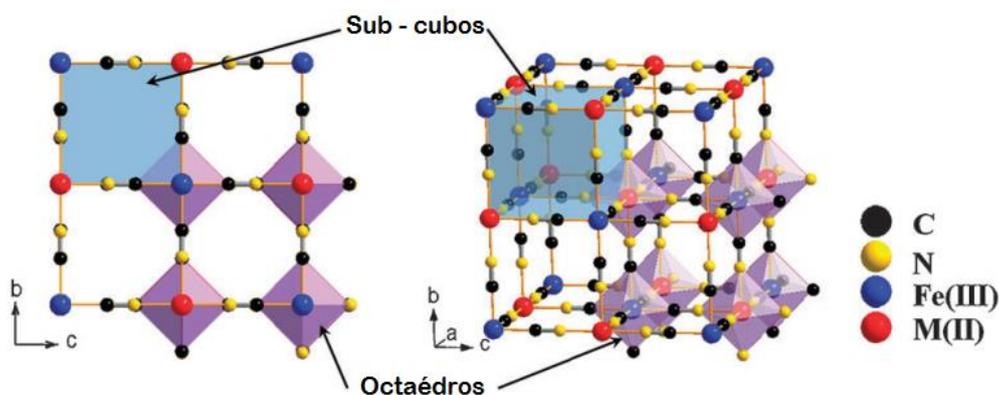
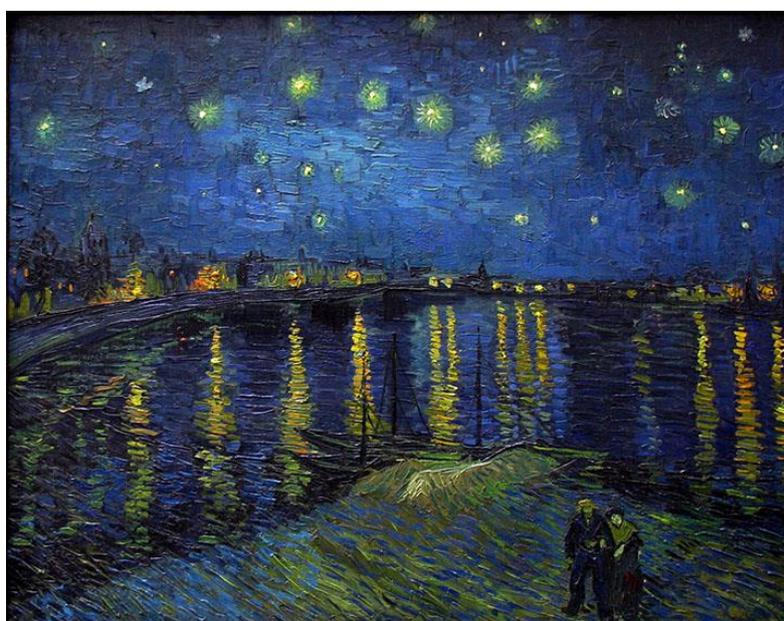
**Figura 11** Representación del desdoblamiento de la energía de los orbitales d en un sistema  $d^9$  para una geometría de pbc, según la Teoría de Campo Cristalino.

## 2.5 POLÍMEROS DE COORDINACIÓN

Los *polímeros de coordinación* constituyen un caso especial de un gran y variado grupo de sustancias que son llamadas compuestos de coordinación o complejos de coordinación. En 1893, Werner propuso que un complejo de coordinación consistía en un ion (o iones) metálico central enlazado en sus alrededores por moléculas o aniones. Estas especies en su periferia se llaman ligantes o agentes de complejación. Los átomos dentro de los ligantes que se enlazan directamente al átomo metálico central se llaman átomos donadores; típicamente son especies ricas en electrones como el oxígeno o el nitrógeno. Los compuestos de coordinación son generalmente especies discretas. Pueden ser neutros, por ejemplo  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]$ , en este caso las cargas sobre el ion metálico y los aniones están internamente balanceadas. Alternativamente, pueden existir especies cargadas, como  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ , en este caso la electroneutralidad se obtiene con un ion externo que compensa esa carga. Sin embargo, en ambos casos el compuesto de coordinación es una entidad molecular. Más específicamente, su superficie es topológicamente equivalente a una esfera. Alternativamente, se le puede dar el término de un objeto cero dimensional. En un polímero de coordinación, sin embargo, los ligantes son *exodentados*. Estos ligantes contienen más de un átomo donador, por lo tanto, los ligantes son capaces de conectar diferentes iones metálicos en un arreglo infinito. En otras palabras, las unidades coordinadas forman una estructura repetida, por ello

estas sustancias se llaman *polímeros*. Resumiendo, los ligantes exodentados, también llamados, espaciadores o enlazadores, están coordinados a más de un ion metálico para formar un polímero [2].

El pigmento azul oscuro, *Azul de Prusia*, se hizo por primera vez en Berlín alrededor del año 1700. Desde entonces, este pigmento azul ha sido extensamente utilizado en numerosas pinturas alrededor del mundo. Existen dos diferentes formas del azul de Prusia, la forma soluble con fórmula  $KFe^{III}[Fe^{II}(CN)_6]$  y la forma insoluble:  $Fe^{III}_4[Fe^{II}(CN)_6]_3 \cdot xH_2O$ . La estructura cristalina de la forma insoluble se determinó en 1977, cuando se descubrió que el pigmento tiene una estructura polimérica tridimensional. Hoy en día, se considera un polímero de coordinación [2], (**Figura 12**).



**Figura 12** (Arriba) “Noche estrellada sobre el Ródano” (1888) por Vincent van Gogh, donde se utiliza el pigmento azul de Prusia. (Abajo) Estructura cristalina de análogos del azul de Prusia [18].

Una parte importante de la química supramolecular se basa en la utilización de iones metálicos en procesos de autoensamble. Los iones metálicos, a través de sus predilecciones estereoquímicas y electrónicas, juegan un papel clave en el control del ensamblado molecular, produciendo arquitecturas bien definidas. Estos pueden formar estructuras discretas o infinitas. Los iones metálicos tienen un papel estructural (dirigen y mantienen la arquitectura en estado sólido), y uno funcional (llevan propiedades magnéticas, ópticas o redox).

El enfoque nodo-espaciador se convirtió en un paradigma para la construcción de una gran variedad de polímeros de coordinación. Éste se basa en la fuerte direccionalidad de los enlaces de coordinación que se establecen entre los iones metálicos (nodos, conectores) y los ligantes exodentados (espaciadores, enlazadores). La red topológica deseada se puede lograr mediante la elección del ion metálico apropiado (número de coordinación, geometría, carga) y un ligante-puente diseñado adecuadamente (denticidad, forma, tamaño). En el lenguaje de la química supramolecular el espaciador es una especie programada, cuya información codificada es leída por los iones metálicos de acuerdo con su algoritmo de coordinación. Además, se puede influir en la arquitectura final utilizando adicionalmente ligantes que bloqueen sitios de coordinación (ligantes bloqueadores) [6].

Los polímeros de coordinación (CPs) son compuestos que tienen potencial aplicación en campos tan variados como la adsorción de gases, la catálisis, la luminiscencia o la energía fotovoltaica. Estos compuestos se pueden crear mediante la combinación de construcciones orgánicas e inorgánicas llamadas tectones [19]. Los iones metálicos interactúan con un ligante exodentado a través de sus sitios de coordinación fácilmente accesibles. La presencia de dos o más iones metálicos confiere al nodo una flexibilidad geométrica superior. Por otra parte, las interacciones metal-intra metal e interacciones inter-nodos pueden dar lugar a nuevas propiedades redox, eléctricas o magnéticas [6]. Sin embargo, los estudios que utilizan la combinación de enlaces de coordinación y enlaces de hidrógeno en el diseño de polímeros de coordinación son relativamente raros. Tales estudios deben lidiar con el diseño de los ligantes que tienen un mínimo de dos tipos de grupos funcionales; uno de los dos debe reconocerse a sí mismo (sintón auto-reconocido), y otro debe propagar la red con los átomos del metal

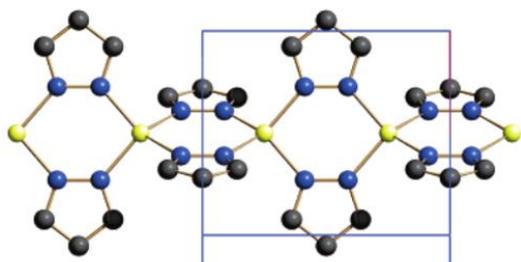
de transición. El diseño de estos ligantes logra los siguientes objetivos: (a) introduce los grupos funcionales en las redes del polímero; (b) los grupos funcionales ayudan a afinar la naturaleza de las cavidades; (c) los sintones auto-reconocidos actúan como comunicadores y ensamblan las redes poliméricas [5]. El gran interés en los estudios de polímeros de coordinación se debe a sus estructuras intrigantes y propiedades funcionales, y su campo de estudio se está desarrollando muy rápidamente en las últimas dos décadas. La principal ventaja de los CPs son sus enlazadores, así como nodos que pueden ser cuidadosamente seleccionados dependiendo de sus propiedades específicas. Por consiguiente, los CPs se han convertido en un campo multidisciplinar de la investigación dada su amplia gama de propiedades pertenecientes a la química, la física, la biología, materiales y ciencias ambientales. Hasta la fecha una parte significativa de los estudios se han centrado en la aplicación de los CPs como dispositivos de almacenamiento de gases y catalizadores heterogéneos, y su potencial aplicación en luminiscencia, conductividad, conductividad de protones, y sensores [20].

En la **Tabla 5** se pueden observar diferentes ejemplos de polímeros de coordinación de cobre(II) en 1D, 2D, 3D. Nótese los diferentes tipos de geometrías en las que el cobre se puede coordinar y como consecuencia de esto, la riqueza estructural de los diferentes arreglos obtenidos. Algunos de los polímeros mostrados tienen en su estructura ácidos carboxílicos que sirven como ligantes exodentados, al igual que en este proyecto.

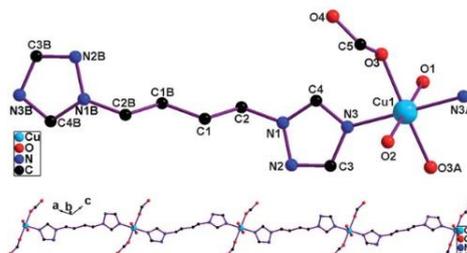
Tabla 5 Diferentes arreglos en polímeros de coordinación de cobre(II) [21]–[30].

## Polímeros de coordinación de cobre(II)

### 1-Dimensión

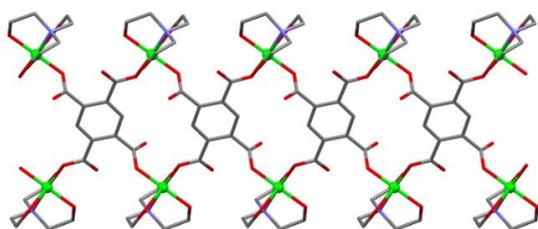


**Geometría:** Tetraédrica  
**Tipo:** Mononuclear

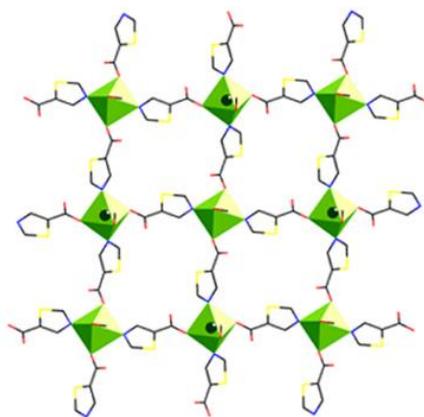


**Geometría:** Octaédrica  
**Tipo:** Mononuclear

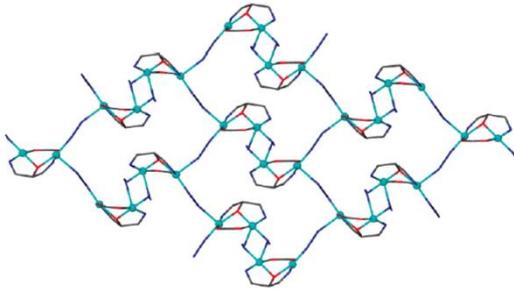
### 2-Dimensiones



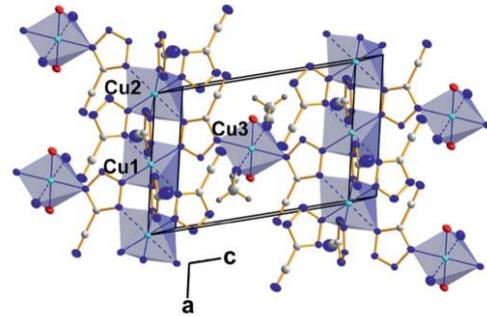
**Geometría:** Octaédrica  
**Tipo:** Mononuclear



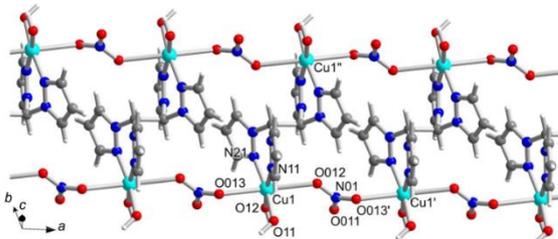
**Geometría:** Octaédrica  
**Tipo:** Mononuclear



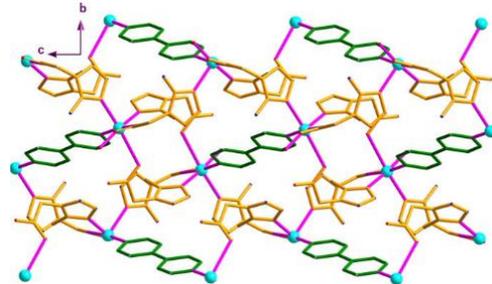
**Geometría:** Pirámide de base cuadrada (ambos)  
**Tipo:** Dinuclear



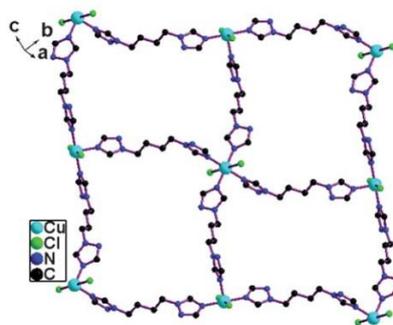
**Geometría:** Octaédrica (los tres)  
**Tipo:** Trinuclear



**Geometría:** Octaédrica  
**Tipo:** Mononuclear

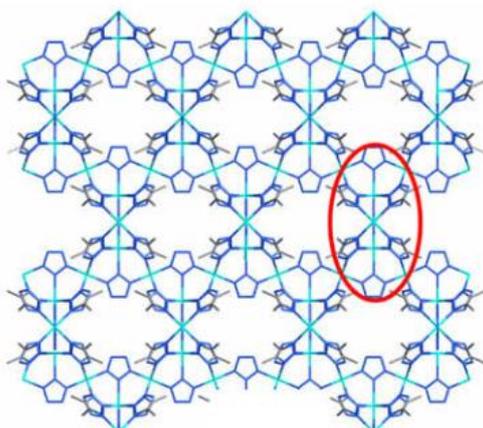


**Geometría:** Octaédrica  
**Tipo:** Mononuclear

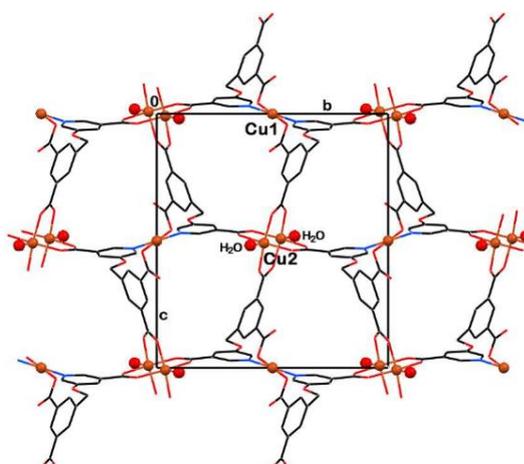


**Geometría:** Octaédrica  
**Tipo:** Mononuclear

### 3-Dimensiones



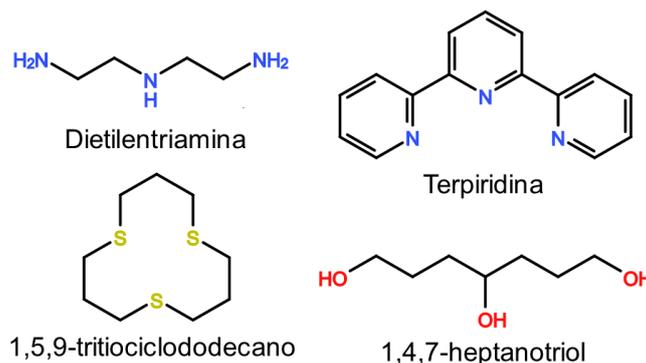
**Geometría:** Octaédrica  
**Tipo:** Mononuclear



**Geometría:** Cuadrado plano, bipirámide trigonal  
**Tipo:** Dinuclear

#### 2.5.1 LIGANTES BLOQUEADORES

Las aminas tridentadas inducen la pentacoordinación alrededor de los iones Cu(II); sin embargo, no existen estudios sistemáticos que confirmen este posible control de la geometría del ion metálico. En un estudio en la CSD se encontró que la geometría favorecida para el Cu(II), en complejos con aminas tridentadas, es una pirámide de base cuadrada. Por lo tanto, estos ligantes actuarán como bloqueadores de sitios de coordinación y controlarán la geometría del metal en el complejo, dejando sitios vacantes disponibles para la coordinación de otros ligantes, y de esta manera, se obtendrán tectones fiables para la síntesis supramolecular <sup>[31]</sup> (**Figura 13**).

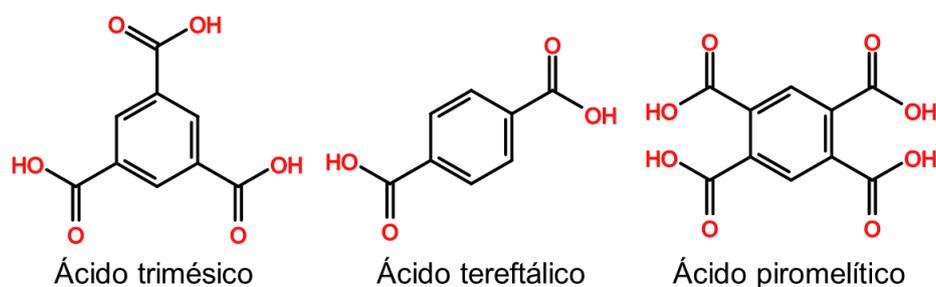


**Figura 13** Ejemplos de ligantes tridentados que pueden funcionar como ligantes bloqueadores.

### 2.5.2 LIGANTES EXODENTADOS (ÁCIDOS CARBOXÍLICOS)

Los estudios con ácidos carboxílicos reportan dos características interesantes: por un lado, si actúan como polianiones con cobre(II) no habrá necesidad de otros aniones que pueden interferir con el impredecible enlace de hidrógeno. Por otro lado, es posible, cambiar el pH, para obtener diferentes aniones del ácido carboxílico, aumentando de esta manera el número de donadores en el enlace de hidrógeno, disponibles para organizar las moléculas en el cristal <sup>[31]</sup>.

Los ácidos carboxílicos representan también, conectores supramoleculares que pueden generar redes infinitas de alta dimensión a través de enlaces de hidrógeno complementarios que implican una variedad de bloques de construcción básicos tales como aminas, dipiridinas, pirazinas y sus análogos, como se han documentado recientemente. Sin embargo, hay sólo unos pocos ejemplos donde las moléculas del ácido carboxílico y de complejos metálicos se utilizan como bloques supramoleculares de construcción <sup>[32]</sup> (**Figura 14**).



**Figura 14** Ejemplos de ácidos carboxílicos que pueden funcionar como ligantes exodentados.

## 2.6 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

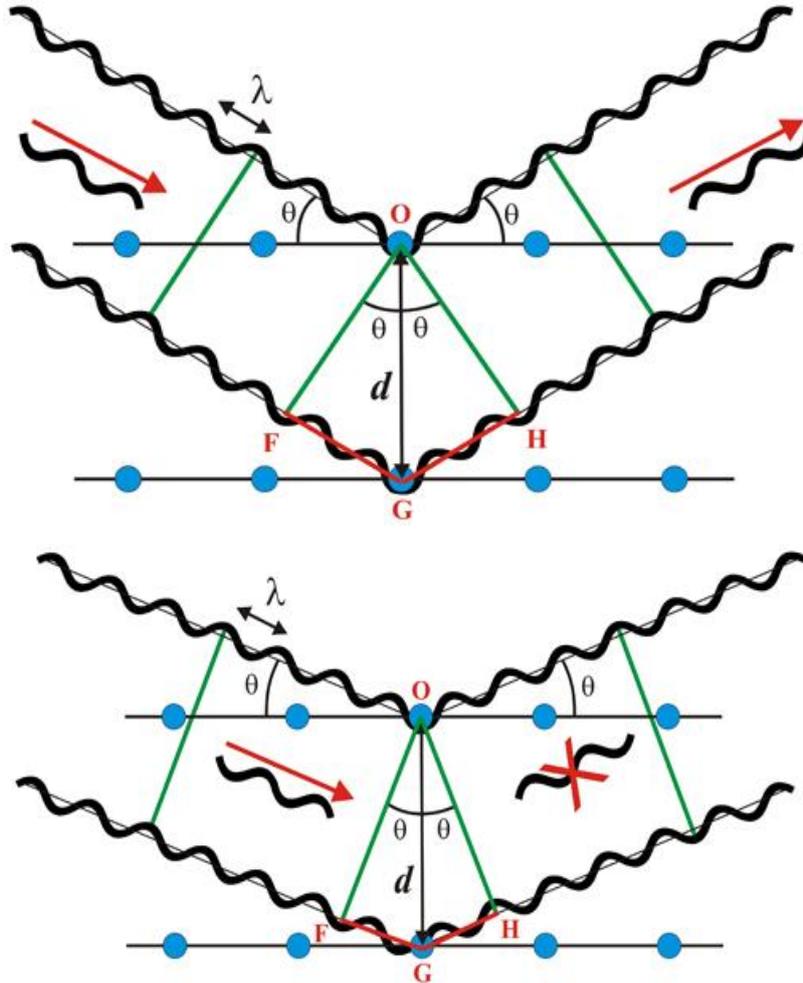
### 2.6.1 DIFRACCIÓN DE RAYOS X EN MONOCRISTAL

Los rayos X fueron descubiertos por Wilhelm Röntgen en 1895. En 1912 todavía no se conocía si los rayos X se componían de partículas o si eran ondas electromagnéticas. Se sabía que, si la hipótesis de las ondas era correcta, las longitudes de onda debían ser del orden de  $1 \text{ \AA}$  ( $1 \times 10^{-10} \text{ m}$ ). En 1912 tampoco había evidencia directa de la estructura de los cristales, aunque había razones para creer que los cristales tenían disposiciones periódicas de los átomos con distancias interatómicas del orden de  $1 \text{ \AA}$ . Max von Laue, sugirió que la estructura periódica de un cristal podía usarse para difractar los rayos X. Esta proposición se basaba en tres hipótesis: (1) los cristales son periódicos, (2) los rayos X son ondas, (3) la longitud de onda de los rayos X es del mismo orden de magnitud que la distancia que se repite en los cristales.

#### 2.6.1.1 LEY DE BRAGG

Poco después del descubrimiento de la difracción de los rayos X, W.H. Bragg y su hijo W.L. Bragg descubrieron que la geometría del proceso es análoga a la reflexión de la luz por un espejo plano. Una consecuencia de la periodicidad tridimensional de una estructura cristalina es que perpendicularmente a ciertas direcciones, es posible construir conjuntos de muchos planos que son paralelos entre sí, igualmente espaciados, y conteniendo idénticas posiciones atómicas. Si un ángulo incidente forma un ángulo  $\theta$  con tal conjunto de planos, el rayo reflejado también forma un ángulo  $\theta$  con los planos, como en el caso de la reflexión óptica. Se deduce, por tanto, que el ángulo entre los rayos incidente y reflejado es  $2\theta$ .

Físicamente el proceso consiste en la dispersión de los rayos X por las nubes electrónicas que rodean los átomos de un cristal. El patrón observado es el resultado de la interferencia constructiva y destructiva de la radiación dispersada por todos los átomos, y la analogía con la reflexión ordinaria es el resultado de la regularidad de la ordenación atómica de un cristal.



**Figura 15** Representación de Ley de Bragg con longitudes de onda en fase (arriba) y en desfase (abajo).  
 © CSIC,. (2017). *Ley de Bragg*. Recuperado de: <http://www.xtal.iqfr.csic.es>

Puesto que hay muchos planos paralelos implicados en la dispersión de los rayos X, las reflexiones procedentes de los planos sucesivos interferirán entre sí, y habrá interferencia constructiva sólo cuando la diferencia de la longitud de camino entre los rayos procedentes de planos sucesivos, es igual a un número entero de longitudes de onda. Esto se ilustra en la **Figura 15**, en donde los rayos X de longitud de onda  $\lambda$  inciden, formando un ángulo  $\theta$ , sobre un conjunto de planos con espaciado  $d$ . El rayo incidente sobre el segundo plano recorre una distancia  $FG+GH$  más allá que el rayo incidente sobre el primer plano. Estos dos planos estarán en fase solamente si:

$$FG + GH = n\lambda$$

En donde  $n$  es un número entero; se deduce por geometría elemental que:

$$FG = GH = d\sin\theta$$

Por consiguiente,

$$2d\sin\theta = n\lambda$$

Conocida como la Ley de Bragg. La interpretación de los diagramas de difracción de rayos X es más fácil con frecuencia en términos de la Ley de Bragg, puesto que sólo se necesita un ángulo medido <sup>[33]</sup>.

### 2.6.2 RESONANCIA PARAMAGNÉTICA ELECTRÓNICA

La *Resonancia Paramagnética Electrónica* (EPR, por sus siglas en inglés) es una rama de la espectroscopia que se basa en la absorción de radiación de microondas por moléculas, iones o átomos que poseen electrones desapareados.

Existen algunas similitudes ente RMN y EPR. En el primer caso, los momentos nucleares están alineados de forma diferente con relación al campo magnético aplicado, tienen dos estados de energía distintos, y se produce una transición entre ellos cuando se aplica una radiofrecuencia. En EPR, los diferentes estados de energía surgen como resultado de la interacción de los momentos magnéticos de espín de los electrones desapareados en el campo magnético (efecto Zeeman) y las transiciones pueden ser provocadas por una radiación de microondas.

La energía de transición entre estados viene dada por:

$$\Delta E = g_e\mu_B B_0$$

Donde  $\Delta E$  es la diferencia de energías entre una transición a otra,  $g_e$  es el factor de Landé cercano a 2,  $\mu_B$  es el magnetón de Bohr y  $B_0$  es la intensidad del campo magnético.

El ion Cu(II) forma complejos con valores de  $g_e$  comprendidos entre 2.1 y 2.4.

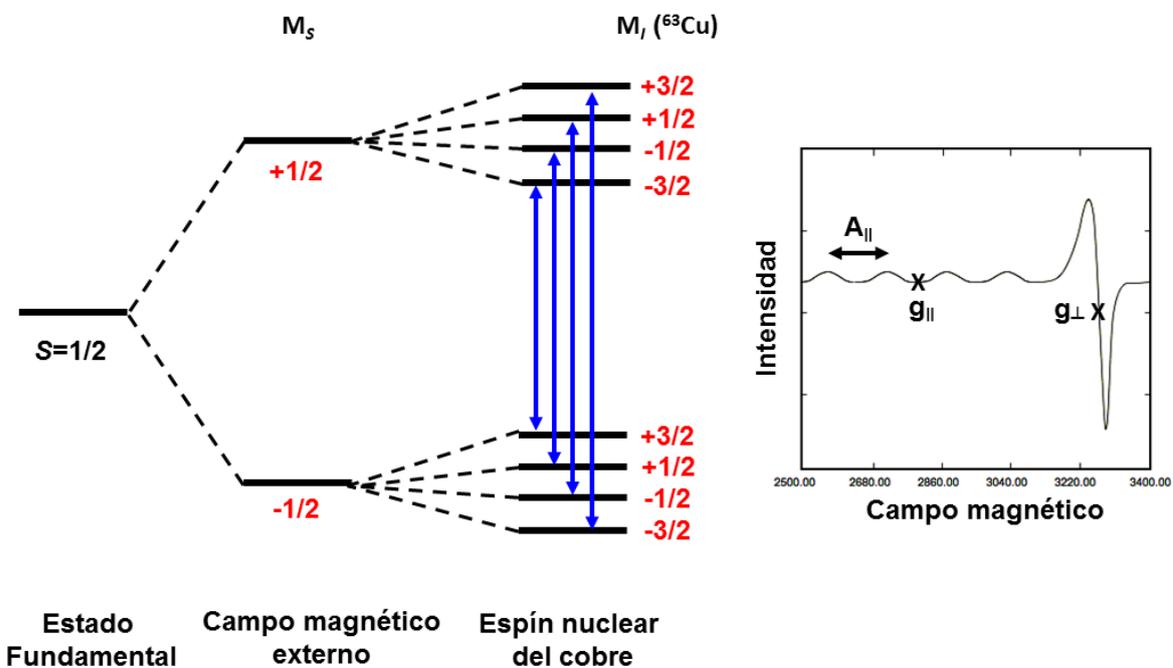
La variación de la absorción frente a la intensidad B del campo aplicado se suele representar utilizando la primera derivada del espectro primario ya que permite obtener un valor de  $g_e$  con más precisión.

La interacción entre los espines de los electrones y de los núcleos origina la *estructura hiperfina* de los espectros de EPR. Esta estructura puede suministrar mucha información de las especies implicadas.

Los acoplamientos con espines nucleares mayores de  $\frac{1}{2}$  son más frecuentes en EPR. Ya que el espín nuclear  $I$ , puede tomar con respecto a la orientación del campo  $2I + 1$  valores, en el espectro desdoblado por  $n$  núcleos equivalentes de igual espín  $I_i$ , el número de líneas observado es  $2nI_i + 1$ .

Los parámetros  $g_{\parallel}$  y  $g_{\perp}$ , puede determinarse estimando el punto medio de las señales sobre el eje x, mientras que la separación entre ellas define un nuevo parámetro,  $A$ , llamado *constante de acoplamiento hiperfino*.

Dado que el  $^{63}\text{Cu}$  tiene un espín nuclear  $I = 3/2$ , el electrón desapareado de un complejo debería acoplarse con el núcleo del metal para dar cuatro líneas. Pero simultáneamente si el electrón no está muy localizado, puede también acoplarse a átomos de los ligantes, como, por ejemplo, nitrógeno ( $I = 1$ ), y como resultado se pueden generar más líneas. Sin embargo, si las constantes de acoplamiento hiperfino son muy pequeñas, muchas de estas bandas pueden solaparse, y por tanto, no siempre el espectro tiene las líneas teóricas <sup>[17]</sup> (**Figura 16**).

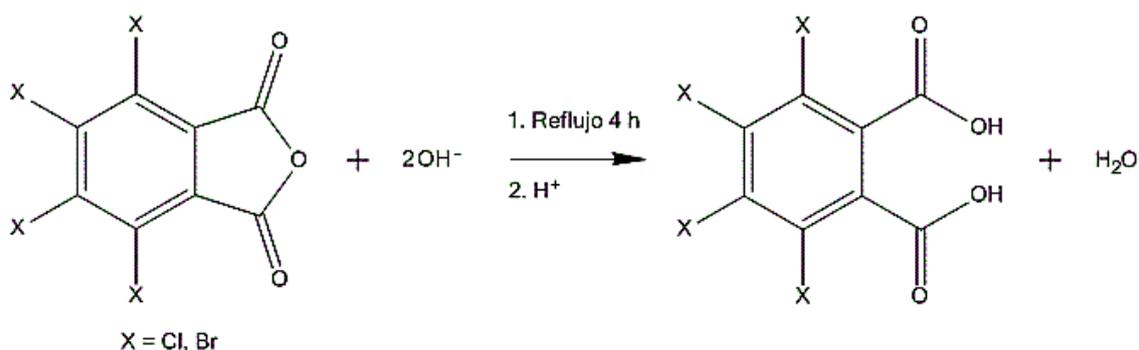


**Figura 16** Acoplamientos electrón-Cu y representación gráfica de un acoplamiento hiperfino en Cu(II) con sus niveles de energía, y un espectro axial que muestra los parámetros ( $\parallel$ ) y ( $\perp$ ), en EPR [17].

### 3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Los reactivos fueron obtenidos comercialmente sin mayor purificación, excepto los ácidos tetracloroftálico y tetrabromoftálico, los cuales fueron sintetizados a partir de una hidrólisis de sus respectivos anhídridos; se utilizó hidróxido de potasio para acelerar la reacción, ya que es espontánea <sup>[34]</sup>, siguiendo el esquema de reacción de la **Figura 17**. La purificación de los ácidos se llevó a cabo por una recrystalización utilizando agua como disolvente. El agua, el metanol y la dimetilformamida fueron destilados antes de usarse.

En la **Tabla 6** se enlistan los reactivos utilizados, su marca y su pureza.



**Figura 17** Hidrólisis del anhídrido en medio básico.

**Tabla 6** Lista de reactivos utilizados en este proyecto.

| Reactivo                              | Marca         | Pureza |
|---------------------------------------|---------------|--------|
| Perclorato de cobre(II) hexahidratado | Sigma-Aldrich | 98%    |
| Sulfato de cobre(II) pentahidratado   | Sigma-Aldrich | 98%    |
| Cloruro de cobre(II) dihidratado      | Sigma-Aldrich | ≥99%   |
| Trifluorometanosulfonato de cobre(II) | Sigma-Aldrich | 98 %   |
| Dietilentriamina                      | Sigma-Aldrich | 99%    |
| Hidróxido de potasio                  | Sigma-Aldrich | ≥90%   |
| Ácido ftálico                         | Sigma-Aldrich | ≥99.5% |
| Anhídrido tetracloroftálico           | Sigma-Aldrich | 96%    |
| Anhídrido tetrabromoftálico           | Sigma-Aldrich | 98%    |
| Ácido tetrafluoroftálico              | Sigma-Aldrich | 98%    |
| N,N-dimetilformamida                  | tecsiquim     | >99.8% |
| Piperidina                            | Sigma-Aldrich | ≥99.5% |
| Hexafluorofosfato de sodio            | Sigma-Aldrich | 98%    |
| Metanol                               | tecsiquim     | >99.8% |

Los reactivos se pesaron en una balanza analítica *Scientech* modelo SA120.

El pH de las disoluciones se midió con un potenciómetro digital *Fischer Scientific* modelo AB15 Plus, calibrado siempre antes de su uso con disoluciones amortiguadoras comerciales de pH 4.0, 7.0 y 10.0

Los puntos de fusión se determinaron en un aparato de Fischer-Jones *Fischer Scientific* provisto con un termómetro de mercurio sin calibrar.

Los equipos utilizados para la caracterización de los compuestos obtenidos son los siguientes:

### **Espectroscopia Infrarroja**

Espectrofotómetro *Bruker Tensor 27*, empleando la técnica de ATR.

### **Resonancia Paramagnética Electrónica**

Espectrómetro de Resonancia Paramagnética Electrónica *Jeol, JES-TE300*

La simulación de los espectros de EPR se realizó con el programa *Anisotropic Simulation Version 24-0, Jeol-Resonance, Inc.*

### **Difracción de Rayos X en Monocristal**

Difractómetros: *Bruker SMART APEX* y *Bruker APEX2* ambos con detector de área.

Una vez montado el cristal en una fibra de vidrio, se colectan los datos de los cristales e integran con el difractómetro *Bruker SMART APEX* con detector de área y un monocromador de grafito  $\text{MoK}\alpha$  ( $\lambda = 0.71073$ ) a temperatura ambiente. Las estructuras se refinaron usando el programa *SHELXL-97* [35]. Los átomos diferentes al hidrógeno se encontraron por refinamiento sucesivo de matrices completas de mínimos cuadrados en  $F^2$  y se refinaron con parámetros térmicos anisotrópicos. Los átomos de hidrógeno fueron localizados por mapas diferenciales de Fourier y se refinaron con parámetros térmicos fijos ( $U = 1.2 U_{ij}$  (eq) para el átomo al cual está enlazado).

El análisis de las estructuras cristalinas se llevó a cabo con los programas computacionales *Mercury 3.7 (Build RC1)* y *CrystalExplorer 3.1*.

### **3.1 SÍNTESIS DEL POLÍMERO 1 (ÁCIDO FTÁLICO-PF<sub>6</sub><sup>-</sup>)**

Para la obtención de cristales del polímero 1 se prepararon dos disoluciones.

Para la primera, se disolvieron en 40 mL de agua destilada 12.34 mmol (0.6222 g) de hidróxido de potasio; a esta disolución se agregaron 5.08 mmol (0.839 g) de ácido ftálico y se mantuvo en agitación durante diez minutos. Para la segunda disolución, a 40 mL de agua destilada se le disolvieron 5.21 mmol (1.8904 g) de perclorato de cobre(II) hexahidratado y se agregaron por goteo 5.0 mmol (0.54 mL) de dietilentriamina, obteniendo una disolución color azul rey que se mantuvo en agitación por diez minutos. Posteriormente, se agregó gota a gota, la primera disolución a la segunda y al final se adicionaron 26.03 mmol (4.284 g) de hexafluorofosfato de sodio, apareciendo un precipitado violeta. Para que toda la mezcla de reacción quedara en una fase se mantuvo en ebullición durante 24 h. Después de ese tiempo se ajustó el pH a 7 adicionando por goteo una disolución de KOH 1 M, midiendo el pH con un potenciómetro previamente calibrado. Al final la disolución se filtró por gravedad y se dejó en reposo con evaporación lenta del disolvente. Los cristales aparecieron después de varios días y se caracterizaron por Espectroscopia Infrarroja, Resonancia Paramagnética Electrónica y Difracción de rayos X en monocristal. (%R = 28.3, pf >200 °C)

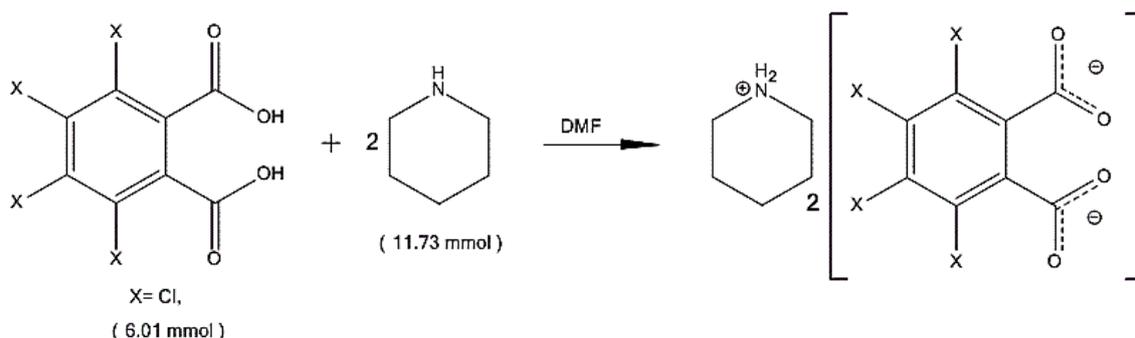
### **3.2 SÍNTESIS DEL POLÍMERO 2 (ÁCIDO TETRAFLUOROFTÁLICO-CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>)**

Se disolvieron 5.21 mmol (1.85 g) de triflato de cobre(II) en 20 mL de agua destilada. A esta disolución se le agregaron 5.1 mmol (0.55 mL) de dietilentriamina y se puso en agitación por diez minutos. Después de esto se preparó otra disolución; se disolvieron 12.34 mmol (0.6222 g) de hidróxido de potasio en 20 mL de agua destilada y se le agregaron 5.21 mmol (1.21 g) de ácido tetrafluoroftálico, dejando la disolución en agitación por diez minutos. Posteriormente, se adicionó por goteo la segunda disolución a la primera obteniendo un volumen aproximado de 40 mL. Esta nueva disolución se mantuvo en agitación por 24 h sin calentamiento y después de ese tiempo se llevó a pH 7.5 con ayuda de un potenciómetro digital, agregando gotas de una disolución de hidróxido de potasio 1 M. La disolución se mantuvo en reposo hasta la

evaporación del disolvente. Los cristales aparecieron después de varias semanas y se caracterizaron por Espectroscopia Infrarroja, Resonancia Paramagnética Electrónica y Difracción de rayos X en monocristal. (%R = 58.9, pf >200 °C)

### 3.3 SÍNTESIS DEL POLÍMERO 3 (ÁCIDO TETRACLOROFTÁLICO)

A una disolución de 1.85 mmol (0.6730 g) de perclorato de cobre(II) hexahidratado en 50 mL de agua destilada se añadieron por goteo 1.78 mmol (0.19 mL) de dietilentriamina. A la mezcla de reacción se agregaron 0.73 mmol (0.3482 g) de tetracloroftalato de piperidinio, sintetizado de acuerdo a la técnica reportada en la literatura <sup>[36]</sup>, ver **Figura 18**.



**Figura 18** Síntesis de la sal de piperidinio.

La disolución azul rey obtenida se puso en agitación durante diez minutos, se llevó a pH= 7.9 con piperidina, se filtró por gravedad y se mantuvo en reposo con evaporación lenta del disolvente. Los cristales aparecieron después de una semana y se caracterizaron por Espectroscopia Infrarroja, Resonancia Paramagnética Electrónica y Difracción de rayos X en monocristal. (%R = 63.87, pf >200 °C)

### 3.4 SÍNTESIS DEL POLÍMERO 4 (ÁCIDO TETRABROMOFTÁLICO)

Se disolvieron en 25 mL de agua destilada 2.47 mmol (0.124 g) de hidróxido de potasio y se añadió 1.00 mmol (0.4819 g) de ácido tetrabromoftálico; la disolución se calentó a 60° C manteniéndola en agitación por diez minutos para aumentar la solubilidad del ácido. En otra disolución se disolvieron en 25 mL de agua destilada 1.04 mmol (0.369 g) de triflato de cobre(II) y se agregó por goteo 1.01 mmol (0.109 mL) de dietilentriamina, dejándose en agitación durante diez minutos. Se adicionó la primera disolución a la segunda por goteo, generando

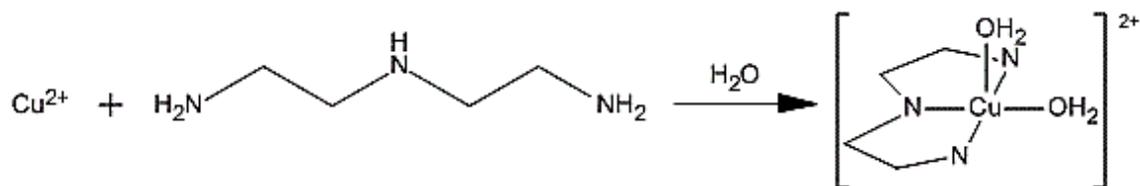
un precipitado violeta que se redisolvió aumentando el pH con una disolución de hidróxido de potasio 1 M, hasta llegar a pH 12. La mezcla de reacción se mantuvo en agitación durante diez minutos, se filtró por gravedad y se dejó en reposo con evaporación lenta del disolvente. Los cristales obtenidos aparecieron después de una semana y se caracterizaron por Espectroscopia Infrarroja, Resonancia Paramagnética Electrónica y Difracción de rayos X en monocristal. (%R = 50.6, pf >200 °C)

## 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 4.1 DESCRIPCIÓN GENERAL DE LA SÍNTESIS DE LOS POLÍMEROS

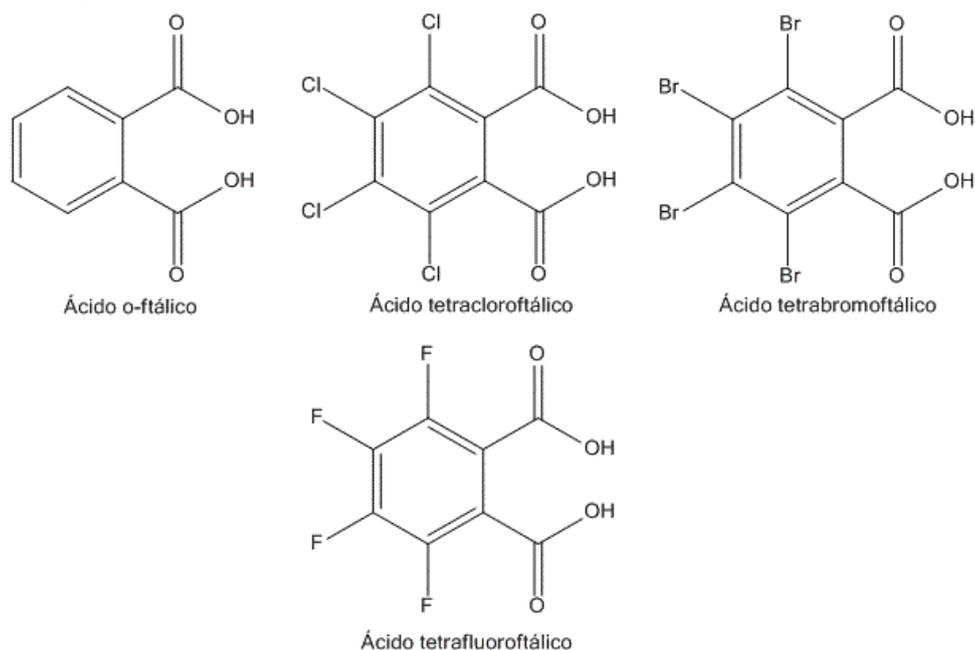
Para la síntesis de los polímeros de coordinación a partir del sistema ternario Cu(II) / ácido dicarboxílico / amina tridentada, se variaron las condiciones de reacción tales como el pH (de 7 a 12), el tiempo de reacción y el empleo de algunos reactivos.

En todas las síntesis primero se llevó a cabo una reacción de complejación del Cu(II) con la amina tridentada dietilentriamina (dien) para generar el compuesto de coordinación  $[\text{Cu}(\text{dien})(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$  como se muestra en el esquema de la **Figura 19**, se omiten los hidrógenos enlazados a los átomos de nitrógeno en el compuesto de coordinación para tener una mejor visualización del compuesto formado. Se variaron los aniones de las sales de Cu(II) utilizando perclorato ( $\text{ClO}_4^-$ ), sulfato ( $\text{SO}_4^{2-}$ ), cloruro ( $\text{Cl}^-$ ) o triflato ( $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ ).



**Figura 19** Formación del compuesto de coordinación  $[\text{Cu}(\text{dien})(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ .

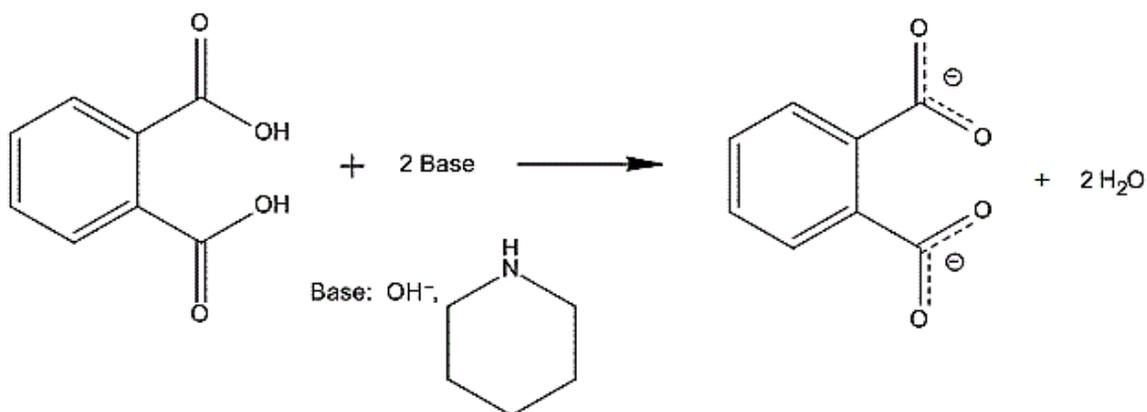
Como ácidos dicarboxílicos se utilizaron varios compuestos, ver **Figura 20**, pero conservando en todos ellos la posición relativa de los grupos carboxilo.



**Figura 20** Estructuras de los diferentes ácidos dicarboxílicos empleados.

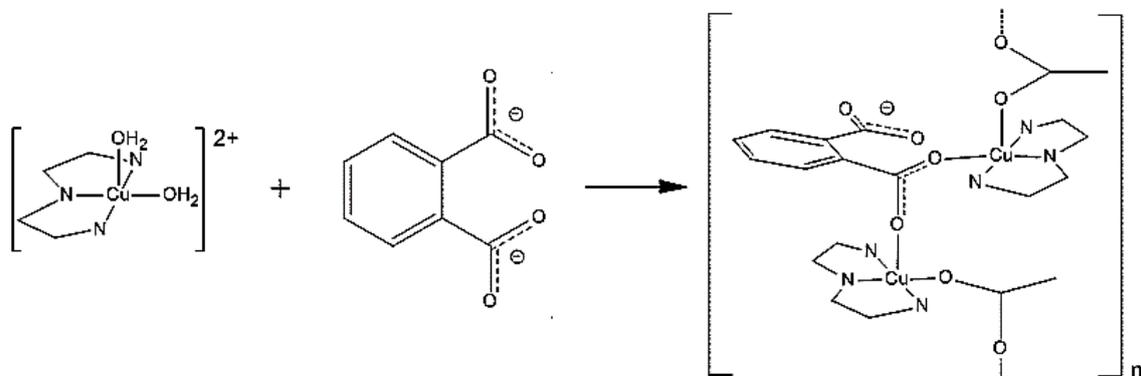
Para construir el polímero de coordinación, es necesario que el ácido dicarboxílico esté desprotonado, así que se utilizaron diferentes reactivos para generar un medio básico; en una técnica, a una disolución de hidróxido de potasio se le agregó el ácido dicarboxílico, mientras que en otra se formó la sal de piperidinio del ácido, haciéndolo reaccionar con piperidina como base, para tener un mejor control sobre el pH.

El esquema de reacción se muestra en la **Figura 21** usando como ejemplo al ácido ftálico y como base hidróxido. Se observa la generación de dos aniones carboxilato.



**Figura 21** Desprotonación del ácido dicarboxílico.

Una vez obtenido el compuesto de coordinación y el ácido dicarboxílico desprotonado, se llevó a cabo la reacción general mostrada en la **Figura 22**.



**Figura 22** Reacción general para la obtención de los polímeros de coordinación.

## 4.2 ESPECTROSCOPIA INFRARROJA

Todos los polímeros de coordinación sintetizados en este proyecto presentan grupos funcionales en común, tales como carboxilatos, aminas primarias y aminas secundarias. A continuación, se hará una descripción de las bandas en los espectros de IR que indican la presencia de estos grupos funcionales.

Nakamoto reporta que la frecuencia de vibración del enlace entre Cu(II) y el ion carboxilato, en compuestos de coordinación, está ubicada en un número de onda de entre  $1610\text{-}1590\text{ cm}^{-1}$  [37]; en todos los espectros de IR de los compuestos sintetizados se presenta una banda intensa en ese intervalo, lo que evidencia la coordinación del Cu(II) con el anión carboxilato. La vibración entre los átomos del carboxilato ( $\text{COO}^-$ ) puede ser simétrica y asimétrica. La vibración asimétrica se encuentra cerca de  $1600\text{ cm}^{-1}$  y la vibración simétrica cerca de  $1400\text{ cm}^{-1}$  [38], [39]. en los compuestos se observan dos bandas que se pueden asignar a estas vibraciones, como se puede ver en los espectros de IR en el apéndice.

Las bandas características del enlace N-H del ligante dietilentriamina coordinado al Cu(II), se observan en el espectro de IR. Para las aminas primarias se observan dos bandas cerca del intervalo de  $3520\text{-}3320\text{ cm}^{-1}$  y para aminas secundarias una sola banda entre  $3300\text{-}3200\text{ cm}^{-1}$  [40], ver **Tabla 7**.

**Tabla 7** Bandas características en los espectros de IR.

| Enlace                                   | Vibraciones principales en los polímeros [ $\text{cm}^{-1}$ ] |                                    |                                    |                                    |
|--|---|------------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|
|  | Polímero 1  | Polímero 2                         | Polímero 3                         | Polímero 4                         |
| $\text{COO}^-$<br>(vibración asimétrica) | $\nu_{as} = 1599.92$  | $\nu_{as} = 1622.94$               | $\nu_{as} = 1611.22$               | $\nu_{as} = 1610.76$               |
| $\text{COO}^-$<br>(vibración simétrica)  | $\nu_s = 1393.60$   | $\nu_s = 1380.49$                  | $\nu_s = 1403.31$                  | $\nu_s = 1394.81$                  |
| N-H<br>(amina primaria)                  | $\nu = 3325.84$   | $\nu = 3537.00$<br>$\nu = 3455.94$ | $\nu = 3527.60$<br>$\nu = 3311.61$ | $\nu = 3538.46$<br>$\nu = 3310.73$ |
| N-H<br>(amina secundaria)                | $\nu = 3267.58$   | $\nu = 3262.38$                    | $\nu = 3244.59$                    | $\nu = 3235.65$                    |

Aunque los polímeros tienen estructura semejante, existen otros enlaces únicos para cada uno de ellos. En el espectro de infrarrojo para el Polímero 1 (ácido ftálico -  $\text{PF}_6^-$ ) se observa una banda muy intensa correspondiente al enlace

P-F, el cual se reporta en un intervalo de  $905\text{-}760\text{ cm}^{-1}$  [41] y se encuentra en  $\nu = 832.42\text{ cm}^{-1}$ . Para este compuesto también se identifican las bandas de los enlaces C=C en  $\nu = 1680.08\text{ cm}^{-1}$  y C-H en  $\nu = 1090.68\text{ cm}^{-1}$  que pertenecen al grupo arilo del ácido ftálico [42].

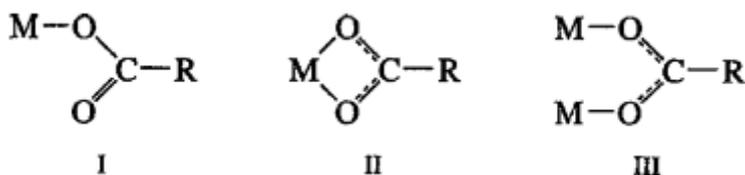
El Polímero 2 presenta una banda intensa en  $1245.81\text{ cm}^{-1}$  correspondiente al enlace C-F en el arilo del ácido. Las bandas en  $753.23\text{ cm}^{-1}$  y  $1024.17\text{ cm}^{-1}$  corresponden a los enlaces C-F<sub>3</sub> y R-SO<sub>3</sub><sup>-</sup>, respectivamente, del contra-ion triflato [41].

Para los Polímeros 3 y 4, que tienen halógenos enlazados al grupo arilo (Ar) del ácido dicarboxílico y están descritas en la literatura las bandas de halobencenos disustituídos en posiciones orto, meta y para [41], ver **Tabla 8**. También se reportan las bandas carbono alifático-halógeno, las cuales se mencionan porque representan bandas intensas en los espectros obtenidos.

**Tabla 8** Comparación entre bandas arilo-halógeno.

| Polímero 3<br>(ácido tetracloroftálico)                         |           |              | Polímero 4<br>(ácido tetrabromoftálico) |           |              |
|---|-----------|--------------|---|-----------|--------------|
| Vibraciones de las bandas arilo - halógeno [ $\text{cm}^{-1}$ ] |           |              |   |           |              |
| Enlace  | Reportado | Experimental | Enlace                                  | Reportado | Experimental |
| Ar-Cl   | Orto      |              | Ar-Br                                   | Orto      |              |
|   | 1035-1055 | 1032.77      |   | 1030-1045 | 1032.14      |
|   | Meta      |              |   | Meta      |              |
|   | 1075-1080 | -            |   | 1065-1075 | -            |
|   | Para      |              |   | Para      |              |
|   | 1090-1095 | 1097.58      |   | 1070-1075 | -            |
| C-Cl  | 830-<600  | 609.68       | C-Br                                    | 700-500   | 555.01       |

Existen tres tipos de coordinación del ligante carboxilato al metal, mostradas en la **Figura 23**; Deacon y Phillips hicieron un análisis cuidadoso de los espectros de IR de varios acetatos y trifluoroacetatos con estructuras de rayos X conocidas y llegaron a las siguientes conclusiones [37]:


**Figura 23** Tipos de coordinación de un ligante carboxilato al metal.

- (1) Si el anión carboxilato es un ligante monodentado (estructura I), exhibe un valor de  $\Delta [v_{as}(\text{COO}^-) - v_s(\text{COO}^-)]$  mucho más grande que el valor de  $\Delta$  del anión libre.
- (2) Si el anión carboxilato forma un quelato con el metal (ligante bidentado, estructura II), presenta un valor de  $\Delta$  que es significativamente menor al del valor de  $\Delta$  del anión libre.
- (3) Si el anión carboxilato sirve como puente entre dos metales (estructura III), muestra un valor de  $\Delta$  mayor que el de un ligante bidentado y cercano al valor de  $\Delta$  del anión libre.

**Tabla 9** Valores de  $\Delta$  del ligante y los compuestos de coordinación.

| Ligante            |   |  | Compuesto de coordinación         |   |  |                                   |  |                    |
|--------------------|---|--|-----------------------------------|---|--|-----------------------------------|--|--------------------|
| Anión              | $v_{as}(\text{COO}^-)$<br>[cm <sup>-1</sup> ] | $v_s(\text{COO}^-)$<br>[cm <sup>-1</sup> ] | $\Delta_1$<br>[cm <sup>-1</sup> ] | $v_{as}(\text{COO}^-)$<br>[cm <sup>-1</sup> ] | $v_s(\text{COO}^-)$<br>[cm <sup>-1</sup> ] | $\Delta_2$<br>[cm <sup>-1</sup> ] | $\Delta_2 - \Delta_1$<br>[cm <sup>-1</sup> ] | Posible estructura |
| Ftalato            | 1583.86                                       | 1399.02                                    | 184.84                            | 1599.92                                       | 1393.60                                    | 206.32                            | 21.48  | III                |
| Tetrafluoroftalato | 1628.73                                       | 1420.44                                    | 208.29                            | 1622.94                                       | 1380.49                                    | 242.45                            | 34.16  | III                |
| Tetracloroftalato  | 1521.84                                       | 1429.08                                    | 92.76                             | 1611.22                                       | 1403.31                                    | 207.91                            | 115.15                                       | I                  |
| Tetrabromoftalato  | 1508.35                                       | 1436.55                                    | 71.80                             | 1610.76                                       | 1394.81                                    | 215.95                            | 144.15                                       | I                  |

La **Tabla 9** muestra los valores de  $\Delta$  de los aniones carboxilato y los compuestos de coordinación obtenidos a partir de sus respectivos espectros de infrarrojo, los resultados coinciden que para los aniones ftalato y tetrafluoroftalato (Polímeros 1 y 2, respectivamente), el ligante forma un puente entre dos metales diferentes (estructura III), es decir, los metales se enlazan por el mismo anión carboxilato, mientras que para los aniones tetracloroftalato y tetrabromoftalato (Polímeros 3 y 4) el anión carboxilato es un ligante monodentado y enlaza a un solo metal. Estos resultados se confirmarán más adelante, en la descripción de los compuestos por Difracción de Rayos X en monocristal.

### 4.3 RESONANCIA PARAMAGNÉTICA ELECTRÓNICA

El estudio de Resonancia Paramagnética Electrónica sirvió para determinar la geometría en el centro metálico en disolución para cada uno de los polímeros. Esto se logró al obtener el espectro anisotrópico característico, en compuestos de Cu(II), a partir de disoluciones de los polímeros en MeOH-H<sub>2</sub>O (1:2) a 77 K.

La interacción entre el espín electrónico del electrón desapareado y el espín nuclear del Cu(II), originó un cuarteto en la región paralela del espectro, de donde se obtuvieron los valores de  $A_{\parallel}$  y  $g_{\parallel}$ , y los valores de  $A_{\perp}$  y  $g_{\perp}$  a partir del desdoblamiento en la región perpendicular. (Ver los espectros en el apéndice).

Del espectro obtenido experimentalmente, se hizo una simulación con el programa *Anisotropic Simulation Version 24-0, Jeol-Resonance, Inc*, consiguiendo nuevos valores de  $A_{\parallel}$ ,  $g_{\parallel}$ ,  $A_{\perp}$  y  $g_{\perp}$  y a partir de éstos se calcularon los valores de  $A_{\text{iso}}$  y  $g_{\text{iso}}$  (**Tabla 10**), con las siguientes ecuaciones:

$$A_{\text{iso}} = \frac{2A_{\perp} + A_{\parallel}}{3} \quad g_{\text{iso}} = \frac{2g_{\perp} + g_{\parallel}}{3}$$

**Tabla 10** Valores obtenidos a partir de la simulación de los espectros de EPR.

| Compuesto   | $A_{\parallel}$ | $A_{\perp}$ | $A_{\parallel}^*$ | $A_{\perp}^*$ | $A_{\text{iso}}^*$ | $g_{\parallel}$ | $g_{\perp}$ | $g_{\text{iso}}$ |
|---|-----------------|-------------|-------------------|---------------|--------------------|-----------------|-------------|------------------|
| Polímero 1<br>(ácido ftálico – PF <sub>6</sub> )                            | 18.474          | 1.0000      | 193.54            | 9.692         | 70.97              | 2.244           | 2.076       | 2.132            |
| Polímero 2<br>(ácido tetrafluoroftálico – CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ) | 17.909          | 1.0000      | 186.45            | 9.584         | 68.54              | 2.230           | 2.053       | 2.112            |
| Polímero 3<br>(ácido tetracloroftálico)                                     | 18.701          | 1.4000      | 195.00            | 13.410        | 73.96              | 2.234           | 2.053       | 2.113            |
| Polímero 4<br>(ácido tetrabromoftálico)                                     | 18.565          | 1.0000      | 193.54            | 9.594         | 70.90              | 2.233           | 2.055       | 2.114            |

\*( $1 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ )

Los valores de  $A_{\text{iso}}$  y  $g_{\text{iso}}$  sirven para tener una estimación de la geometría en el centro metálico; numerosos compuestos de coordinación reportados, con geometría de pirámide de base cuadrada confirmada por Difracción de Rayos X, tienen valores de  $A_{\text{iso}}$  de entre 65 a 75  $\times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$  y de  $g_{\text{iso}}$  de entre 2.09 a 2.13 [43]. Los compuestos sintetizados cuentan con valores de  $A_{\text{iso}}$  y  $g_{\text{iso}}$  dentro

de esos intervalos, lo que indica que su geometría es de pirámide de base cuadrada en disolución, de acuerdo también con lo reportado en estado sólido a partir de los experimentos de Difracción de Rayos X.

Además, se reporta en la literatura que los compuestos con una  $g_{\parallel} < 2.3$  tienen un enlace metal-ligante, con carácter predominantemente covalente, y con  $g_{\parallel} > 2.3$ , predominantemente iónico <sup>[44]</sup>. Todos los compuestos sintetizados tienen una  $g_{\parallel}$  menor a 2.3 lo que indica que en el enlace M-L predomina un ambiente covalente.

#### 4.4 DIFRACCIÓN DE RAYOS X EN MONOCRISTAL

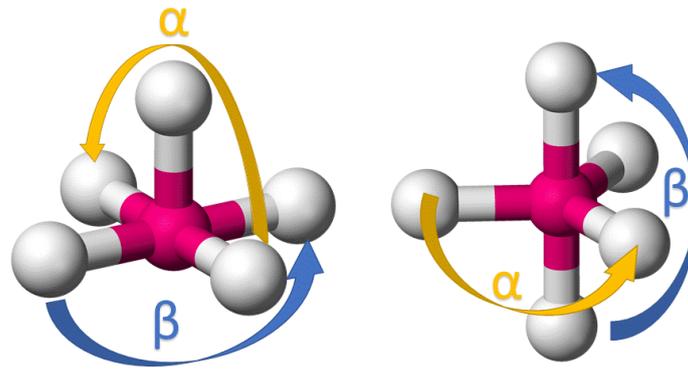
La estructura de todos los polímeros de coordinación se irá describiendo a partir de los resultados obtenidos por difracción de rayos X; se empezará por la unidad asimétrica, posteriormente por la descripción de la esfera de coordinación en el metal, la celda unitaria y se seguirá con la formación de las cadenas unidimensionales, a partir de la repetición de unidades moleculares, en caso que se trate de compuestos de coordinación en donde los iones metálicos se unen a través de los ácidos dicarboxílicos empleados. Se discutirá también si los polímeros forman estructuras bidimensionales y su estructura macromolecular tridimensional, donde influyen interacciones intermoleculares no covalentes que provienen de moléculas como el disolvente ( $H_2O$ ), contra-aniones ( $PF_6^-$ ,  $CF_3SO_3^-$ ) o inclusive de la propia estructura de los ácidos dicarboxílicos. La descripción estructural concluirá con la comparación de las estructuras de todos los polímeros, donde se discuten similitudes y diferencias, haciendo hincapié en la versatilidad y riqueza estructural que tiene el cobre al dirigir estos arreglos.

El cobre(II) resultó tener un número de coordinación de cinco en todos los polímeros sintetizados, por lo que puede presentar dos tipos diferentes de geometrías: *bipirámide trigonal* (bpt) o *pirámide de base cuadrada* (pbc). Ambas geometrías bpt y pbc presentan una energía potencial muy parecida, los ligantes pueden rotar de tal forma que se presente un equilibrio entre ambas geometrías, a este fenómeno se le conoce como pseudo-rotación de Berry.

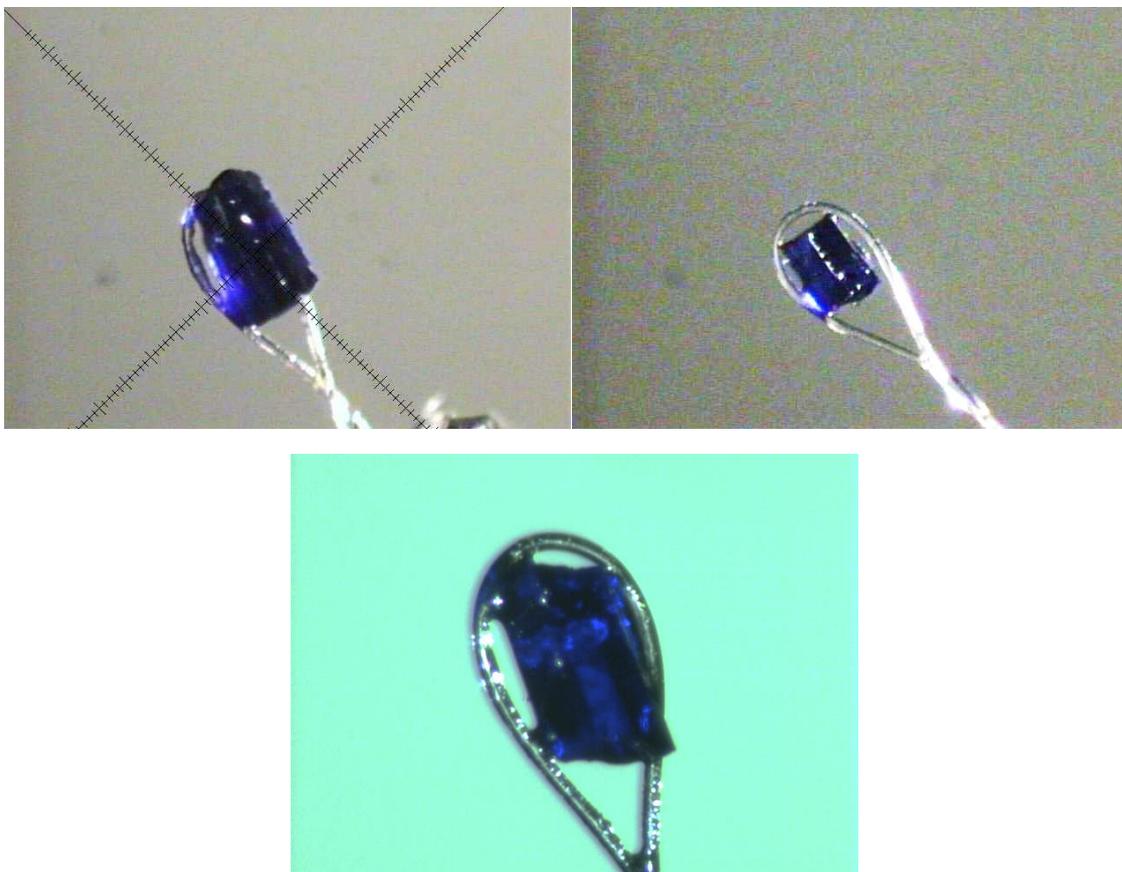
Utilizando el modelo de Muetterties<sup>[45]</sup> se puede calcular el grado de distorsión de estas geometrías:

$$\tau = \frac{\beta - \alpha}{60}$$

Para una pirámide de base cuadrada perfecta, los ángulos  $\alpha$  y  $\beta$  deben ser iguales a  $180^\circ$  teniendo como resultado un parámetro  $\tau = 0$ , mientras que en una bipirámide trigonal perfecta,  $\alpha=120^\circ$  y  $\beta=180^\circ$  resultando un parámetro  $\tau = 1$ . Los ángulos  $\alpha$  y  $\beta$  se indican en la **Figura 24**, y la **Figura 25** muestra imágenes de los cristales obtenidos.



**Figura 24** Ángulos dentro de las geometrías pirámide de base cuadrada (izquierda) y bipirámide trigonal (derecha).



**Figura 25** Cristales obtenidos para su estudio por Difracción de Rayos X en Monocristal. (Arriba-izquierda) ácido tetrabromoftálico, (arriba-derecha) ácido tetracloroftálico, (abajo) ácido tetrafluoroftálico.

#### 4.4.1 POLÍMERO 1 (ÁCIDO FTÁLICO-PF<sub>6</sub><sup>-</sup>)

Este polímero fue sintetizado anteriormente por nuestro equipo de trabajo [46], su síntesis comprobó la reproducibilidad de la técnica reportada, que fue pieza clave para la síntesis del resto de los polímeros.

El polímero de coordinación cristaliza en un sistema *monoclínico* y grupo espacial P2<sub>1</sub>/c. Los datos cristalográficos se muestran en la **Tabla 11**.

**Tabla 11** Datos cristalográficos del Polímero 1 (Ácido ftálico- PF<sub>6</sub><sup>-</sup>).

|   |  |                  |
|---|--|------------------|
| <b>Fórmula empírica</b>                           | <b>C<sub>24</sub>H<sub>39</sub>F<sub>6</sub>Cu<sub>2</sub>N<sub>6</sub>O<sub>10</sub>P</b> |                  |
| <b>Masa molar</b>                                 | 843.66 g/mol   |                  |
| <b>Temperatura</b>                                | 100(2) K   |                  |
| <b>Longitud de onda</b>                           | 0.71073 Å  |                  |
| <b>Sistema cristalino</b>                         | Monoclínico  |                  |
| <b>Grupo espacial</b>                             | P2 <sub>1</sub> /c   |                  |
| <b>Dimensiones de unidad de celda</b>             | a= 13.2567 (5) Å   | α = 90°          |
|   | b = 7.5825 (2) Å   | β = 105.2881(6)° |
|   | c= 17.4427 (6) Å   | γ = 90°          |
| <b>Volumen</b>                                    | 1691.28(10) Å <sup>3</sup>   |                  |
| <b>Z</b>  | 2  |                  |
| <b>Densidad (calculada)</b>                       | 1.657 Mg/m <sup>3</sup>  |                  |
| <b>Coefficiente de absorción</b>                  | 1.398 mm <sup>-1</sup>   |                  |
| <b>Tamaño del cristal</b>                         | 0.418x0.399x0.278 mm <sup>3</sup>  |                  |
| <b>Refinamiento</b>                               |  |                  |
| <b>No. de reflexiones</b>                         | 3853   |                  |
| <b>No. de parámetros</b>                          | 247  |                  |
| <b>No. de restricciones</b>                       | 9  |                  |
| <b>Ajuste de refinamiento sobre F<sup>2</sup></b> | 1.055  |                  |
| <b>R [<math>I &gt; 2\sigma(I)</math>]</b>         | R1 =0.0219, w R2=0.0576  |                  |
| <b>Índices R (todos los datos)</b>                | R1 =0.0232, w R2=0.0583  |                  |

La unidad asimétrica está formada por un compuesto de coordinación de cobre(II), una molécula de agua y un anión hexafluorofosfato, ver **Figura 26**. La carga +2 del cobre se neutraliza con un anión carboxilato (-1) del ácido ftálico y con el anión hexafluorofosfato (-1) que se encuentra fuera de la esfera de coordinación.

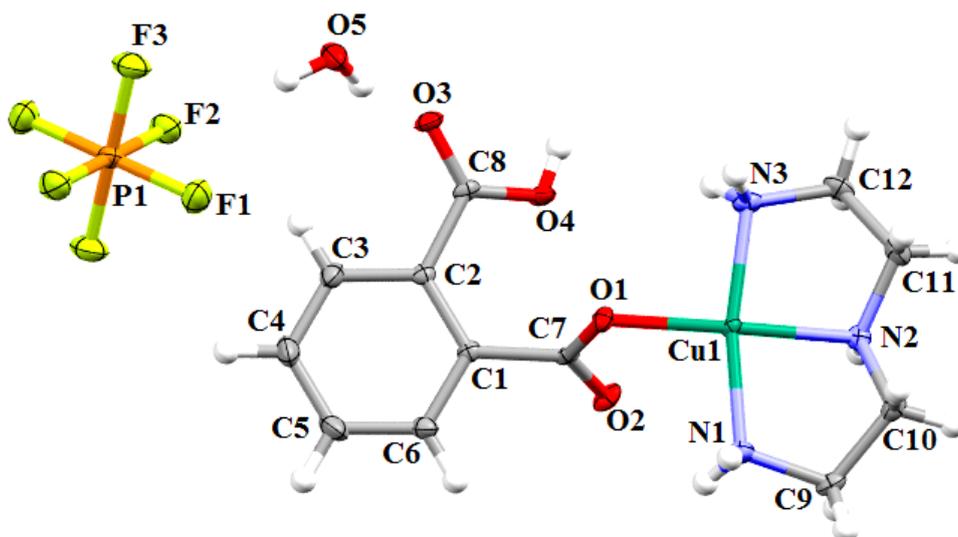


Figura 26 Unidad asimétrica del Polímero 1 (elipsoides al 50% de probabilidad).

La geometría alrededor del cobre(II) es de *pirámide de base cuadrada distorsionada* ( $\tau=0.05$ ); la base está formada por un plano ecuatorial donde el ligante tridentado dien está coordinado por tres nitrógenos al ion cobre(II), formando un quelato que contiene dos anillos de cinco miembros; la cuarta posición de coordinación en el plano la ocupa el O1 del ácido ftálico, y el quinto enlace se forma en la posición apical por el O2 de otra molécula de ácido ftálico, como se muestra en la **Figura 27**.

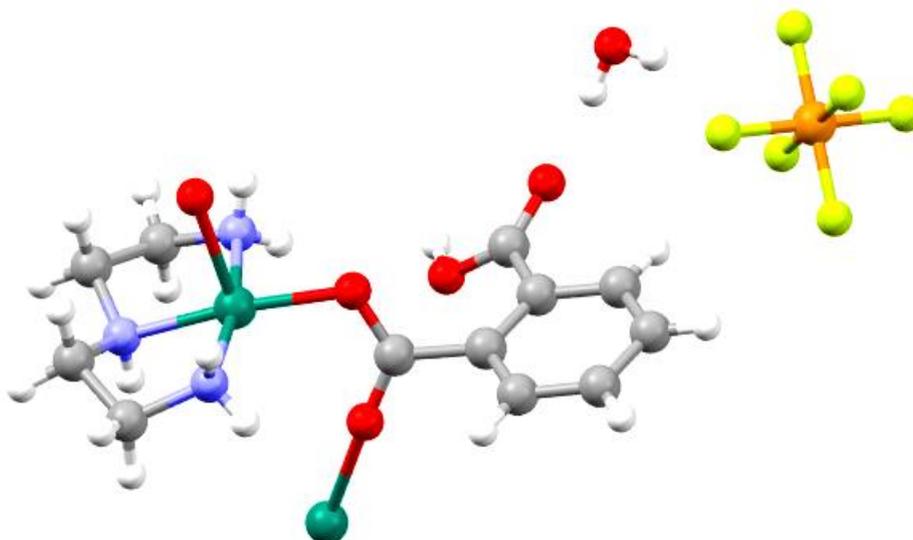
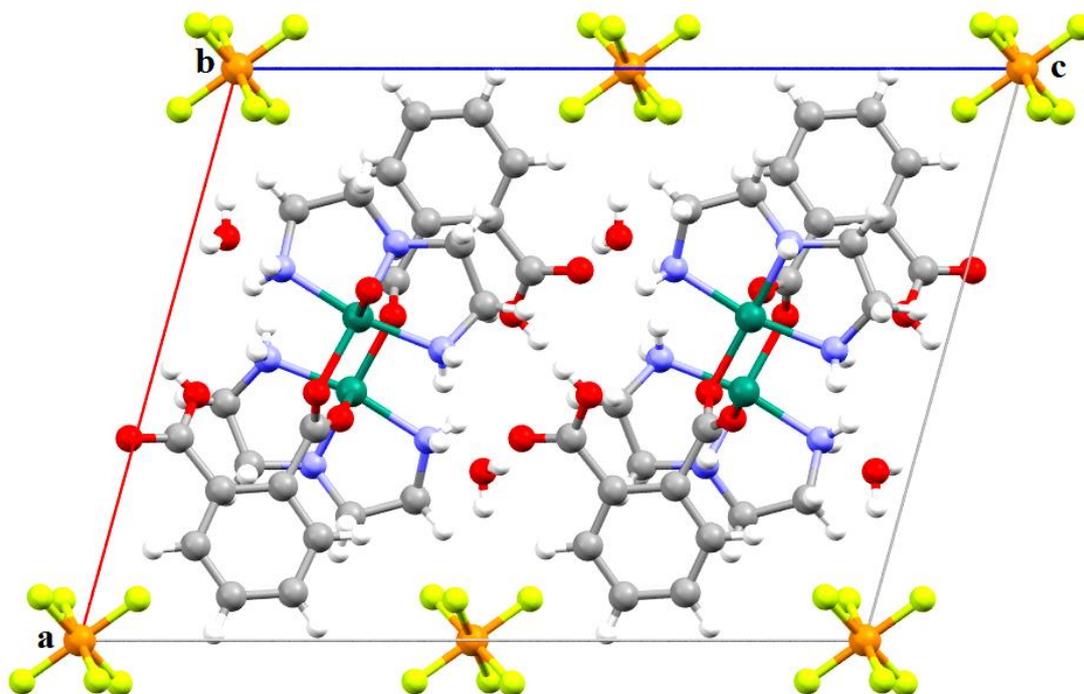
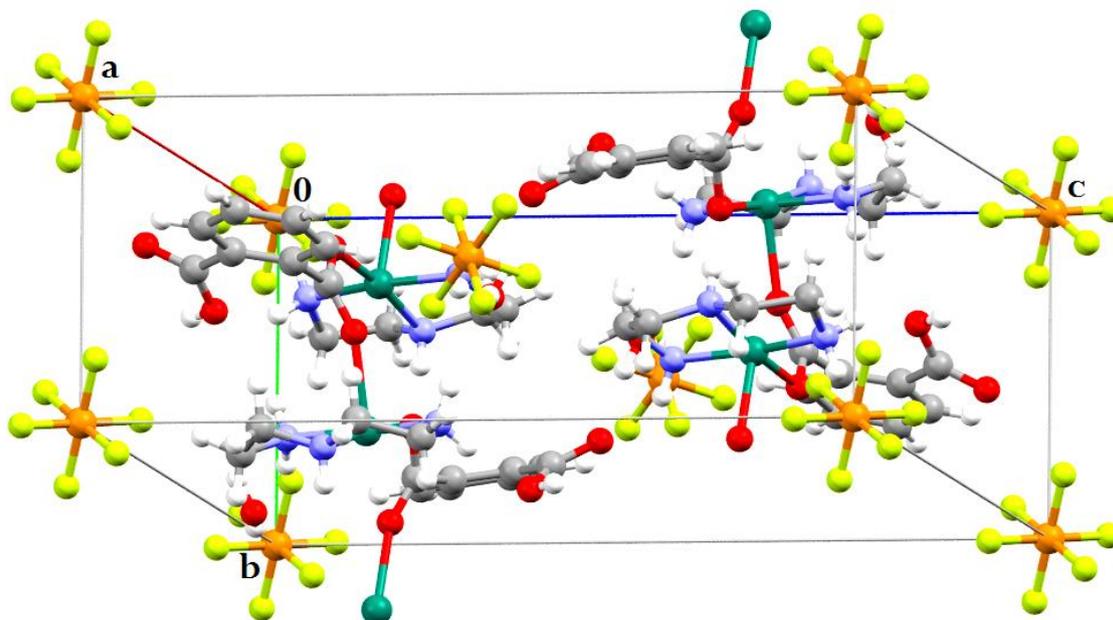


Figura 27 Monómero del polímero de coordinación 1 (modelo de barras y esferas).

La celda unitaria con  $Z=2$ , contiene cuatro compuestos de coordinación de Cu(II), cuatro moléculas de agua y diez aniones hexafluorofosfato con geometría octaédrica. Ocho de ellos ocupan los vértices de la celda. (**Figura 28 y Figura 29**).



**Figura 28** Celda unitaria del Polímero 1 vista sobre el plano ac.



**Figura 29** Celda unitaria del Polímero 1.

Las distancias y los ángulos de enlace en el compuesto de coordinación se presentan en la **Tabla 12** y **Tabla 13** respectivamente, tanto en el compuesto reportado como en el sintetizado. Las tablas completas se reportan en el apéndice.

**Tabla 12** Distancias de enlace seleccionadas del compuesto de coordinación del Polímero 1.

| Enlace       | Reportado     | Sintetizado   |
|--------------|---------------|---------------|
|              | Distancia (Å) | Distancia (Å) |
| Cu(1)-O(1)   | 1.975(3)      | 1.975(9)      |
| Cu(1)-N(2)   | 1.999(4)      | 1.998(1)      |
| Cu(1)-N(1)   | 2.016(3)      | 2.004(1)      |
| Cu(1)-N(3)   | 1.993(4)      | 2.017(1)      |
| Cu(1)-O(2)#1 | 2.290(3)      | 2.262(1)      |
| O(1)-C(7)    | 1.235(5)      | 1.239(2)      |
| O(2)-C(7)    | 1.274(5)      | 1.276(2)      |

Operación de simetría para generar átomos equivalentes: #1 -x+1, y-1/2, -z+1/2.

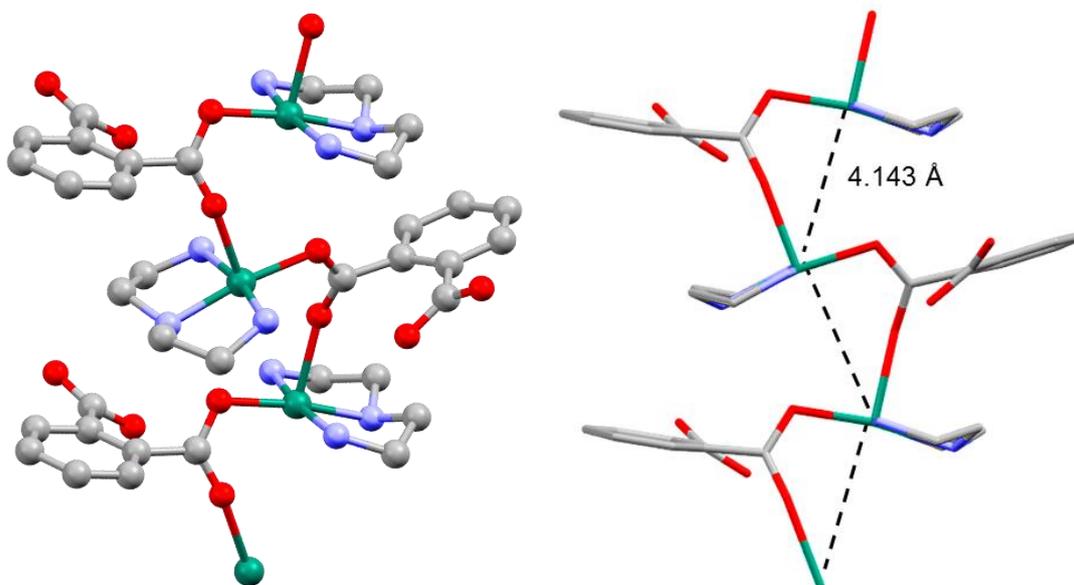
**Tabla 13** Ángulos de enlace seleccionados del compuesto de coordinación del Polímero 1.

| Enlace            | Reportado  | Sintetizado |
|-------------------|------------|-------------|
|                   | Ángulo (°) | Ángulo(°)   |
| O(1)-Cu(1)-N(2)   | 170.2(1)   | 171.6(4)    |
| O(1)-Cu(1)-N(1)   | 94.5(2)    | 96.8(5)     |
| N(2)-Cu(1)-N(1)   | 84.1(2)    | 84.4(5)     |
| O(1)-Cu(1)-N(3)   | 97.6(2)    | 94.4(5)     |
| N(2)-Cu(1)-N(3)   | 84.1(2)    | 84.6(5)     |
| N(1)-Cu(1)-N(3)   | 167.9(2)   | 168.8(5)    |
| O(1)-Cu(1)-O(2)#1 | 93.1(1)    | 93.2(4)     |
| N(2)-Cu(1)-O(2)#1 | 96.6(1)    | 95.1(4)     |
| N(1)-Cu(1)-O(2)#1 | 89.9(1)    | 89.4(4)     |
| N(3)-Cu(1)-O(2)#1 | 88.7(1)    | 89.4(4)     |

Operación de simetría para generar átomos equivalentes:#1 -x+1, y-1/2, -z+1/2.

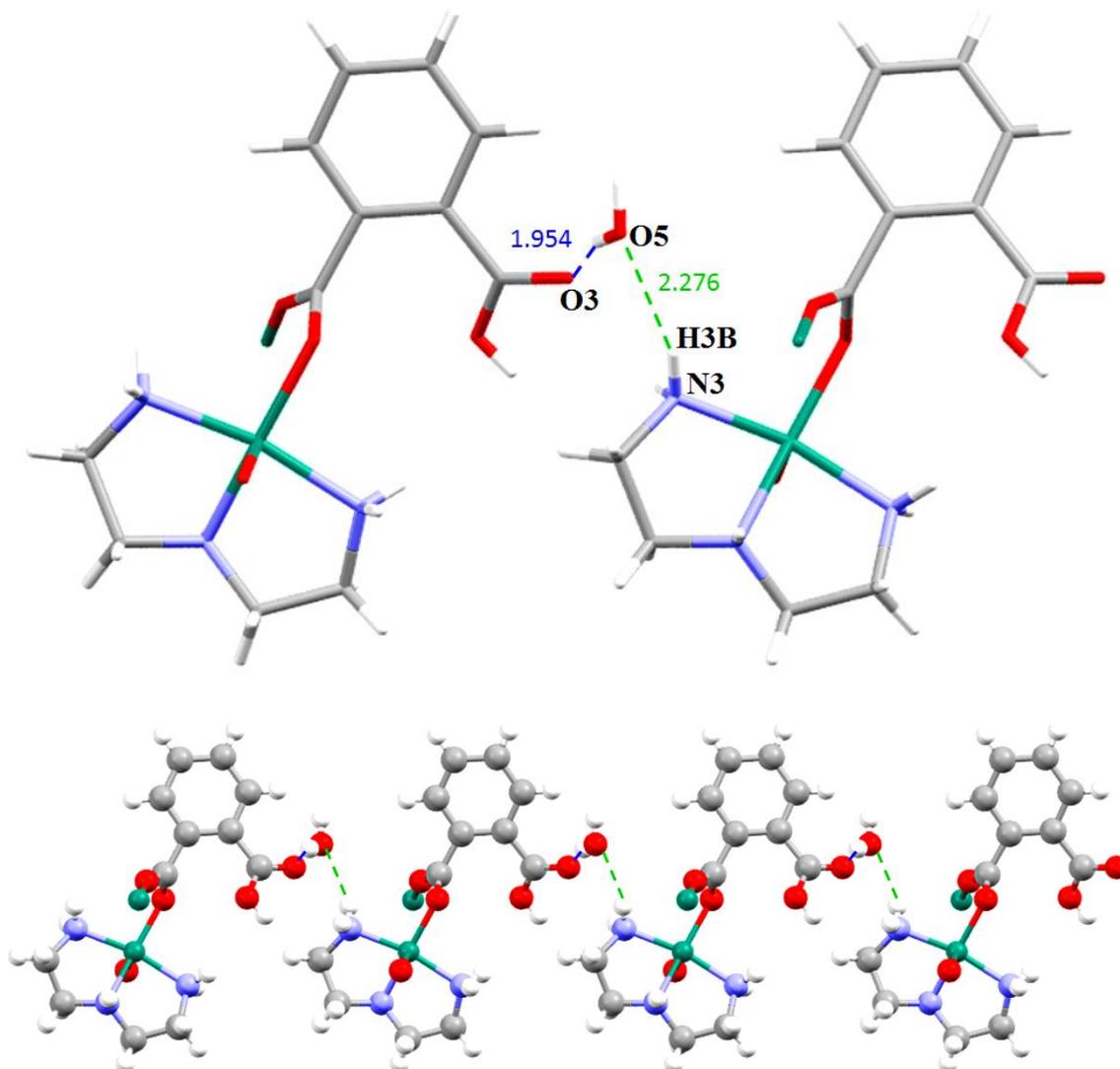
El ácido ftálico sirve como ligante exodentado, cada molécula de ácido conecta dos iones metálicos por uno de sus grupos carboxilato, formando una cadena unidimensional donde se repiten unidades moleculares conformadas por el ion metálico cobre(II), que forma un compuesto de coordinación con el ligante dien y el ácido ftálico. Cabe destacar que en este polímero los iones metálicos se conectan por el mismo carboxilato, debido a la neutralidad de la carga del cobre(II), ya que uno de los grupos carboxilo del ácido ftálico está desprotonado

y la cadena sólo crece enlazándose por los iones carboxilato de este ligante. En la **Figura 30** se muestra el crecimiento de la cadena a lo largo del eje b. La distancia entre los iones metálicos es de 4.143(3) Å, éstos forman una cadena unidimensional tipo zigzag.



**Figura 30** (izquierda) Cadena unidimensional del Polímero 1 modelo de barras y esferas; (derecha) Cadena tipo zigzag conformada por los iones cobre(II).

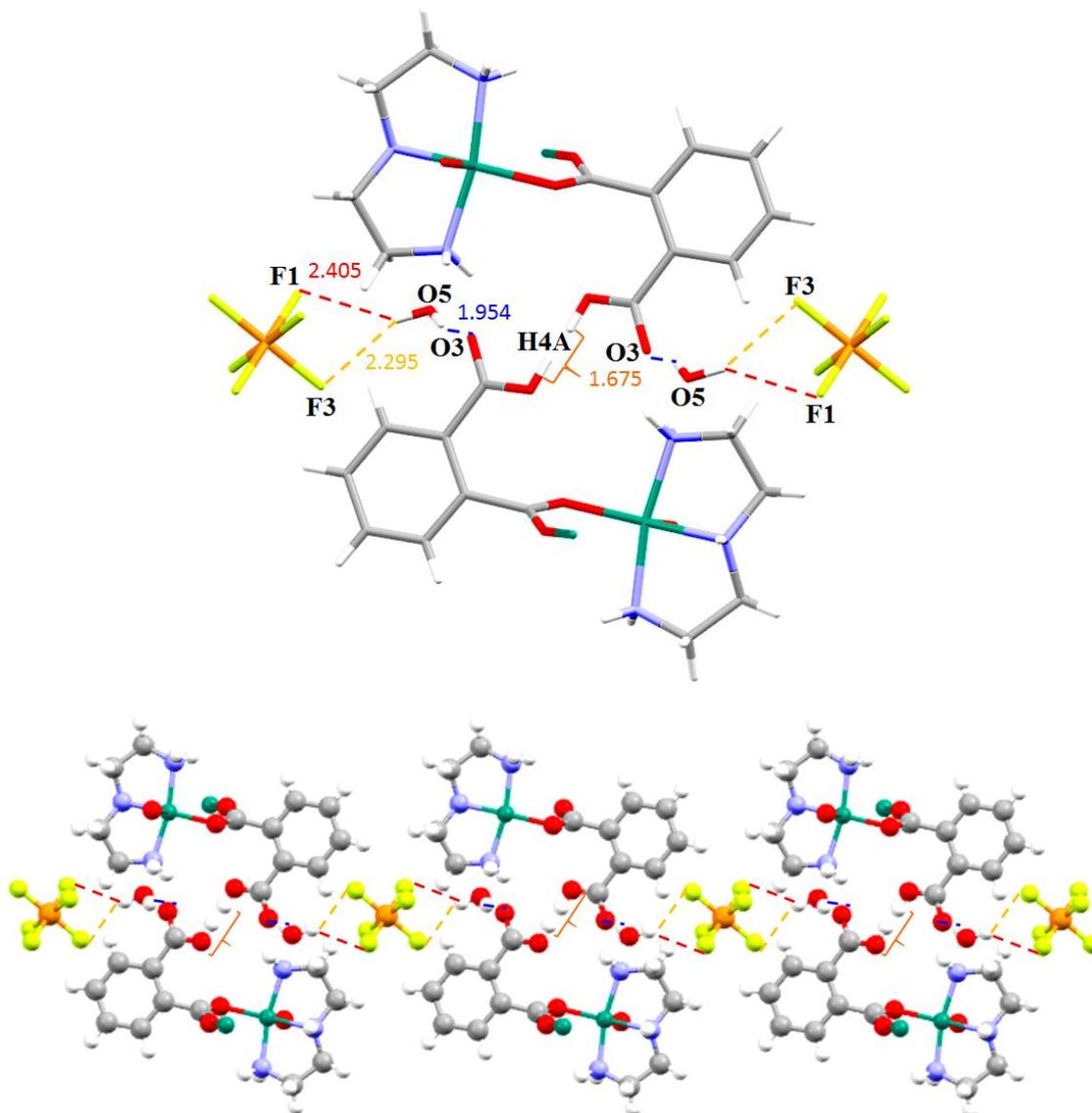
El crecimiento del arreglo supramolecular depende en gran medida de la molécula de agua, ya que ésta presenta dos interacciones de enlace de hidrógeno fuertes: el oxígeno de esta molécula (O5) actúa como donador de enlace de hidrógeno con el O3 del carboxilato del ácido ftálico, formando una interacción de enlace de hidrógeno fuerte dentro de la estructura, con una distancia de 1.951(1) Å. También, el O5 de la molécula de agua actúa como aceptor de enlace de hidrógeno con el H3B unido al nitrógeno (N3) de la dien (2.273(2) Å). Estas dos interacciones intermoleculares forman una cadena en una sola dirección, haciendo interaccionar las cadenas poliméricas unidimensionales. En la **Figura 31**, las cadenas poliméricas se ven por encima del eje b. La cadena se forma a partir de las interacciones de enlace de hidrógeno presentes entre el carboxilato-agua-dien.



**Figura 31** (Arriba) Interacciones de enlace de hidrógeno fuertes que forman una segunda cadena; (Abajo) Vista general de la segunda cadena.

Una tercera cadena se forma debido a la presencia de los aniones hexafluorofosfato y nuevamente de la molécula de agua de cristalización. El anión hexafluorofosfato forma dos interacciones de enlace de hidrógeno fuertes con la molécula de agua; los átomos de flúor (F1 y F3) forman dos enlaces de hidrógeno con el O5 de la molécula de agua con 2.406(2) Å y 2.295(2) Å, respectivamente. El O5 de la molécula de agua forma a su vez la interacción de enlace de hidrógeno, mencionada anteriormente, con el O3 del carboxilato del ácido ftálico, con una distancia de 1.951(1) Å (**Figura 32**).

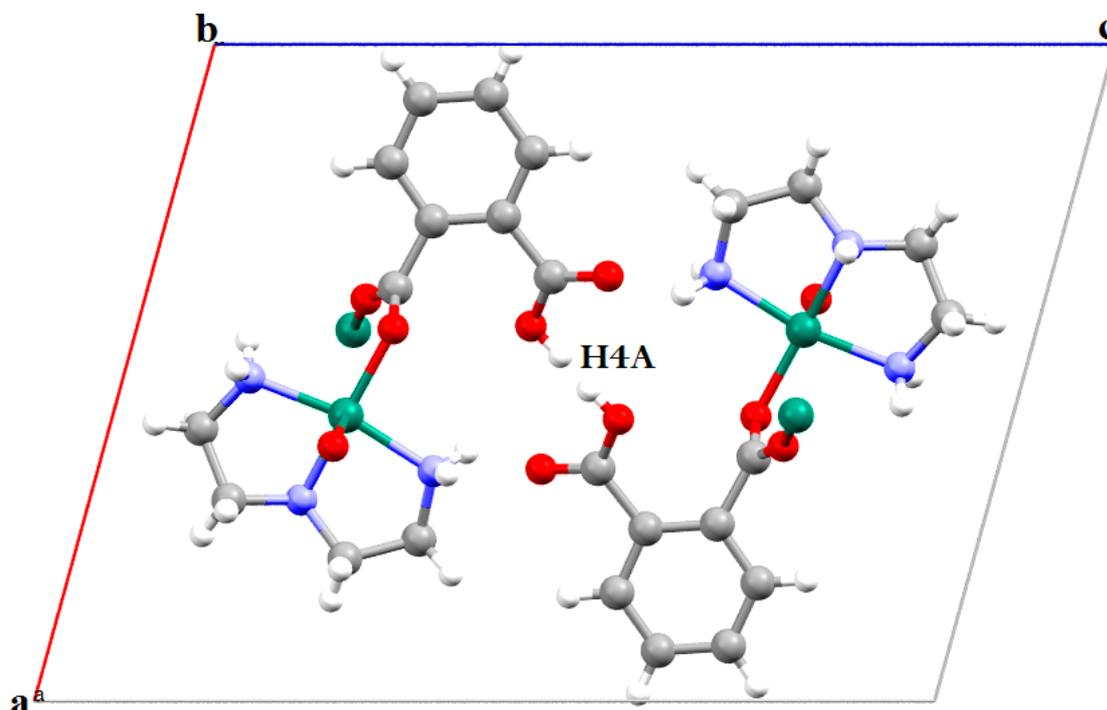
En esta cadena las interacciones de enlace hidrógeno se dan entre el anión hexafluorofosfato-agua-carboxilato-enlace de hidrógeno centrosimétrico.



**Figura 32** (Arriba) Interacciones de enlace de hidrógeno fuertes que forman una tercera cadena. (Abajo) Vista general de la tercera cadena.

Los resultados obtenidos por Difracción de rayos X en monocristal muestran que dos grupos carboxilo de dos cadenas paralelas forman un enlace de hidrógeno centrosimétrico <sup>[3]</sup>, es decir el hidrógeno H4A es compartido por dos oxígenos de dos grupos carboxilo de diferentes ácidos pertenecientes a dos cadenas paralelas, este enlace genera una cadena molecular bidimensional sobre el plano ac. El hidrógeno H4A se encuentra en una posición especial, en un centro de inversión (*i*). Esta interacción de enlace de hidrógeno es muy fuerte teniendo una distancia de 1.673(2) Å. En la **Figura 33** se muestran dos hidrógenos que son equivalentes al hidrógeno H4A, pero en realidad se trata de un sólo

hidrógeno que se encuentra en una posición especial. Estas tres interacciones intermoleculares forman una cadena que origina la tercera dimensión mostrada en la **Figura 32**.



**Figura 33** Cadena molecular bidimensional vista sobre el plano ac.

En la **Figura 34** se muestra la formación de un plano a partir de las cadenas descritas anteriormente. En la **Figura 35** se presenta la estructura macromolecular tridimensional formada cuando se reproducen las tres cadenas a lo largo de sus ejes.

El ion cobre(II) dirige la polimerización en una dimensión, en otra dirección se involucra la molécula de agua que hace interaccionar dos cadenas poliméricas paralelas y en la tercera dirección la cadena crece gracias a los aniones hexafluorofosfato y el enlace de hidrógeno centrosimétrico que también une dos cadenas poliméricas. Estas tres cadenas forman la estructura en tres dimensiones; en general las interacciones intermoleculares predominantes en este arreglo son los enlaces de hidrógeno fuertes.

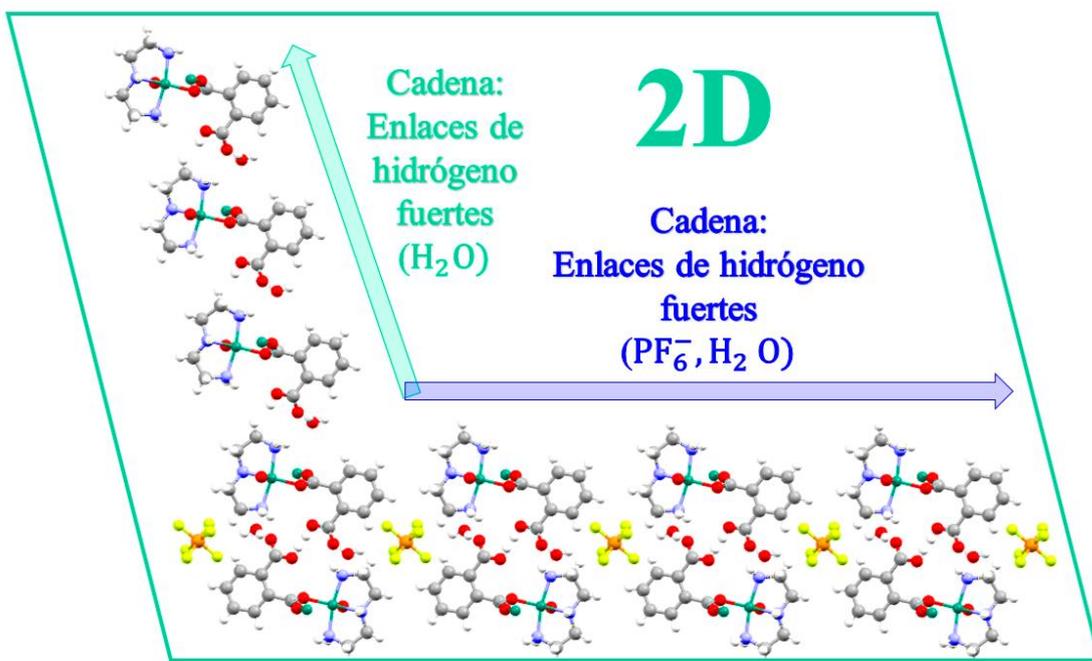


Figura 34 Representación de la estructura en dos dimensiones del Polímero 1.

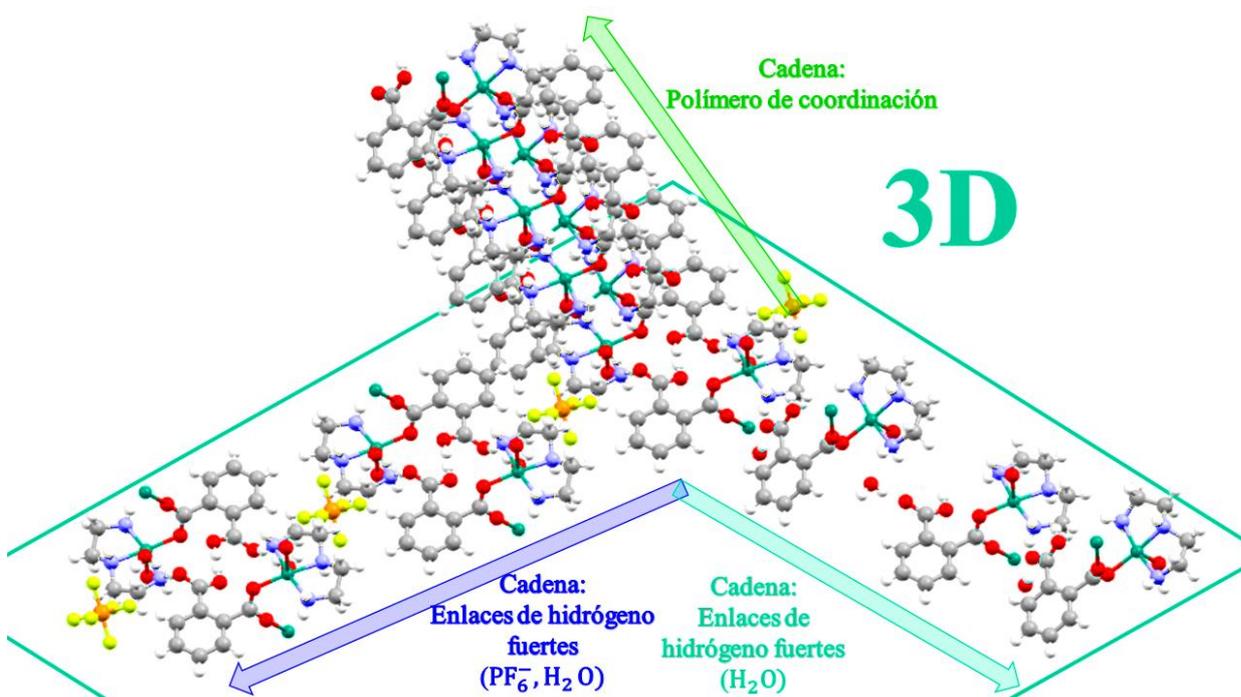


Figura 35 Estructura macromolecular tridimensional del Polímero 1.

En la **Tabla 14** y la **Tabla 15** se muestran, respectivamente, las distancias y ángulos de los enlaces de hidrógeno presentes en el Polímero 1, tanto del compuesto reportado como del sintetizado.

**Tabla 14** Distancias de los enlaces de hidrógeno presentes en el Polímero 1.

| Distancias de los enlaces de hidrógeno presentes en el Polímero 1 |                      |                        |                        |                          |                        |                          |
|---|----------------------|------------------------|------------------------|--------------------------|------------------------|--------------------------|
| D-H...A   | d(D-H) (Å) reportado | d(D-H) (Å) sintetizado | d(H...A) (Å) reportado | d(H...A) (Å) sintetizado | d(D...A) (Å) reportado | d(D...A) (Å) sintetizado |
| O(4)-H(4A)...O(4)#4   |                      | 0.810(2)               |                        | 1.673(2)                 |                        | 2.482(2)                 |
| O(5)-H(5A)...O(3)   | 0.85(5)              | 0.856(1)               | 2.00(5)                | 1.951(1)                 | 2.824                  | 2.791(2)                 |
| O(5)-H(5B)...F(1)   | 0.85(5)              | 0.816(1)               | 2.40(4)                | 2.295(2)                 | 3.110                  | 3.043(1)                 |
| O(5)-H(5B)...F(3)   | 0.85(5)              | 0.816(1)               | 2.65(5)                | 2.406(2)                 | 3.234                  | 3.138(2)                 |
| N(1)-H(1A)...O(3)#5   |                      | 0.863(1)               |                        | 2.454(2)                 |                        | 3.017(2)                 |
| N(1)-H(1A)...O(4)#1   |                      | 0.863(1)               |                        | 2.565(2)                 |                        | 3.295(2)                 |
| N(1)-H(1B)...O(5)#5   | 0.92(5)              | 0.857(1)               | 2.28(5)                | 2.275(2)                 | 3.154                  | 3.075(2)                 |
| N(2)-H(2A)...O(1)#3   | 0.79(5)              | 0.837(1)               | 2.34(5)                | 2.311(2)                 | 3.070                  | 3.057(2)                 |
| N(3)-H(3A)...O(3)#4   |                      | 0.866(1)               |                        | 2.346(2)                 |                        | 3.079(2)                 |
| N(3)-H(3B)...O(5)#6   | 0.87( )              | 0.860(1)               | 2.25(5)                | 2.273(2)                 | 3.098                  | 3.111(2)                 |

Operaciones de simetría para generar átomos equivalentes: #1 -x+1,y-1/2,-z+1/2; #2 -x,-y+1,-z+1; #3 -x+1,y+1/2,-z+1/2; #4 -x+1,-y+2,-z+1; #5 x,-y+3/2,z-1/2; #6 -x+1,-y+1,-z+1.

**Tabla 15** Ángulos de los enlaces de hidrógeno presentes en el Polímero 1.

| Ángulos de los enlaces de hidrógeno presentes en el Polímero 1 |                      |                        |
|--|----------------------|------------------------|
| D-H...A  | <(DHA) (°) reportado | <(DHA) (°) sintetizado |
| O(4)-H(4A)...O(4)#4  |                      | 178.0(5)               |
| O(5)-H(5A)...O(3)  | 162(4)               | 167.1(2)               |
| O(5)-H(5B)...F(1)  | 151(4)               | 152.6(2)               |
| O(5)-H(5B)...F(3)  | 132(3)               | 149.7(2)               |
| N(1)-H(1A)...O(3)#5  |                      | 123.5(1)               |
| N(1)-H(1A)...O(4)#1  |                      | 142.8(2)               |
| N(1)-H(1B)...O(5)#5  | 157(3)               | 155.3(2)               |
| N(2)-H(2A)...O(1)#3  | 154(4)               | 148.6(2)               |
| N(3)-H(3A)...O(3)#4  |                      | 142.5(2)               |
| N(3)-H(3B)...O(5)#6  | 164(4)               | 164.7(2)               |

Operaciones de simetría para generar átomos equivalentes: #1 -x+1,y-1/2,-z+1/2 #2 -x,-y+1,-z+1 #3 -x+1,y+1/2,-z+1/2 #4 -x+1,-y+2,-z+1 #5 x,-y+3/2,z-1/2 #6 -x+1,-y+1,-z+1.

La **Figura 36** muestra el crecimiento de la estructura macromolecular tridimensional a lo largo del eje b; nótese que la polimerización se da sobre un solo carboxilato y la ocupación de los iones  $\text{PF}_6^-$  y las moléculas de agua entre las cadenas del polímero.

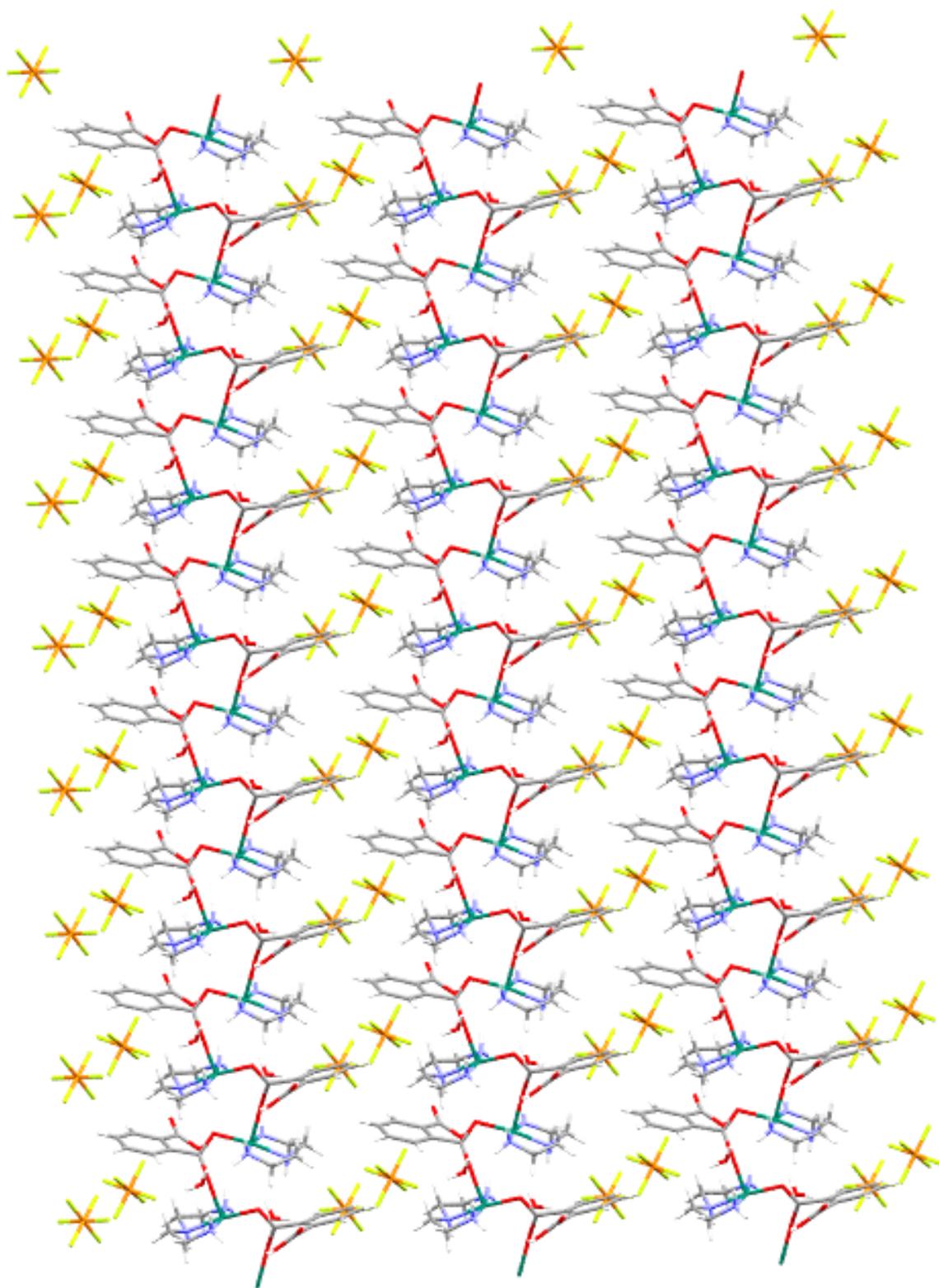


Figura 36 Crecimiento del Polímero de coordinación 1 sobre el eje b.

**4.4.2 POLÍMERO 2 (ÁCIDO TETRAFLUOROFTÁLICO-CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>)**

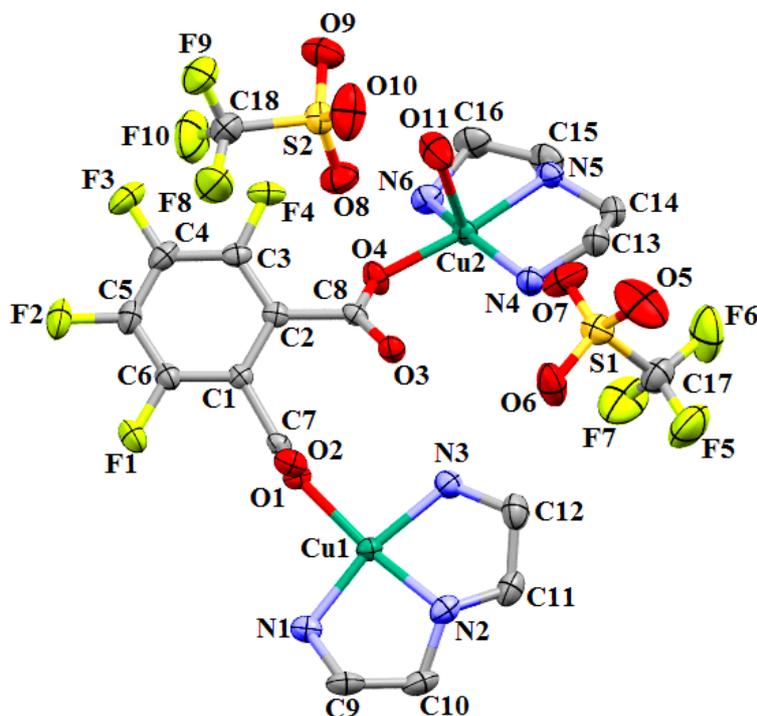
Siguiendo la serie de los derivados de ácido ftálico tetra-halogenados, se comenzó con el estudio del ácido tetrafluoroftálico, el cual presentó una característica muy interesante, ya que cristalizó con una unidad asimétrica dinuclear. El polímero tiene un sistema cristalino *monoclínico* al igual que todos los polímeros en este proyecto, pero su grupo espacial es diferente: *C2/c*. Los datos cristalográficos se presentan en la **Tabla 16**.

**Tabla 16** Datos cristalográficos del Polímero 2 (Ácido tetrafluoroftálico-CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>).

|   |   |                 |
|---|---|-----------------|
| <b>Fórmula empírica</b>                           | <b>C<sub>18</sub>H<sub>28</sub>Cu<sub>2</sub>F<sub>10</sub>N<sub>6</sub>O<sub>11</sub>S<sub>2</sub></b> |                 |
| <b>Masa molar</b>                                 | 885.66 g/mol  |                 |
| <b>Temperatura</b>                                | 298(2) K  |                 |
| <b>Longitud de onda</b>                           | 0.71073 Å   |                 |
| <b>Sistema cristalino</b>                         | Monoclínico   |                 |
| <b>Grupo espacial</b>                             | C2/c  |                 |
| <b>Dimensiones de unidad de celda</b>             | a= 32.483 (3) Å   | α = 90°         |
|   | b = 7.9567 (7) Å  | β = 107.551(3)° |
|   | c= 26.120 (3) Å   | γ = 90°         |
| <b>Volumen</b>                                    | 6436 (1) Å <sup>3</sup>   |                 |
| <b>Z</b>  | 8   |                 |
| <b>Densidad (calculada)</b>                       | 1.828 Mg/m <sup>3</sup>   |                 |
| <b>Coefficiente de absorción</b>                  | 1.571 mm <sup>-1</sup>  |                 |
| <b>Tamaño del cristal</b>                         | 0.35 x 0.184 x 0.147 mm <sup>3</sup>  |                 |
| <b>Refinamiento</b>                               |   |                 |
| <b>No. de reflexiones</b>                         | 5892  |                 |
| <b>No. de parámetros</b>                          | 478   |                 |
| <b>No. de restricciones</b>                       | 12  |                 |
| <b>Ajuste de refinamiento sobre F<sup>2</sup></b> | 1.080   |                 |
| <b>R [I&gt;2σ (I)]</b>                            | R1 =0.0418, w R2=0.1063   |                 |
| <b>Indices R (todos los datos)</b>                | R1 =0.0502, w R2=0.1142   |                 |

La unidad asimétrica está constituida por dos compuestos de coordinación de Cu(II), en donde en ambos está coordinada una molécula de dien, además, ambos complejos están enlazados a una misma molécula de ácido tetrafluoroftálico, por sus dos diferentes grupos carboxilato. Por último, la unidad asimétrica contiene dos moléculas de aniones triflato. En la **Figura 37** se muestra la unidad asimétrica con todos los átomos etiquetados. Se omiten los hidrógenos

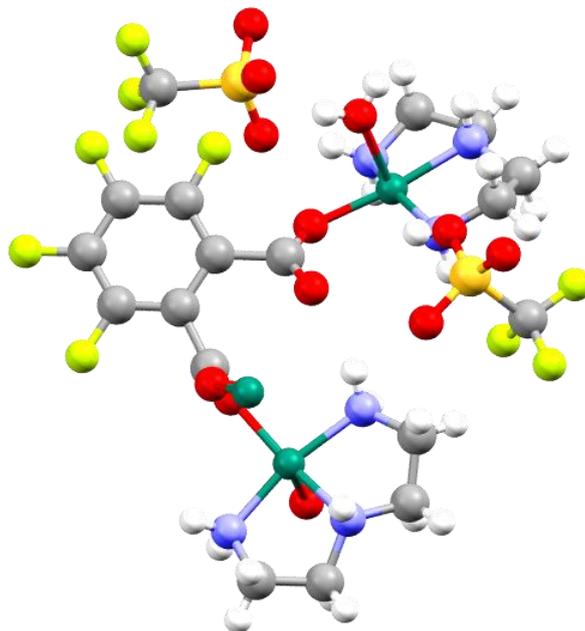
para tener una mejor visualización. Para estabilizar todas las cargas dentro del compuesto, el Cu1, con carga 2+, se enlaza a un anión carboxilato (-1) del ácido dicarboxílico, y la otra carga positiva se neutraliza con un contra-anión triflato (-1), que está fuera de la esfera de coordinación. El Cu2, que también tiene carga 2+, neutraliza su carga de la misma manera que el Cu1. De esta forma se obtiene la neutralidad en el compuesto dinuclear.



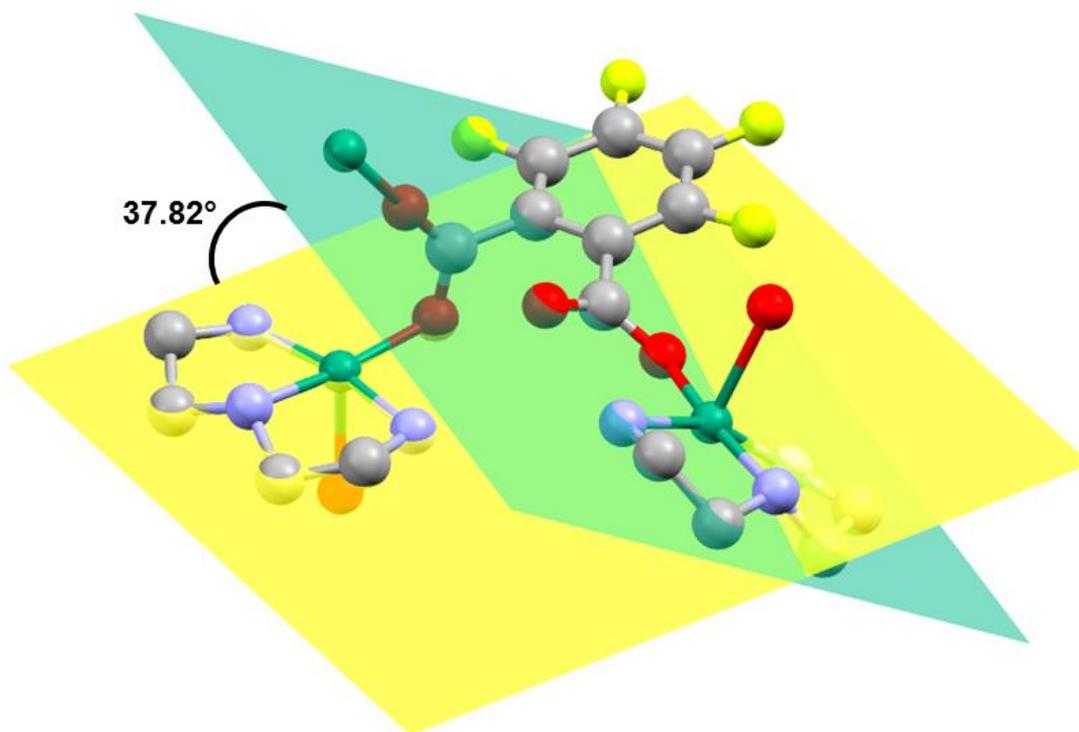
**Figura 37** Unidad asimétrica del Polímero 2 (elipsoides al 30% de probabilidad).

El compuesto es dinuclear, por un lado, el primer cobre (Cu1) tiene una geometría de *pirámide de base cuadrada distorsionada* ( $\tau=0.02$ ), la molécula coordinada de dien forma dos quelatos de cinco miembros con el ion Cu(II), ocupando tres sitios de coordinación de la base de la pirámide. La cuarta posición la ocupa el O1 del anión carboxilato del ácido y la posición apical la ocupa el O2 de otra molécula de ácido tetrafluoroftálico diferente, dándose así la polimerización. El segundo cobre (Cu2) también tiene una geometría de *pirámide de base cuadrada distorsionada* ( $\tau=0.24$ ), la pirámide que se forma está aún más distorsionada que en el Cu1 pues el valor de  $\tau$  es doce veces más grande. Además, el Cu2 está enlazado exactamente igual que el Cu1, excepto en la posición apical, ya que éste en lugar de tener otro carboxilato, tiene coordinada

una molécula de agua (O11), ver **Figura 38**. La **Figura 39** muestra que el ángulo entre los planos que forman los dos compuestos de coordinación es de  $37.82^\circ$ .

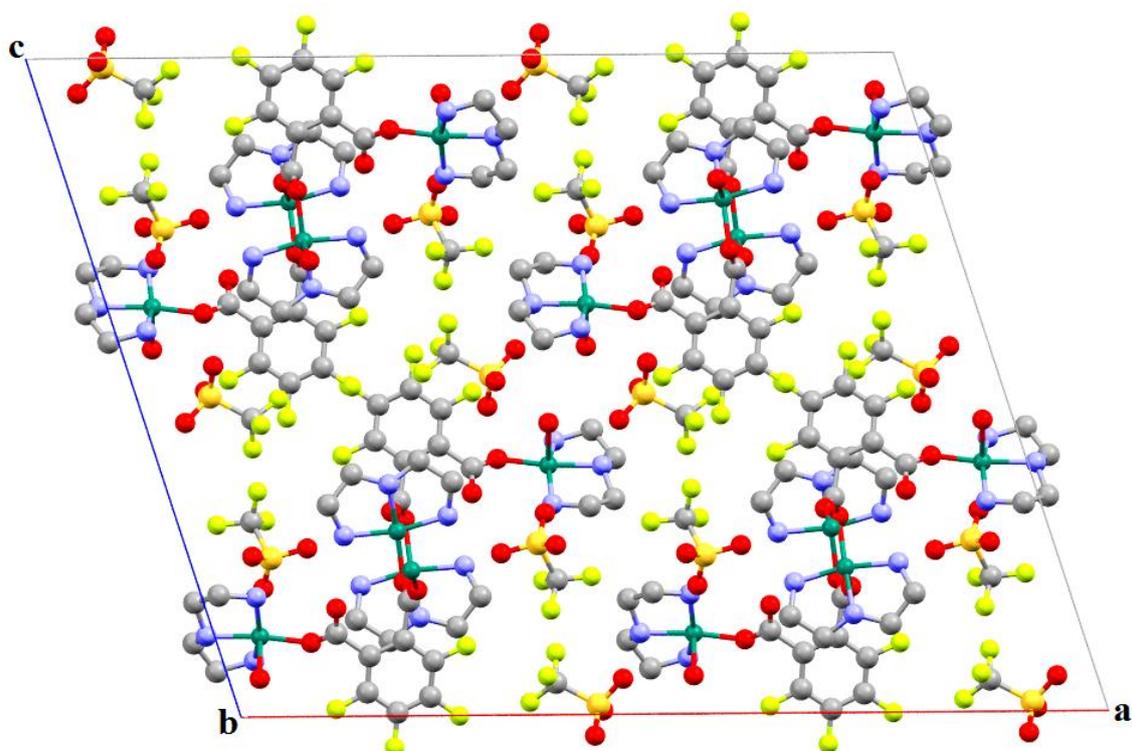


**Figura 38** Monómero del polímero de coordinación 2 (modelo de barras y esferas).

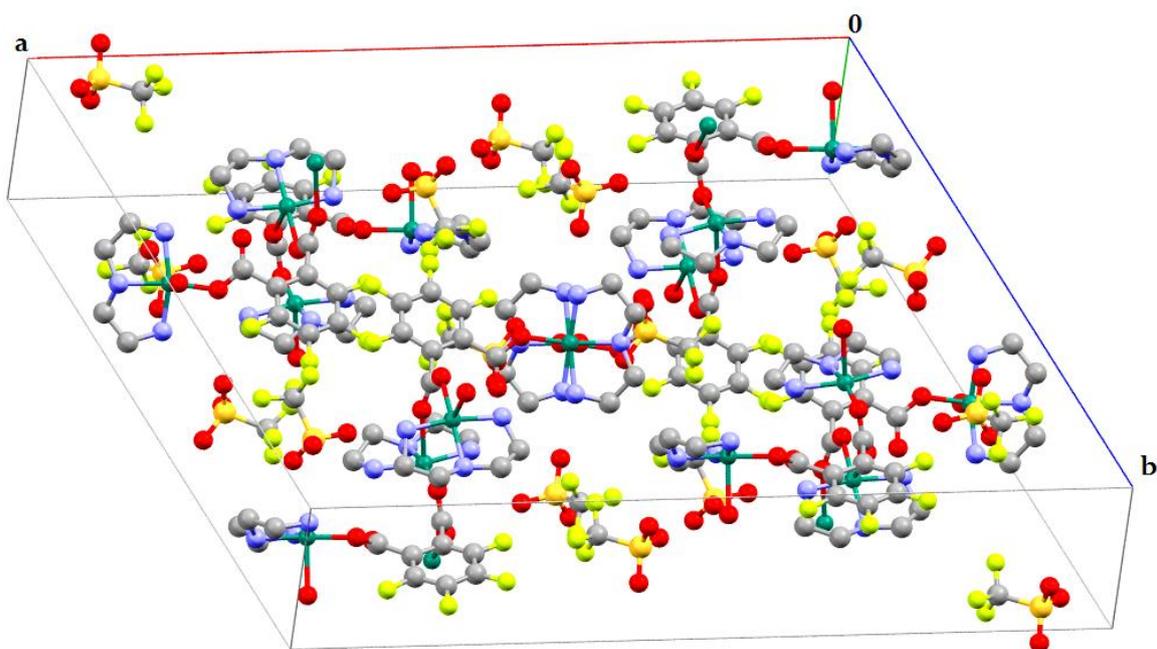


**Figura 39** Ángulo que forman los compuestos de coordinación.

La celda unitaria contiene 16 compuestos de coordinación de Cu(II) penta-coordinados y 16 aniones triflato; el volumen y las dimensiones de la celda son mucho más grandes que las del resto de los polímeros debido a la naturaleza dinuclear del compuesto, la celda tiene una  $Z=8$  (**Figura 40** y **Figura 41**).



**Figura 40** Celda unitaria del Polímero 2 vista sobre el plano ac.



**Figura 41** Celda unitaria del Polímero 2.

Las distancias y los ángulos dentro del compuesto de coordinación dinuclear se enlistan en la **Tabla 17** y la **Tabla 18**, respectivamente. Ver las tablas completas en el apéndice.

**Tabla 17** Distancias de enlace seleccionadas de los compuestos de coordinación del Polímero 2.

| Enlace             | Distancia (Å) |
|--------------------|---------------|
| <b>Cu(1)-N(1)</b>  | 1.981(3)      |
| <b>Cu(1)-O(1)</b>  | 1.982(2)      |
| <b>Cu(1)-N(2)</b>  | 1.995(3)      |
| <b>Cu(1)-N(3)</b>  | 2.002(3)      |
| <b>Cu(1)-O(2)</b>  | 2.407(2)      |
| <b>O(1)-C(7)</b>   | 1.272(4)      |
| <b>O(2)-C(7)#1</b> | 1.226(4)      |
| <b>Cu(2)-O(4)</b>  | 1.936(2)      |
| <b>Cu(2)-N(6)</b>  | 2.003(3)      |
| <b>Cu(2)-N(5)</b>  | 2.011(3)      |
| <b>Cu(2)-N(4)</b>  | 2.012(3)      |
| <b>Cu(2)-O(11)</b> | 2.291(3)      |
| <b>O(3)-C(8)</b>   | 1.227(4)      |
| <b>O(4)-C(8)</b>   | 1.258(4)      |

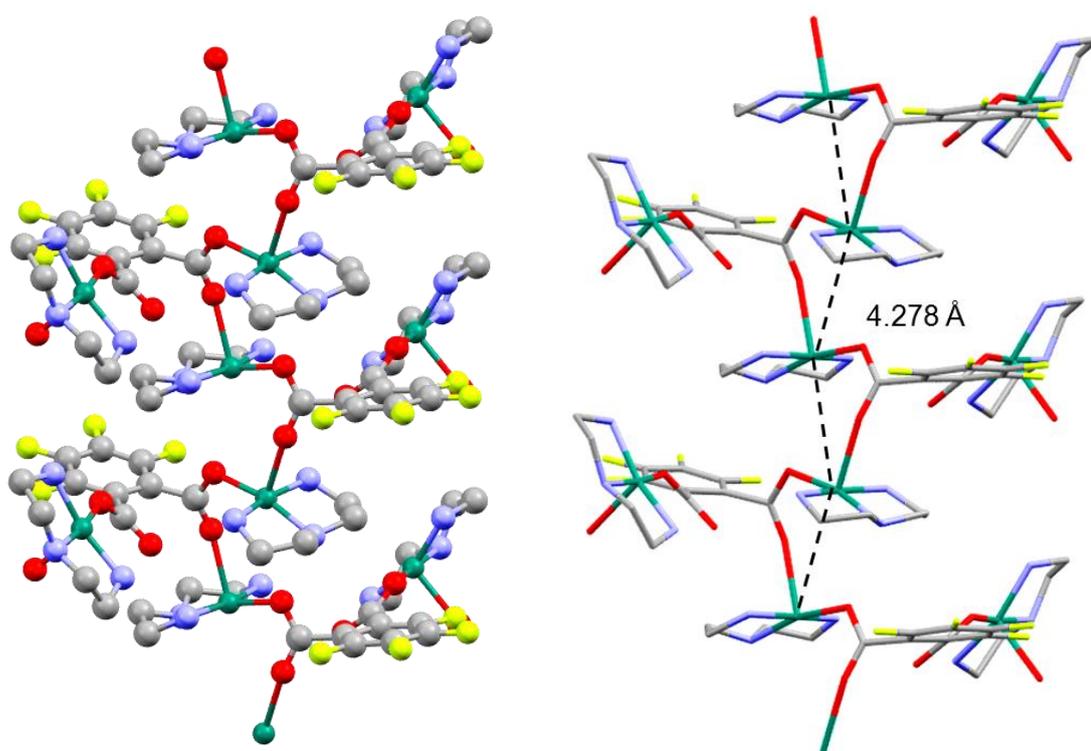
Operaciones de simetría utilizadas para formar átomos equivalentes: #1 -x+1/2,y+1/2,-z+1/2.

**Tabla 18** Ángulos de enlace seleccionados del compuesto de coordinación del Polímero 2.

| Enlace                 | Ángulo (°) | Enlace                  | Ángulo (°) |
|------------------------|------------|-------------------------|------------|
| <b>N(1)-Cu(1)-O(1)</b> | 99.1(1)    | <b>O(4)-Cu(2)-N(6)</b>  | 88.4(1)    |
| <b>N(1)-Cu(1)-N(2)</b> | 84.9(1)    | <b>O(4)-Cu(2)-N(5)</b>  | 172.1(1)   |
| <b>O(1)-Cu(1)-N(2)</b> | 167.0(1)   | <b>N(6)-Cu(2)-N(5)</b>  | 84.6(1)    |
| <b>N(1)-Cu(1)-N(3)</b> | 167.9(1)   | <b>O(4)-Cu(2)-N(4)</b>  | 102.9(1)   |
| <b>O(1)-Cu(1)-N(3)</b> | 92.7(1)    | <b>N(6)-Cu(2)-N(4)</b>  | 157.4(1)   |
| <b>N(2)-Cu(1)-N(3)</b> | 84.1(1)    | <b>N(5)-Cu(2)-N(4)</b>  | 84.9(1)    |
| <b>N(1)-Cu(1)-O(2)</b> | 88.0(1)    | <b>O(4)-Cu(2)-O(11)</b> | 89.0(1)    |
| <b>O(1)-Cu(1)-O(2)</b> | 95.4(9)    | <b>N(6)-Cu(2)-O(11)</b> | 108.4(2)   |
| <b>N(2)-Cu(1)-O(2)</b> | 97.2(1)    | <b>N(5)-Cu(2)-O(11)</b> | 89.6(1)    |
| <b>N(3)-Cu(1)-O(2)</b> | 88.5(1)    | <b>N(4)-Cu(2)-O(11)</b> | 91.4(2)    |

La polimerización se lleva a cabo por la unión de los iones metálicos a través de las moléculas de ácido tetrafluoroftálico. Cada ácido cuenta con dos aniones carboxilato en su estructura, uno de ellos forma dos enlaces de coordinación con dos iones Cu(II) diferentes, y cada ion Cu(II) está enlazado a dos carboxilatos distintos, generándose así una cadena unidimensional a lo largo del eje b. Por

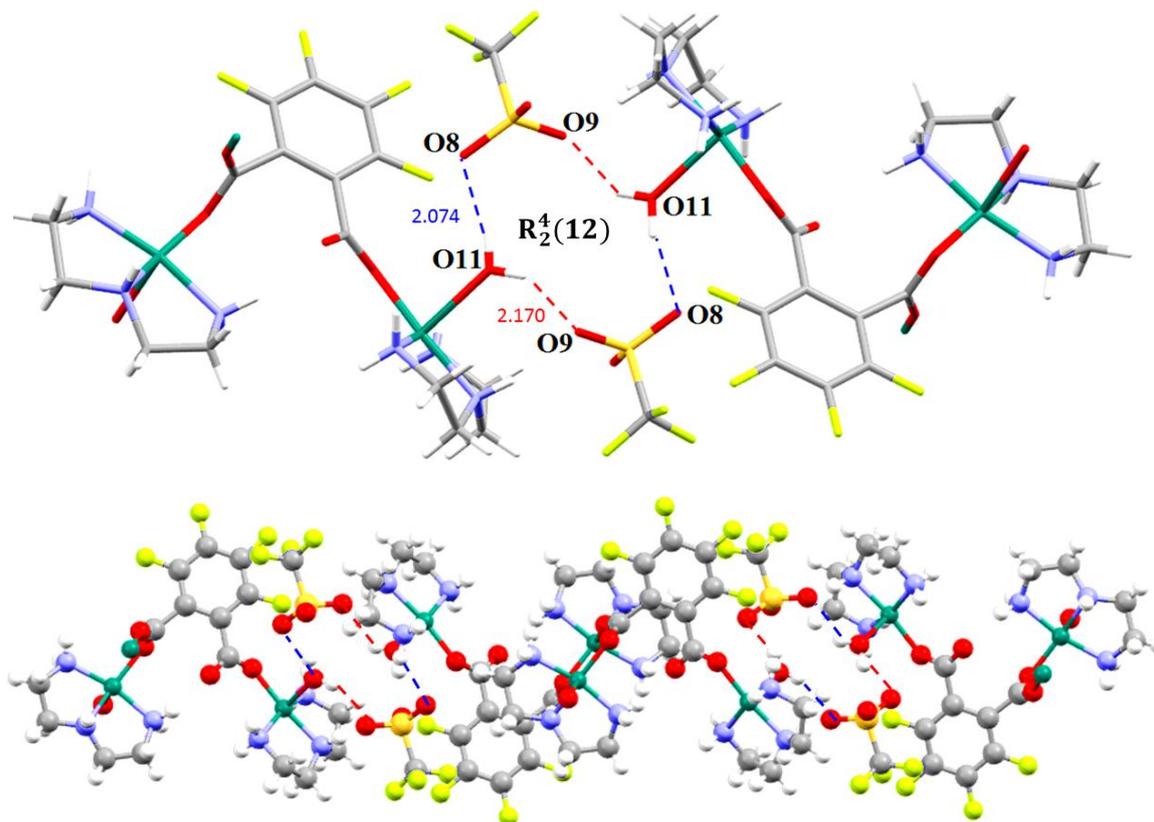
otro lado, el segundo carboxilato de cada molécula de ácido tetrafluoroftálico forma sólo un enlace de coordinación con un ion Cu(II), pero el compuesto de coordinación no polimeriza, debido a que en la posición apical de la pbc tiene coordinada una molécula de agua, en vez de otro anión carboxilato. Los iones Cu(II) a lo largo de la cadena unidimensional están separados por una distancia de 4.278(6) Å y forman una cadena tipo zigzag (**Figura 42**), esta distancia es un poco mayor a la del Polímero 1, esto puede explicarse a la naturaleza dinuclear del compuesto y al tamaño de los átomos de flúor en el anillo aromático del ácido, contra los hidrógenos del anillo del ácido ftálico.



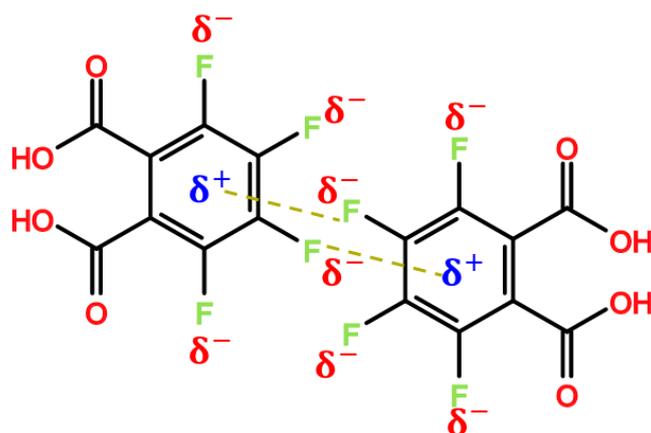
**Figura 42** (izquierda) Cadena unidimensional del Polímero 2 modelo de barras y esferas; (derecha) Cadena tipo zigzag conformada por los iones cobre(II).

Los aniones triflato forman dos interacciones de enlace de hidrógeno fuertes con la molécula de agua coordinada al Cu<sup>2+</sup> del compuesto de coordinación. El O11 actúa como donador de enlace de hidrógeno con el O8 de una molécula de anión triflato, también, el O11 nuevamente es un donador de enlace de hidrógeno frente al O9 de la misma molécula de anión triflato, con distancias de 2.070(6) y 2.180(6) Å, respectivamente. Estas interacciones de enlace de hidrógeno forman un anillo con descriptor de Etter [8] igual a R<sub>2</sub><sup>4</sup>(12). Gracias a estas interacciones se forma una cadena en una segunda dirección siguiendo el patrón agua-triflato-

agua-agua-triflato, y así interaccionan cadenas poliméricas paralelas entre sí, como se muestra en la **Figura 43**.



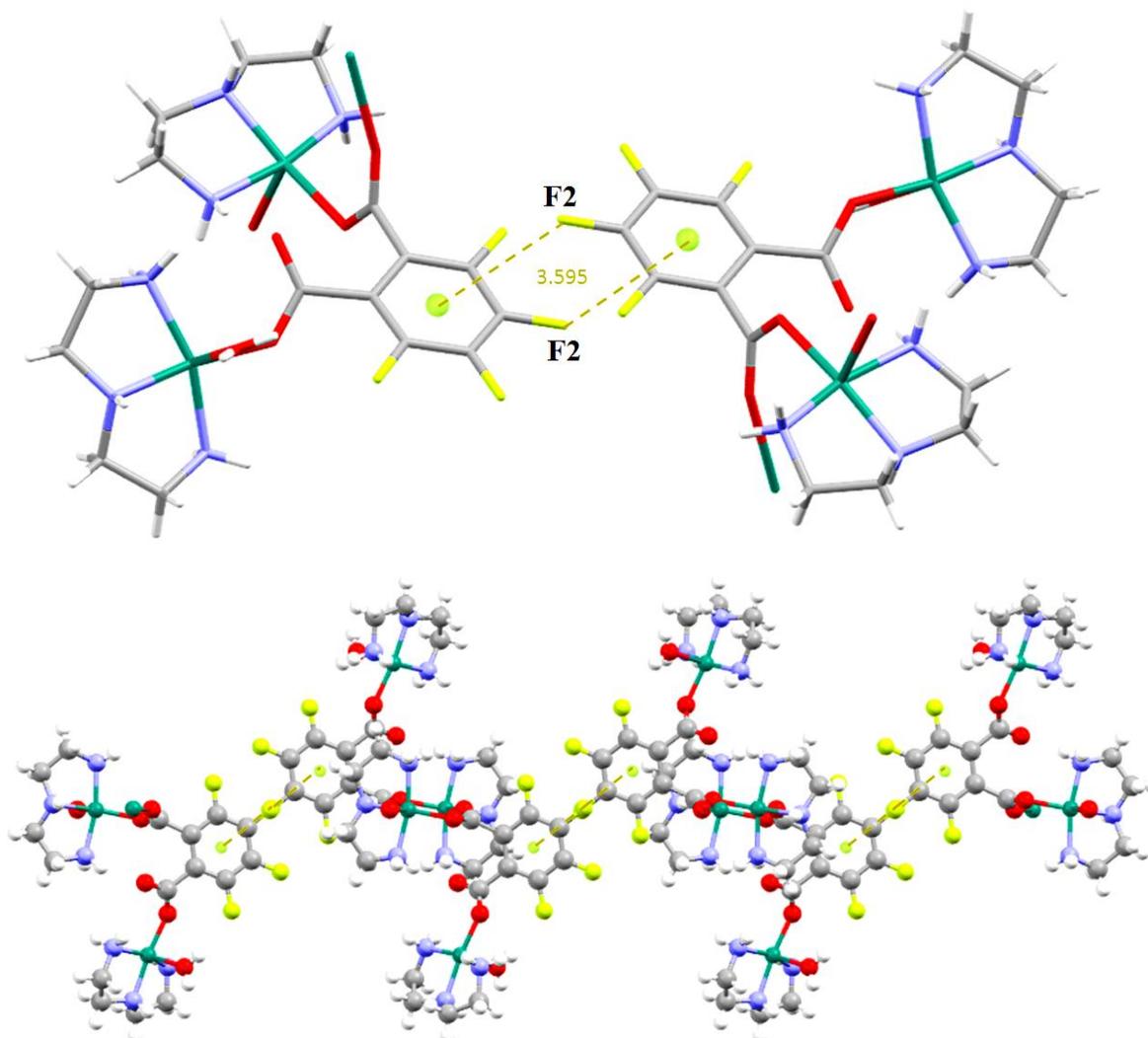
**Figura 43** (Arriba) Interacciones de enlace de hidrógeno fuertes que forman una segunda cadena. (Abajo) Vista general de la segunda cadena.



**Figura 44** Esquema en el que se muestra la interacción halógeno- $\pi$  presente en el cristal.

Los anillos aromáticos de cada molécula de ácido tetrafluoroftálico tienen seis grupos electroattractores (cuatro flúor y dos grupos carboxilo), los cuales pueden retirar densidad electrónica de la nube  $\pi$  del anillo, haciendo que éste se despolarice y la densidad se reparta hacia los bordes, dejando un centro

parcialmente positivo. Este centro puede interactuar con un átomo de flúor de un anillo vecino (**Figura 44**), formando una interacción halógeno- $\pi$  del tipo *cara a cara desplazada*; esta interacción tiene una distancia de 3.595 Å, similar a una interacción  $\pi$ - $\pi$ , que tiene como intervalo de 3.0 a 4.6 Å, para que se dé <sup>[10]</sup>. Esto se indica en la **Figura 45**. Las interacciones halógeno- $\pi$  forman una tercera cadena en la última dirección y así queda descrita la estructura macromolecular del cristal.



**Figura 45** (Arriba) Interacciones halógeno- $\pi$  que forman una tercera cadena. (Abajo) Vista general de la tercera cadena.

La **Tabla 19** enlista todas las interacciones de enlace de hidrógeno presentes en la estructura. En la **Figura 46** y la **Figura 47** se muestra la estructura cristalina del polímero en dos y tres dimensiones, respectivamente. La **Figura 48** muestra el crecimiento del polímero sobre el eje b.

**Tabla 19** Distancias y ángulos de los enlaces de hidrógeno presentes en el Polímero 2.

| Distancias y ángulos de los enlaces de hidrógeno presentes en el Polímero 2 |            |              |              |            |
|---|------------|--------------|--------------|------------|
| D-H...A   | d(D-H) (Å) | d(H...A) (Å) | d(D...A) (Å) | <(DHA) (°) |
| N(4)-H(4B)...O(3)   | 0.898(1)   | 2.600(4)     | 3.038(4)     | 111.0(3)   |
| N(4)-H(4B)...O(7)   | 0.898(1)   | 2.650(3)     | 3.323(5)     | 132.0(3)   |
| N(1)-H(1A)...O(3)#1   | 0.895(1)   | 2.033(1)     | 2.907(4)     | 165.0(3)   |
| N(1)-H(1B)...O(6)#1   | 0.892(1)   | 2.059(2)     | 2.916(4)     | 161.0(4)   |
| N(2)-H(2)...O(1)#2  | 0.895(1)   | 2.183(2)     | 3.040(4)     | 160.0(3)   |
| N(3)-H(3A)...O(3)   | 0.897(1)   | 2.128(1)     | 3.005(4)     | 166.0(4)   |
| N(3)-H(3B)...O(6)#3   | 0.898(1)   | 2.058(1)     | 2.941(5)     | 168.0(4)   |
| N(4)-H(4A)...O(5)#3   | 0.897(1)   | 2.300(3)     | 3.001(5)     | 135.0(4)   |
| N(6)-H(6A)...O(7)#3   | 0.897(1)   | 2.320(2)     | 3.155(5)     | 155.0(4)   |
| N(6)-H(6B)...O(10)#3  | 0.897(1)   | 2.358(2)     | 3.229(5)     | 164.0(4)   |
| N(5)-H(5)...O(9)#4  | 0.897(1)   | 2.500(2)     | 3.301(5)     | 149.0(3)   |
| N(5)-H(5)...O(10)#4   | 0.897(1)   | 2.520(2)     | 3.344(6)     | 154.0(3)   |
| O(11)-H(11C)...O(8)   | 0.850(6)   | 2.070(6)     | 2.868(5)     | 155.0(6)   |
| O(11)-H(11D)...O(9)#4   | 0.800(6)   | 2.180(6)     | 2.872(5)     | 145.0(6)   |

Operaciones de simetría utilizadas para formar átomos equivalentes: #1 -x+1/2,y+1/2,-z+1/2  
 #2 -x+1/2,y-1/2,-z+1/2 #3 x,y+1,z #4 -x+1,-y+1,-z+1.

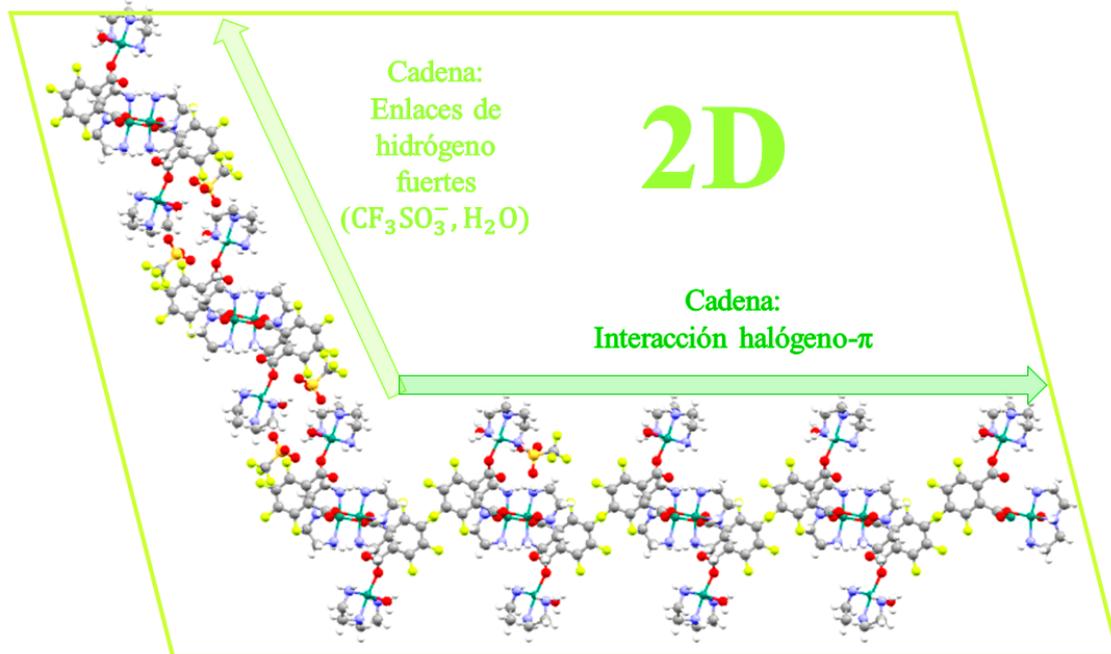


Figura 46 Representación de la estructura en dos dimensiones del Polímero 2.

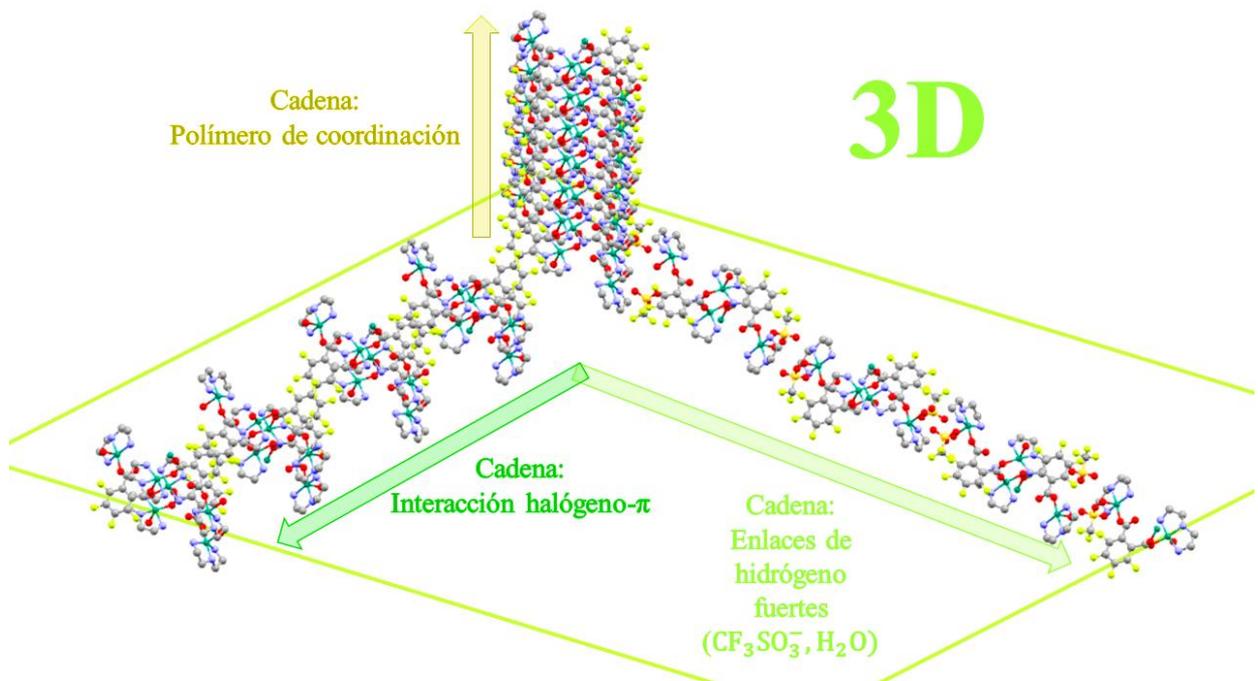
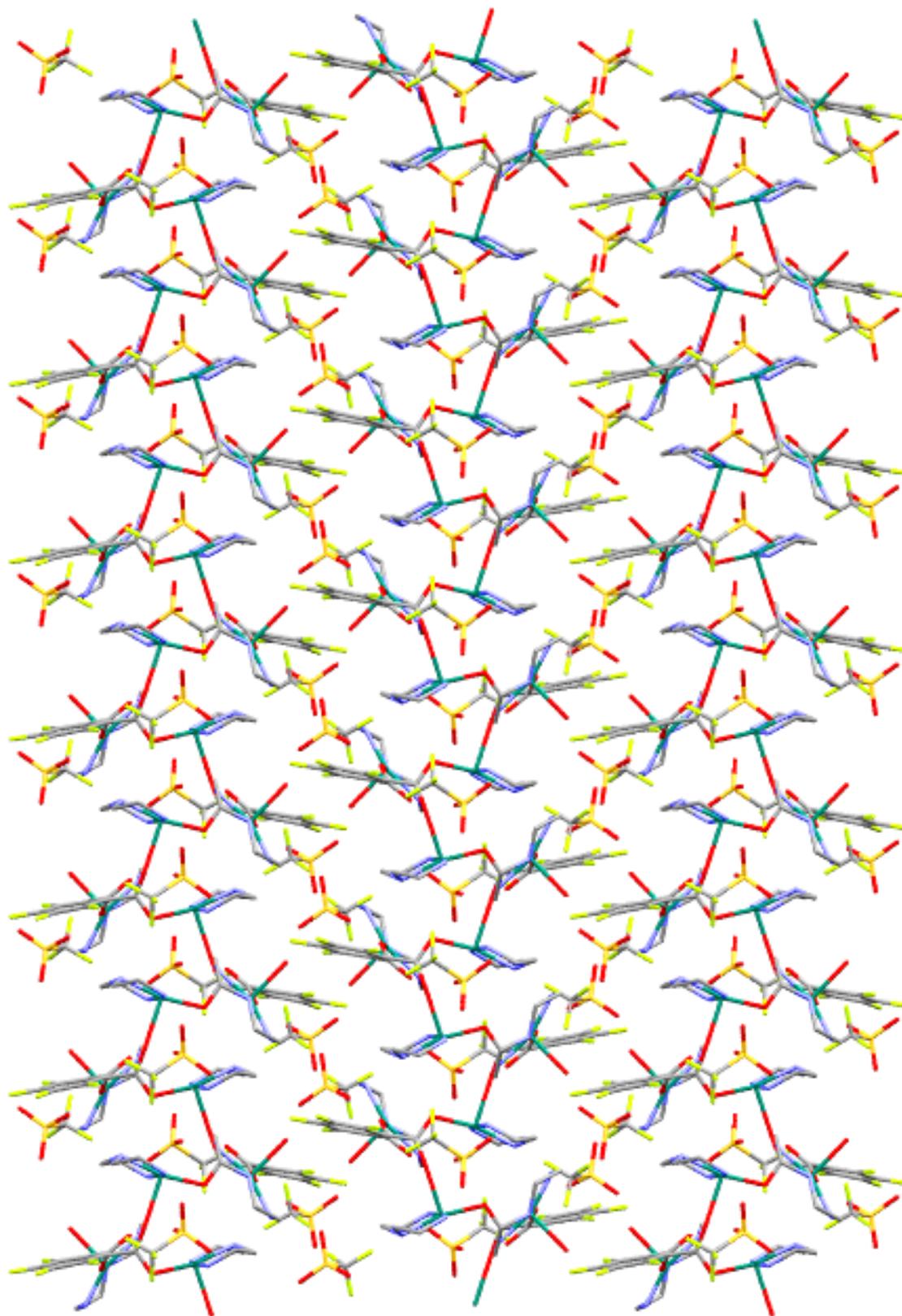


Figura 47 Estructura macromolecular tridimensional del Polímero 2.



**Figura 48** Crecimiento del Polímero de coordinación 2 sobre el eje b.

#### 4.4.3 POLÍMERO 3 (ÁCIDO TETRACLOROFTÁLICO)

En este polímero se varió la estructura del ligante exodentado, el ácido dicarboxílico tiene sustituidos cuatro cloros consecutivos en su grupo arilo. Se obtuvieron cristales azules que sirvieron para el estudio de Difracción de Rayos X en monocristal.

El sistema cristalino, presente en la estructura del polímero, es *monoclínico*, su grupo espacial  $P2_{1/c}$ . La unidad asimétrica contiene una molécula de agua de cristalización y un ion cobre(II) penta-coordinado. Para neutralizar la carga en el compuesto de coordinación, se coordinan dos aniones carboxilato al ion cobre(II), en lugar de uno como en el polímero anterior, pues el compuesto de coordinación no contiene aniones fuera de su esfera de coordinación. Los datos cristalográficos y la unidad asimétrica de este polímero se muestran en la **Tabla 20** y la **Figura 49**, respectivamente.

**Tabla 20** Datos cristalográficos del Polímero 3 (Ácido tetracloroftálico).

|  |  |                              |
|--|--|------------------------------|
| <b>Fórmula empírica</b>                              | <b><math>C_{12}H_{15}Cl_4CuN_3O_5</math></b> |                              |
| <b>Masa molar</b>                                    | 486.61 g/mol                                 |                              |
| <b>Temperatura</b>                                   | 298(2) K                                     |                              |
| <b>Longitud de onda</b>                              | 0.71073 Å                                    |                              |
| <b>Sistema cristalino</b>                            | Monoclínico                                  |                              |
| <b>Grupo espacial</b>                                | $P2_{1/c}$                                   |                              |
| <b>Dimensiones de unidad de celda</b>                | a = 13.6581(4) Å                             | $\alpha = 90^\circ$          |
|  | b = 7.7451(2) Å                              | $\beta = 105.8701(16)^\circ$ |
|  | c = 17.7376(5) Å                             | $\gamma = 90^\circ$          |
| <b>Volumen</b>                                       | 1804.82(9) Å <sup>3</sup>                    |                              |
| <b>Z</b>   | 4  |                              |
| <b>Densidad (calculada)</b>                          | 1.791 Mg/m <sup>3</sup>                      |                              |
| <b>Coefficiente de absorción</b>                     | 1.831 mm <sup>-1</sup>                       |                              |
| <b>Tamaño del cristal</b>                            | 0.262x0.213x0.088 mm <sup>3</sup>            |                              |
| <b>Refinamiento</b>                                  |  |                              |
| <b>No. de reflexiones</b>                            | 3300   |                              |
| <b>No. de parámetros</b>                             | 247  |                              |
| <b>No. de restricciones</b>                          | 7  |                              |
| <b>Ajuste de refinamiento sobre <math>F^2</math></b> | 0.982  |                              |
| <b>R [<math>I &gt; 2\sigma(I)</math>]</b>            | R1 = 0.0442, w R2 = 0.0839                   |                              |
| <b>Índices R (todos los datos)</b>                   | R1 = 0.0588, w R2 = 0.0908                   |                              |

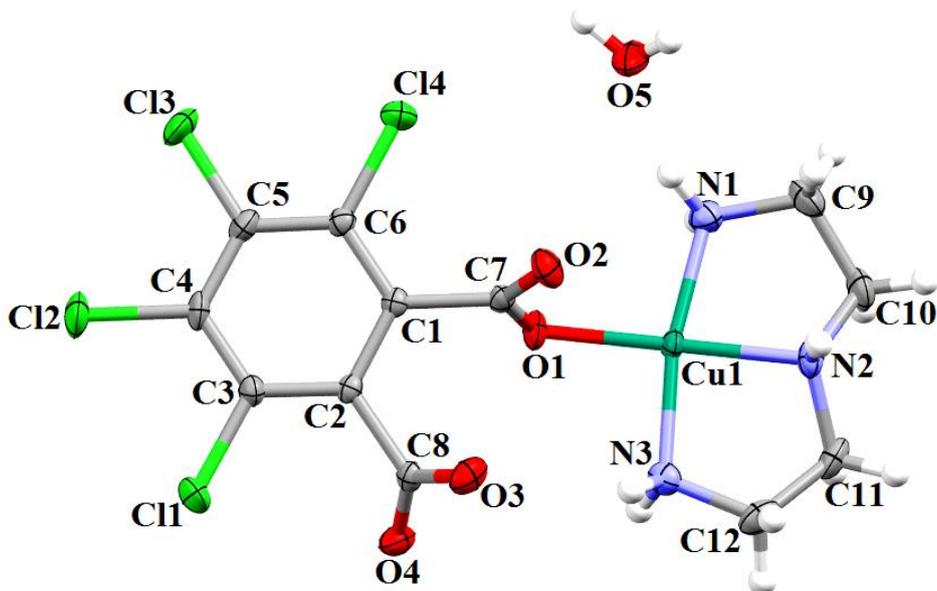


Figura 49 Unidad asimétrica del Polímero 3 (elipsoides al 50% de probabilidad).

La geometría alrededor del ion metálico es de *pirámide de base cuadrada distorsionada* ( $\tau = 0.04$ ). Las posiciones ecuatoriales en la base las ocupan los nitrógenos N1, N2 y N3 de la dien, la cuarta posición la ocupa el O1 que forma parte de uno de los carboxilatos del ácido tetracloroacético, finalmente en la posición apical está coordinado el O3 de otra molécula de ácido tetracloroacético. En este compuesto también se forma un quelato con el ion cobre(II) y la dien. A diferencia del polímero anterior, los ácidos dicarboxílicos se coordinan a los iones cobre(II) por sus dos diferentes grupos carboxilato, como se muestra en la **Figura 50**.

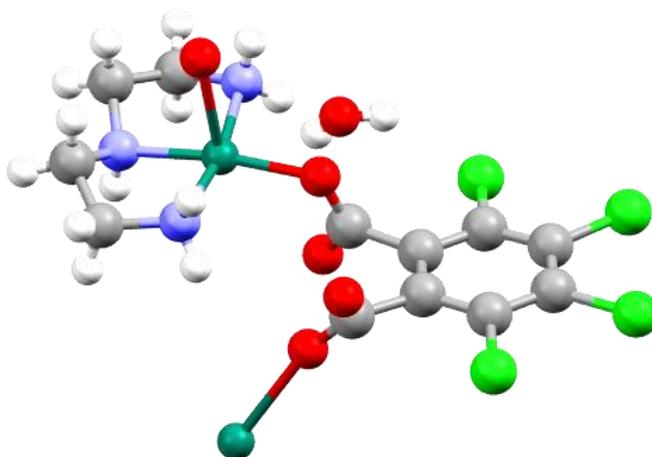
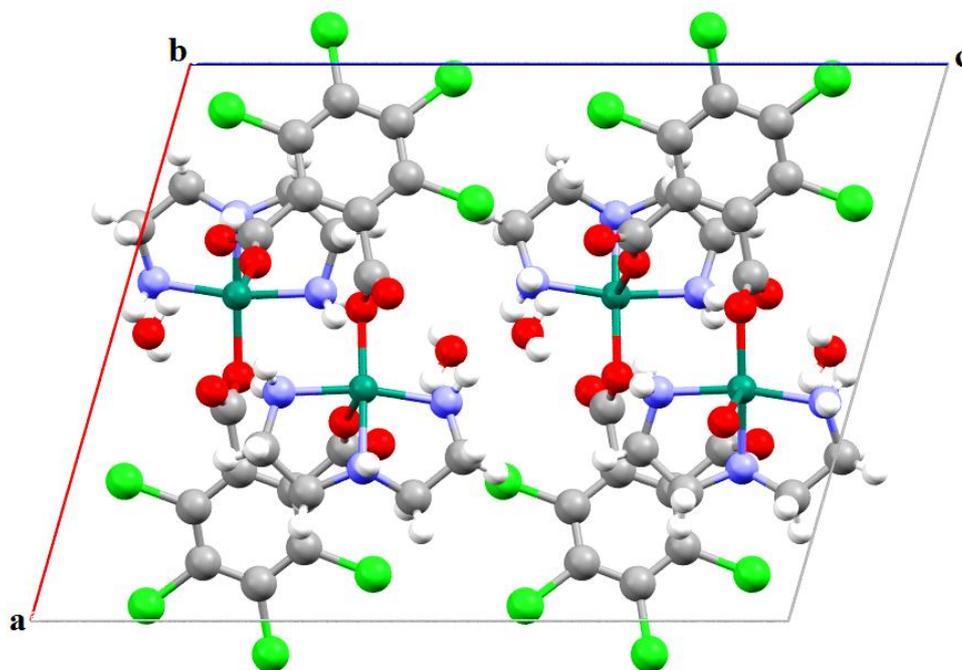
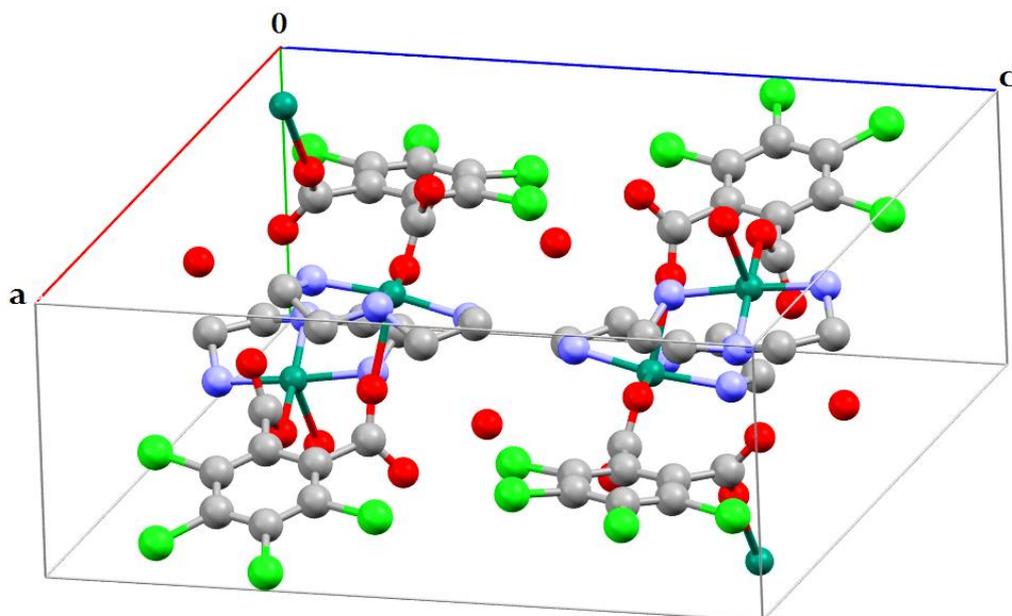


Figura 50 Monómero del polímero de coordinación 3 (modelo de barras y esferas).

La celda unitaria está conformada por cuatro compuestos de coordinación de cobre(II) ( $Z=4$ ) y cuatro moléculas de agua de cristalización, (**Figura 51** y **Figura 52**). Las distancias y los ángulos dentro de la esfera de coordinación del compuesto se enlistan en la **Tabla 21** y **Tabla 22**, respectivamente.



**Figura 51** Celda unitario del Polímero 3 vista sobre el plano ac.



**Figura 52** Celda unitaria del Polímero 3.

**Tabla 21** Distancias de enlace seleccionadas del compuesto de coordinación del Polímero 3.

| Enlace       | Distancia (Å) |
|--------------|---------------|
| Cu(1)-O(1)   | 1.963(2)      |
| Cu(1)-N(2)   | 1.990(3)      |
| Cu(1)-N(3)   | 1.991(3)      |
| Cu(1)-N(1)   | 2.000(3)      |
| Cu(1)-O(3)#1 | 2.440(2)      |
| O(1)-C(7)    | 1.264(4)      |
| O(2)-C(7)    | 1.229(4)      |
| O(3)-C(8)    | 1.237(3)      |
| O(4)-C(8)    | 1.245(4)      |

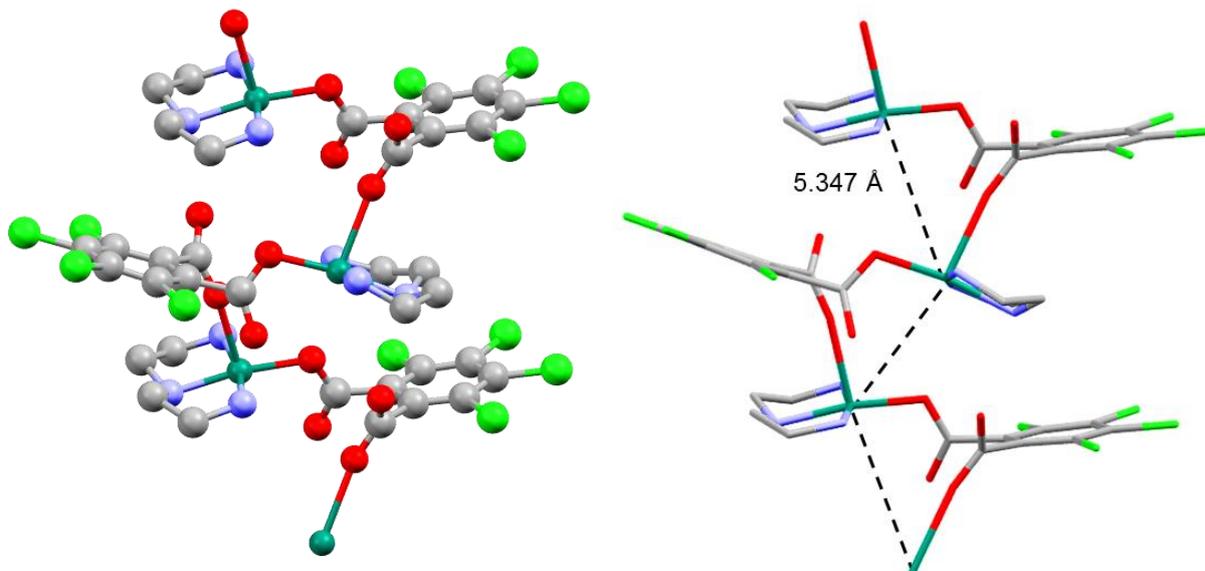
Operaciones de simetría utilizadas para formar átomos equivalentes:#1  $-x+1, y+1/2, -z+1/2$

**Tabla 22** Ángulos de enlace seleccionados del compuesto de coordinación del Polímero 3.

| Enlace            | Ángulo (°) |
|-------------------|------------|
| O(1)-Cu(1)-N(2)   | 171.3(1)   |
| O(1)-Cu(1)-N(3)   | 92.8(1)    |
| N(2)-Cu(1)-N(3)   | 84.9(1)    |
| O(1)-Cu(1)-N(1)   | 97.7(1)    |
| N(2)-Cu(1)-N(1)   | 85.4(1)    |
| N(3)-Cu(1)-N(1)   | 168.8(1)   |
| O(1)-Cu(1)-O(3)#1 | 96.7(9)    |
| N(2)-Cu(1)-O(3)#1 | 91.6(9)    |
| N(3)-Cu(1)-O(3)#1 | 87.6(9)    |
| N(1)-Cu(1)-O(3)#1 | 87.2(1)    |

Operaciones de simetría utilizadas para formar átomos equivalentes:#1  $-x+1, y+1/2, -z+1/2$

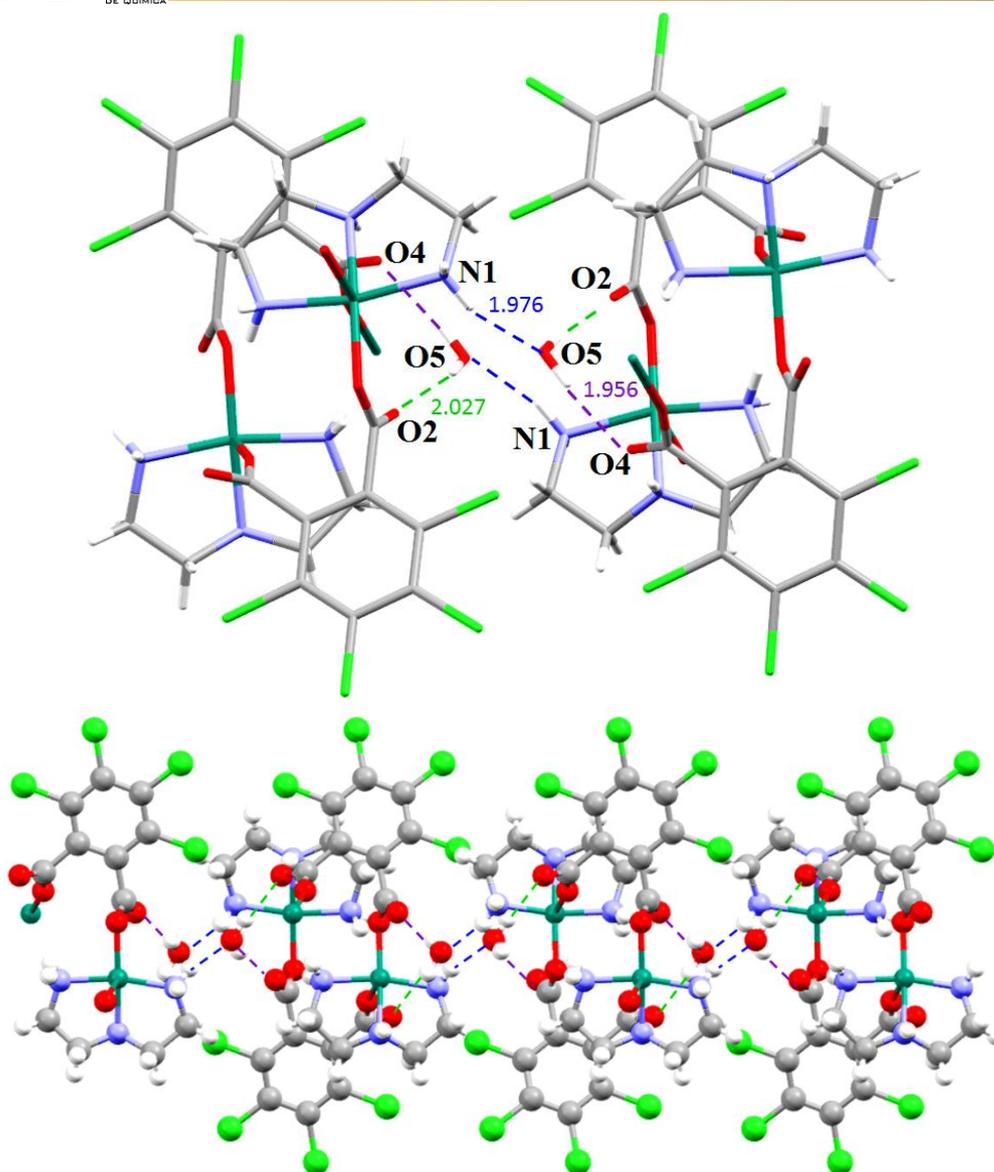
El crecimiento en una dimensión para formar la cadena polimérica está regido por el ácido tetracloroftálico, éste se coordina por dos de sus grupos carboxilato a dos diferentes iones cobre(II), alternándose consecutivamente. Nuevamente, las unidades moleculares repetidas las forma el compuesto de coordinación de cobre(II) con la dien, y el ácido tetracloroftálico. Los iones cobre(II) también forman una cadena tipo zigzag con una distancia de 5.347(5) Å entre ellos, esta distancia es mayor a la del Polímero 1 (**Figura 53**).



**Figura 53** (izquierda) Cadena unidimensional del Polímero 3 modelo de barras y esferas. (derecha) Cadena tipo zigzag conformada por los iones cobre(II).

Debido a que los dos grupos carboxilato del ácido tetracloroftálico forman enlaces de coordinación con los iones cobre(II), no se puede formar un enlace de hidrógeno que una a las dos cadenas unidimensionales como en el Polímero 1, por lo tanto este polímero sólo crece en una dimensión; sin embargo, a continuación se describirá la construcción de su estructura macromolecular tridimensional a partir de las interacciones intermoleculares presentes.

El arreglo en una segunda dirección se da por las interacciones de enlace de hidrógeno fuertes que presentan dos moléculas de agua de cristalización con dos cadenas poliméricas. El oxígeno de la molécula de agua (O5) actúa como donador de enlace de hidrógeno con el O4 de uno de los carboxilatos del ácido tetracloroftálico, con una distancia de 1.955(2) Å. También este oxígeno actúa como donador de enlace de hidrógeno con el O2 del otro carboxilato (2.030(2) Å). Finalmente, este mismo oxígeno actúa como aceptor de enlace de hidrógeno con el N1 de la dien (1.974(2) Å). Debido a la simetría de estas interacciones se necesitan dos moléculas de agua para unir a dos cadenas poliméricas. (**Figura 54**).



**Figura 54** (Arriba) Interacciones de enlace de hidrógeno fuertes que forman una segunda cadena. (Abajo) Vista general de la segunda cadena.

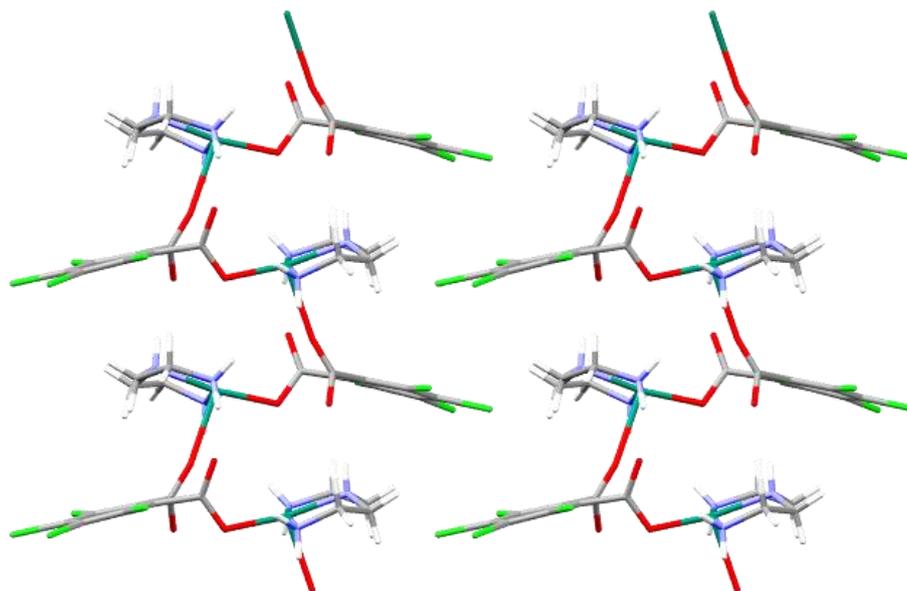
En la **Tabla 23** se enlistan las distancias de los enlaces de hidrógeno importantes presentes en el Polímero 3.

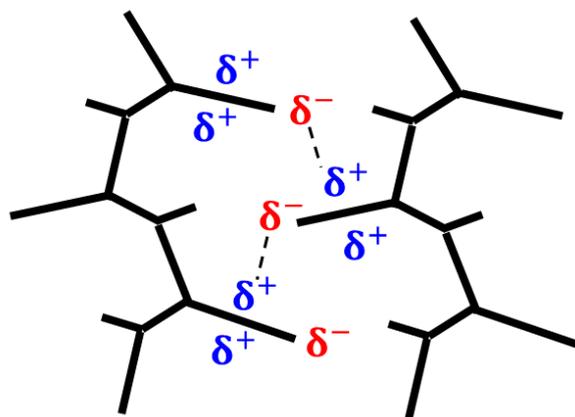
**Tabla 23** Distancias y ángulos de los enlaces de hidrógeno presentes en el Polímero 3.

| Distancias y ángulos de los enlaces de hidrógeno presentes en el Polímero 3 |            |              |              |            |
|---|------------|--------------|--------------|------------|
| D-H...A   | d(D-H) (Å) | d(H...A) (Å) | d(D...A) (Å) | <(DHA) (°) |
| N(1)-H(1B)...O(5)   | 0.896(1)   | 1.974(2)     | 2.839(4)     | 162.0(3)   |
| N(2)-H(2)...O(4)#2  | 0.890(1)   | 1.975(1)     | 2.856(3)     | 170.0(3)   |
| N(3)-H(3A)...O(2)#1   | 0.891(1)   | 2.062(1)     | 2.929(4)     | 164.0(3)   |
| N(3)-H(3B)...O(1)#2   | 0.895(1)   | 2.630(3)     | 3.323(3)     | 134.0(3)   |
| N(3)-H(3B)...O(3)   | 0.895(1)   | 2.590(2)     | 3.367(4)     | 145.0(3)   |
| O(5)-H(5A)...Cl(4)  | 0.846(1)   | 2.970(4)     | 3.385(3)     | 112.0(4)   |
| O(5)-H(5A)...O(4)#3   | 0.846(1)   | 1.955(2)     | 2.784(4)     | 166.0(5)   |
| O(5)-H(5B)...O(2)#4   | 0.849(1)   | 2.030(2)     | 2.829(4)     | 158.0(4)   |

Operaciones de simetría utilizadas para formar átomos equivalentes: #1  $-x+1, y+1/2, -z+1/2$  #2  $-x+1, y-1/2, -z+1/2$  #3  $x, y+3/2, z-1/2$  #4  $-x+1, -y+1, -z$ .

A lo largo del eje b, no se muestra una interacción evidente entre las cadenas poliméricas por enlaces de hidrógeno, como en las descripciones anteriores (**Figura 55**), es por ello que se propone la existencia de interacciones aromáticas entre los anillos clorados que están uno frente al otro. Los cuatro halógenos y los dos grupos carboxilo, sustituidos en el anillo aromático, retiran densidad electrónica al ser grupos electroattractores, esto hace que el anillo aromático quede con una densidad de carga positiva en su centro y pueda interactuar con los halógenos ricos en densidad electrónica de un anillo vecino, como se indica en el esquema de la **Figura 56**. Esta interacción se describe en la literatura como una interacción aromática con conformación tipo *borde a cara* [3], [47].

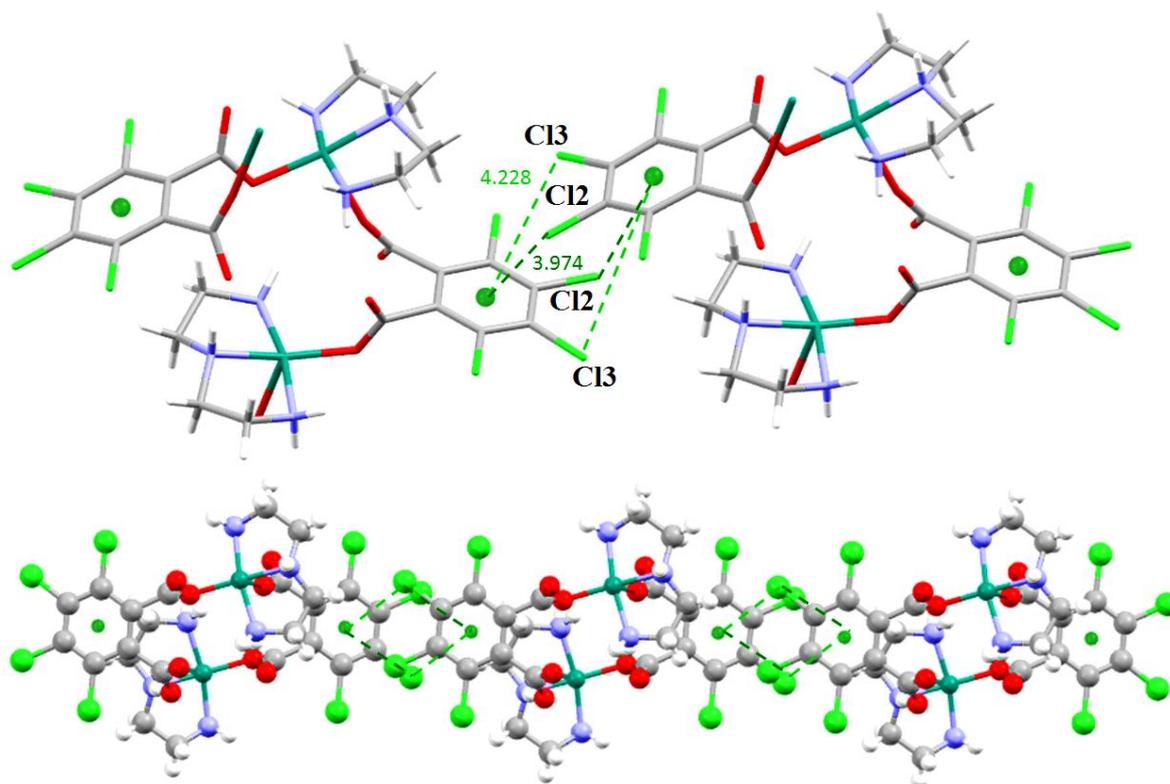

**Figura 55** Cadenas unidimensionales del Polímero 3 vistas sobre el eje b.



**Figura 56** Esquema en el que se muestran interacciones con conformación tipo *borde a cara* entre las cadenas poliméricas.

Estudios teóricos han mostrado que en las interacciones aromáticas con conformaciones tipo *cara a cara* y *forma T*, análogas entre una interacción tipo *borde a cara*, la energía de interacción se hace más aceptable en un intervalo de distancias de entre 3.5-4.0 Å para una conformación tipo *cara a cara*, y 4.5-5.5 Å para una conformación tipo *forma T*, para dímeros de benceno [48]. Recientemente, se hizo un estudio teórico parecido en el que calculan la energía de interacción entre anillos aromáticos donde uno de ellos está completamente sustituido por halógenos, variando únicamente la sustitución halogenada de la conformación tipo *forma T*, entre F, Cl, Br, I; el resultado indica que existe una energía de interacción aceptable entre 3.0-4.5 Å para una interacción halógeno- $\pi$ , siguiendo un orden  $I > Br > Cl > F$ . Además afirman que la direccionalidad de la interacción halógeno- $\pi$  es débil [12].

Las distancias de enlace entre los centroides de los anillos aromáticos y los dos átomos de cloro más cercanos del anillo vecino de otra cadena polimérica, están dentro de un intervalo apropiado para que exista la interacción halógeno- $\pi$ , en esta dirección se forma otra dimensión dentro del arreglo cristalino, como se indica en la **Figura 57**.



**Figura 57** (Arriba) Interacciones halógeno- $\pi$  presentes que forman una tercera cadena. (Abajo) Vista general de la tercera cadena.

El arreglo de la estructura macromolecular tridimensional de este polímero, se da en una dirección por la polimerización del compuesto de coordinación, en otra dirección por las interacciones de enlace de hidrógeno provenientes de dos moléculas de agua de cristalización, y por último en la tercera dirección por las interacciones halógeno- $\pi$  entre los anillos aromáticos clorados. La **Figura 58** y la **Figura 59** muestran el crecimiento de la estructura supramolecular en dos y tres dimensiones, respectivamente.

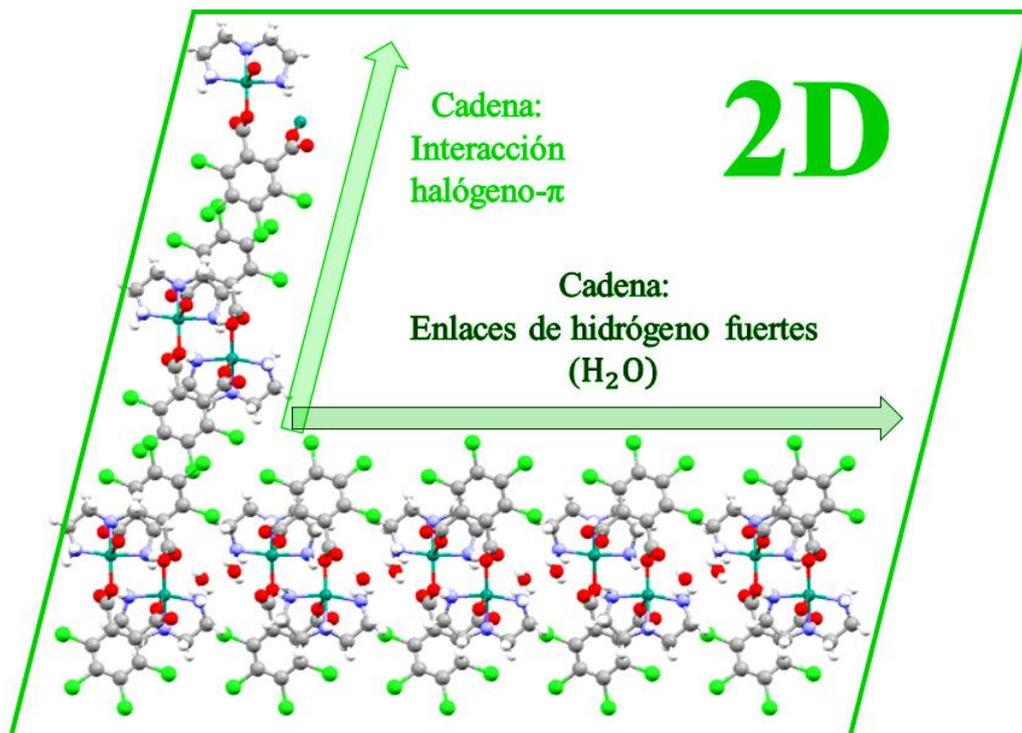


Figura 58 Representación de la estructura en dos dimensiones del Polímero 3.

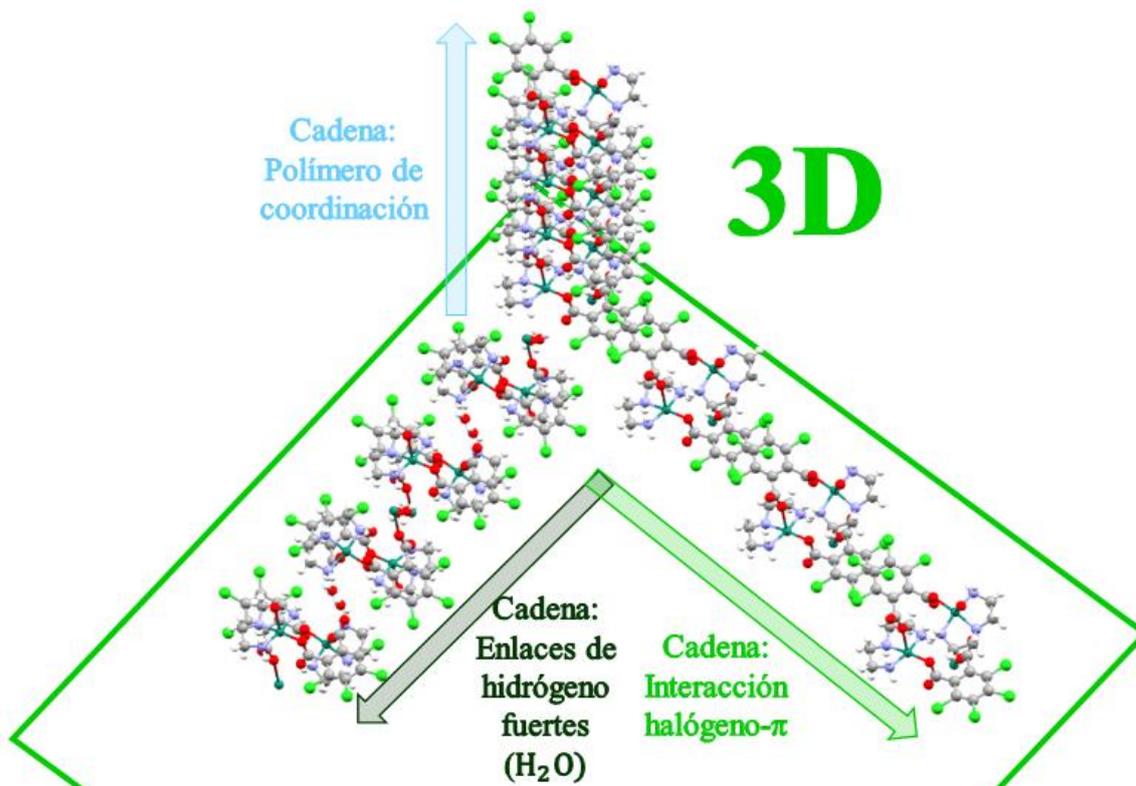
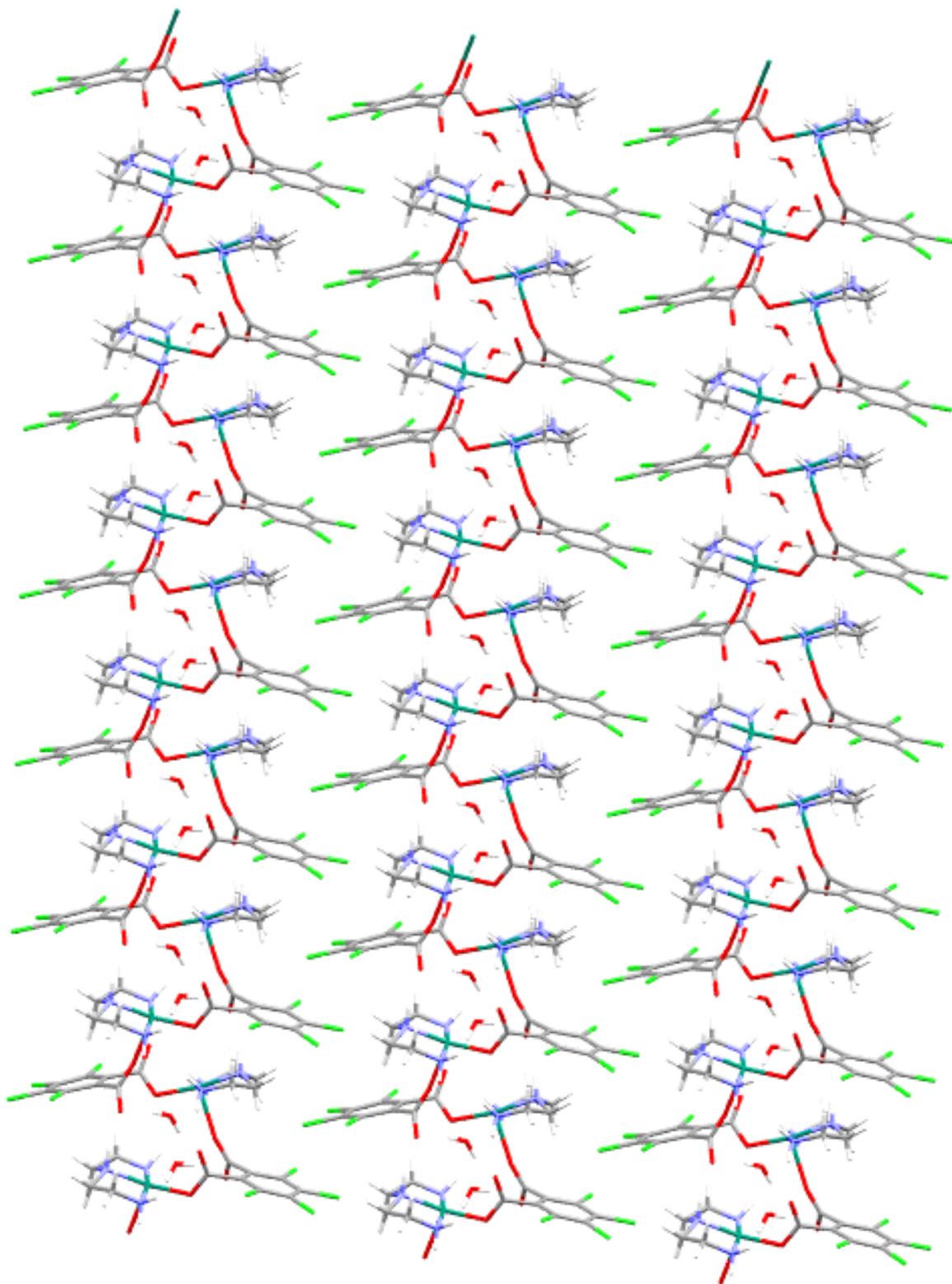


Figura 59 Estructura macromolecular tridimensional del Polímero 3.

En la **Figura 60** se muestra el crecimiento del polímero sobre el eje b; nótese que los iones cobre(II) se enlazan al ligante ácido tetracloroftálico alternándose consecutivamente, a diferencia del Polímero 1.



**Figura 60** Crecimiento del Polímero de coordinación 3 sobre el eje b.

#### 4.4.4 POLÍMERO 4 (ÁCIDO TETRABROMOFTÁLICO)

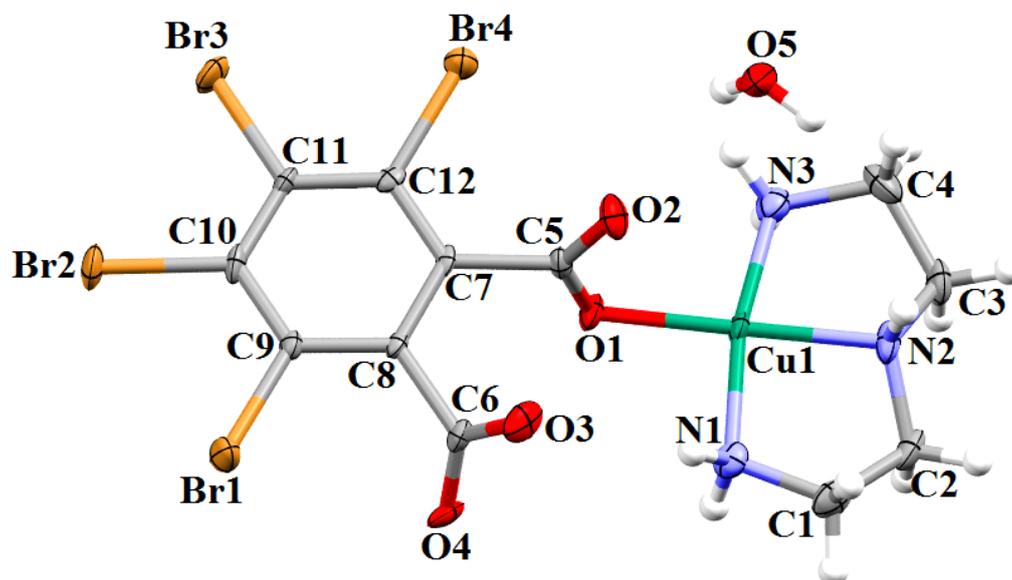
El ligante exodentado de este polímero es el ácido tetrabromoftálico, el cual en su estructura contiene cuatro átomos de bromo sustituidos consecutivamente al anillo aromático del ligante. Se obtuvieron cristales violetas que sirvieron para su estudio en Difracción de Rayos X en monocristal.

El sistema cristalino de este compuesto es *monoclínico* y su grupo espacial es  $P2_1/C$ , al igual que los polímeros anteriores. La unidad asimétrica está compuesta por una molécula de agua de cristalización y un compuesto de coordinación de cobre(II), en el que el metal está enlazado a una molécula de dien y una molécula de ácido tetrabromoftálico. Para enlazarse, el ácido tetrabromoftálico se coordina al ion cobre(II) por uno de sus grupos carboxilato, el otro grupo carboxilato se coordina a otro ion cobre(II); de esta manera, dentro del polímero, cada ion cobre está enlazado a dos grupos carboxilato diferentes de dos moléculas de ácido tetrabromoftálico diferentes, así los iones cobre(II) neutralizan su carga, de manera muy similar al Polímero 3. Tanto las dimensiones de la celda como el volumen en este compuesto son mayores que el Polímero 3 debido a que los átomos de bromo tienen un mayor tamaño respecto a los de cloro.

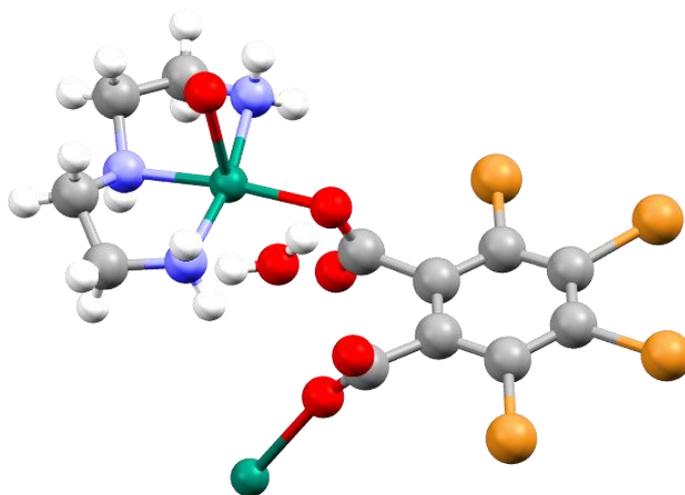
Los datos cristalográficos de este compuesto se enlistan en la **Tabla 24** y la unidad asimétrica se muestra en la **Figura 61**.

**Tabla 24** Datos cristalográficos del Polímero 4 (Ácido tetrabromoftálico).

|  |                                   |                            |
|--|-----------------------------------|----------------------------|
| <b>Fórmula empírica</b>                              | $C_{12}H_{15}Br_4CuN_3O_5$        |                            |
| <b>Masa molar</b>                                    | 664.45 g/mol                      |                            |
| <b>Temperatura</b>                                   | 298(2) K                          |                            |
| <b>Longitud de onda</b>                              | 0.71073 Å                         |                            |
| <b>Sistema cristalino</b>                            | Monoclínico                       |                            |
| <b>Grupo espacial</b>                                | $P2_1/C$                          |                            |
| <b>Dimensiones de unidad de celda</b>                | a = 13.769(2) Å                   | $\alpha = 90^\circ$        |
|  | b = 7.8436(9) Å                   | $\beta = 105.627(3)^\circ$ |
|  | c = 17.985(2) Å                   | $\gamma = 90^\circ$        |
| <b>Volumen</b>                                       | 1870.5(4) Å <sup>3</sup>          |                            |
| <b>Z</b>   | 4                                 |                            |
| <b>Densidad (calculada)</b>                          | 2.360 Mg/m <sup>3</sup>           |                            |
| <b>Coeficiente de absorción</b>                      | 9.741 mm <sup>-1</sup>            |                            |
| <b>Tamaño del cristal</b>                            | 0.400x0.280x0.230 mm <sup>3</sup> |                            |
| <b>Refinamiento</b>                                  |                                   |                            |
| <b>No. de reflexiones</b>                            | 3364                              |                            |
| <b>No. de parámetros</b>                             | 247                               |                            |
| <b>No. de restricciones</b>                          | 7                                 |                            |
| <b>Ajuste de refinamiento sobre <math>F^2</math></b> | 1.054                             |                            |
| <b>R [<math>I &gt; 2\sigma(I)</math>]</b>            | R1 = 0.0445, w R2 = 0.1301        |                            |
| <b>Índices R (todos los datos)</b>                   | R1 = 0.0571, w R2 = 0.1387        |                            |


**Figura 61** Unidad asimétrica del Polímero 4 (elipsoides al 50% de probabilidad).

El compuesto de coordinación tiene un número de coordinación cinco, su geometría es de *pirámide de base cuadrada distorsionada* ( $\tau=0.06$ ). El ligante tridentado dien se coordina al ion cobre(II) formando un quelato de dos anillos con cinco miembros cada uno; los nitrógenos de la dien ocupan tres de las posiciones de la base de la pirámide, la cuarta posición en la base la ocupa uno de los oxígenos de un carboxilato de una molécula de ácido tetrabromoftálico, al igual que en la posición apical de la pirámide, como en el Polímero 2. La **Figura 62** muestra lo descrito anteriormente.



**Figura 62** Monómero del polímero de coordinación 4 (modelo de barras y esferas).

La celda unitaria está compuesta por cuatro moléculas de agua de cristalización y cuatro unidades asimétricas del compuesto de coordinación ( $Z=4$ ), la posición de las moléculas de agua es muy similar respecto al Polímero 2, (**Figura 63** y **Figura 64**). Las distancias y los ángulos de enlace dentro del compuesto de coordinación se reportan en la **Tabla 25** y **Tabla 26**, respectivamente.

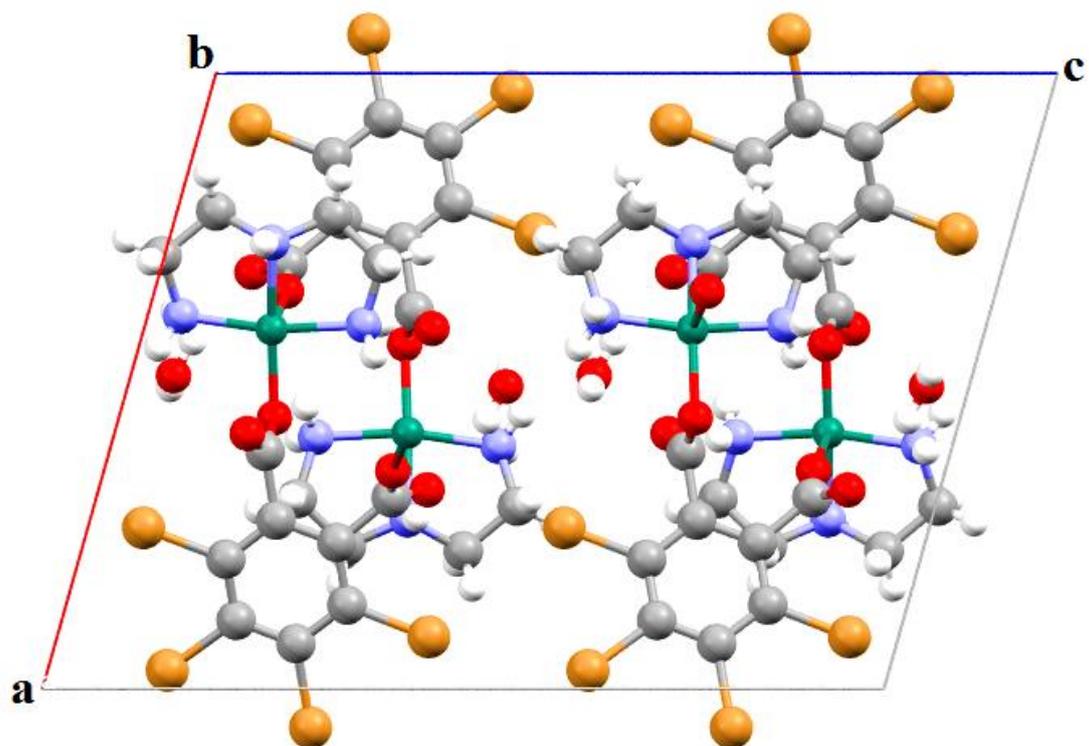


Figura 63 Celda unitaria del Polímero 4 vista sobre el plano ac.

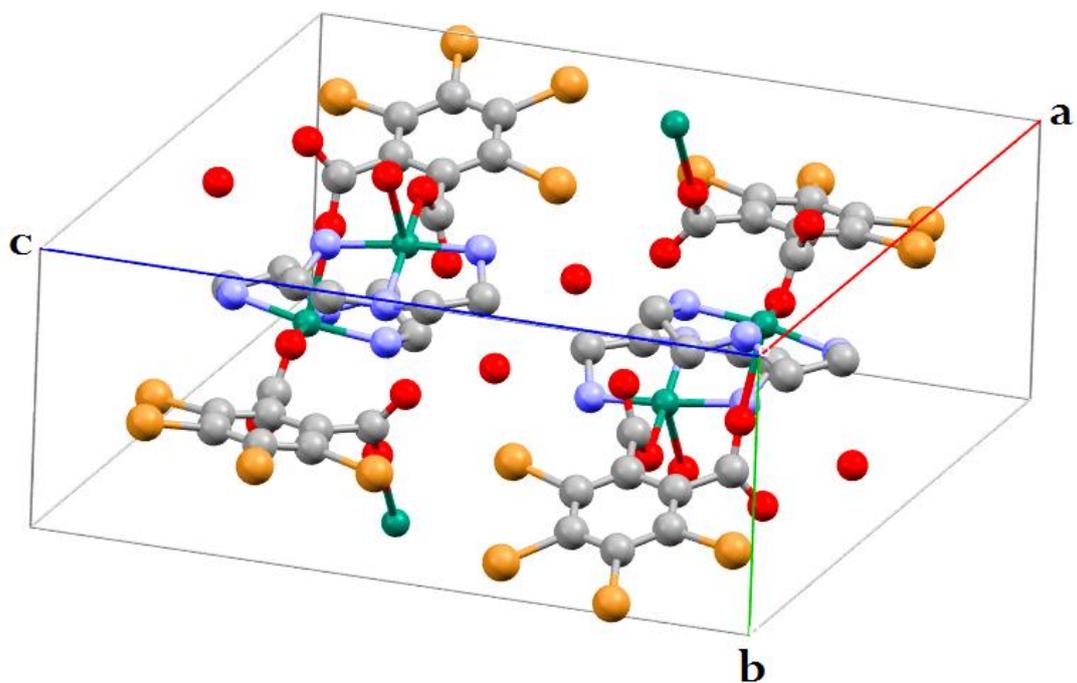


Figura 64 Celda unitaria del Polímero 4.

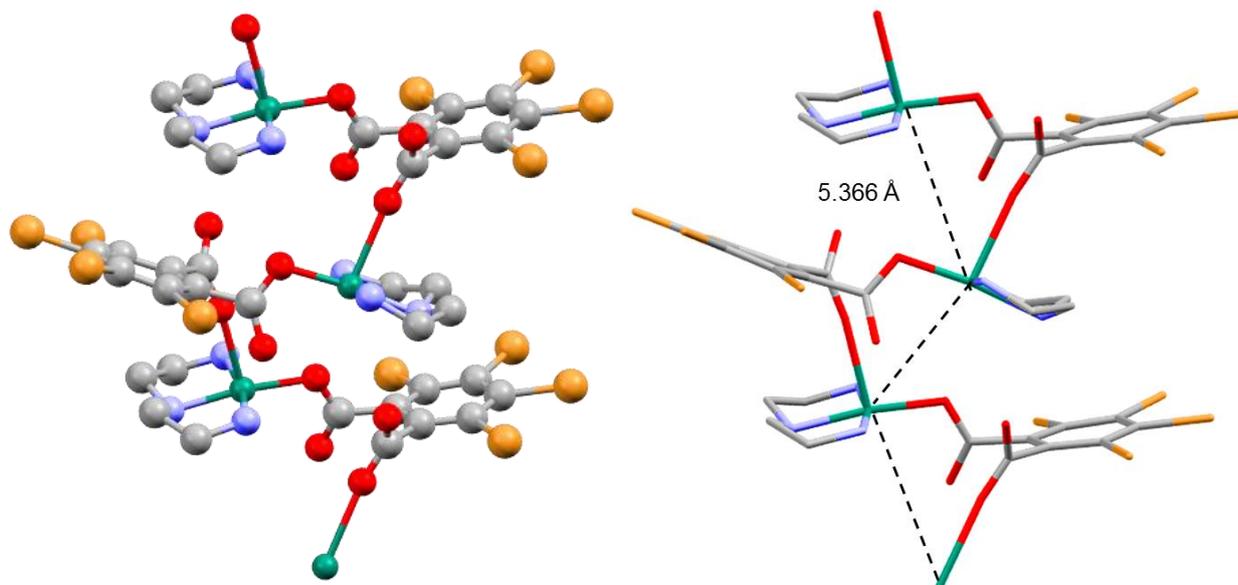
**Tabla 25** Distancias de enlace seleccionadas del compuesto de coordinación del Polímero 4

| Enlace     | Distancia (Å) |
|------------|---------------|
| Cu(1)-O(1) | 1.960(4)      |
| Cu(1)-N(1) | 1.985(7)      |
| Cu(1)-N(3) | 1.985(7)      |
| Cu(1)-N(2) | 1.992(6)      |
| Cu(1)-O(2) | 2.475         |
| O(1)-C(5)  | 1.253(8)      |
| O(2)-C(5)  | 1.234(7)      |
| O(3)-C(6)  | 1.245(7)      |
| O(4)-C(6)  | 1.238(8)      |

**Tabla 26** Ángulos de enlace seleccionados del compuesto de coordinación del Polímero 4.

| Enlace          | Ángulo (°) |
|-----------------|------------|
| O(1)-Cu(1)-N(1) | 92.6(2)    |
| O(1)-Cu(1)-N(3) | 97.7(2)    |
| N(1)-Cu(1)-N(3) | 168.9(3)   |
| O(1)-Cu(1)-N(2) | 172.7(2)   |
| N(1)-Cu(1)-N(2) | 84.7(3)    |
| N(3)-Cu(1)-N(2) | 85.5(3)    |

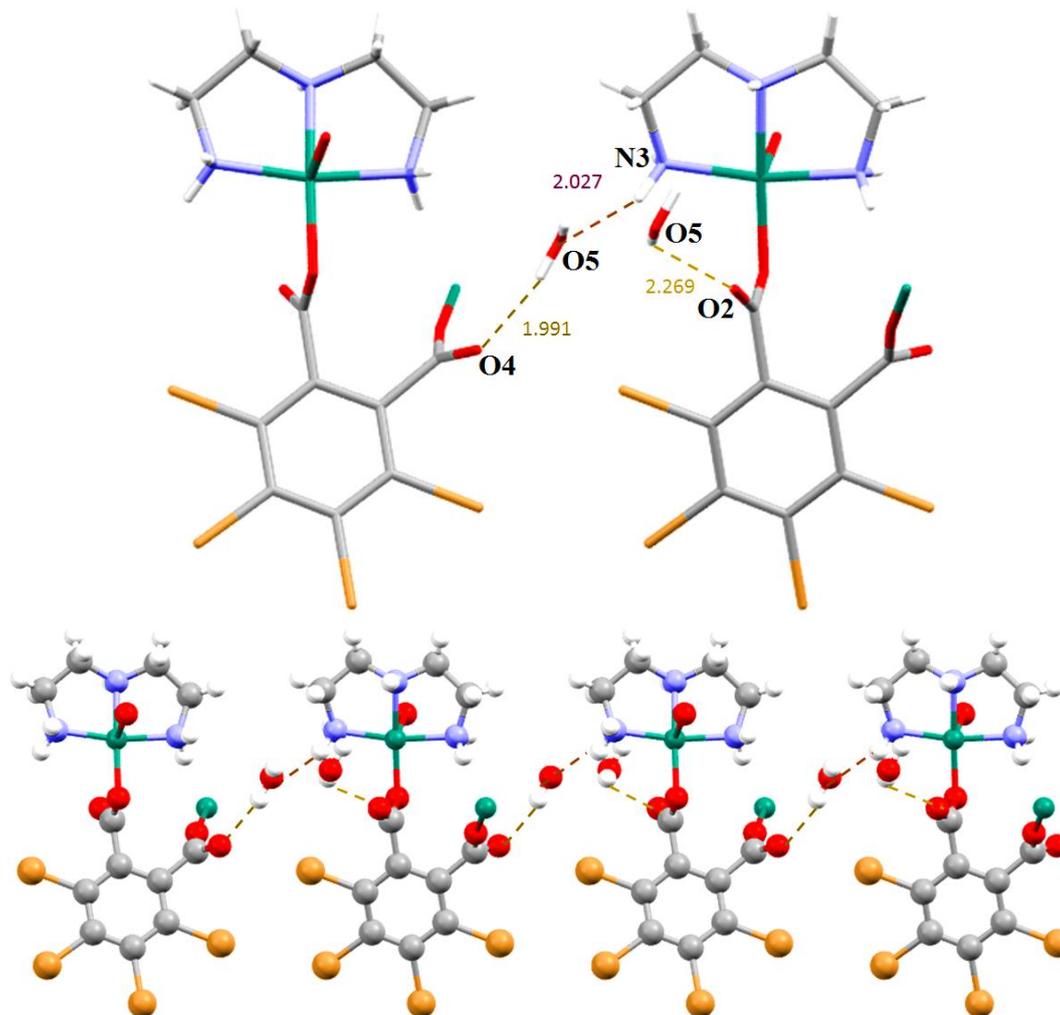
La polimerización del compuesto de coordinación se da nuevamente por el ligante derivado de ácido ftálico, en este caso, el ácido tetrabromoftálico, el cual enlaza a los iones cobre(II) por sus grupos carboxilato formando una cadena unidimensional, de manera similar al ácido tetracloroftálico, sólo que en este caso la distancia entre los iones cobre(II) es un poco más larga, 5.366(1) Å, debido al mayor tamaño del bromo comparado con el cloro. Como en los otros dos polímeros, los iones metálicos forman una cadena tipo zigzag. Todo esto se muestra en la **Figura 65**.



**Figura 65** (izquierda) Cadena unidimensional del Polímero 4 modelo de barras y esferas. (derecha) Cadena tipo zigzag conformada por los iones cobre(II)

Las moléculas de agua de cristalización forman los enlaces de hidrógeno que mantienen unidas a las cadenas unidimensionales que están paralelas una a la otra, de manera similar al Polímero 3; sin embargo, estas moléculas de agua se acomodaron de manera distinta en los diferentes polímeros cuando cristalizaron. El oxígeno de la molécula de agua (O5) se comporta como donador de enlace de hidrógeno con el O4 del carboxilato cercano, con una distancia de 1.990(4) Å, siendo ésta la interacción de enlace de hidrógeno más fuerte dentro del arreglo. Otra interacción de enlace de hidrógeno que proviene del O5 como donador es la que forma con el O2 del ácido tetrabromoftálico, aunque esta interacción de enlace de hidrógeno se cataloga como débil (2.270(9) Å). La última interacción de enlace de hidrógeno importante la vuelve a formar otra molécula de agua, pero esta vez el oxígeno actúa como aceptor de enlace de hidrógeno frente al N3 de la dien, con una distancia de 2.020(4) Å. Todos estos enlaces de hidrógeno se dan en otra dirección durante el crecimiento del arreglo cristalino (**Figura 66**).

La **Tabla 27** muestra todos los enlaces de hidrógeno presentes en este polímero.



**Figura 66** (Arriba) Interacciones de enlace de hidrógeno que forman una segunda cadena. (Abajo) Vista general de la segunda cadena.

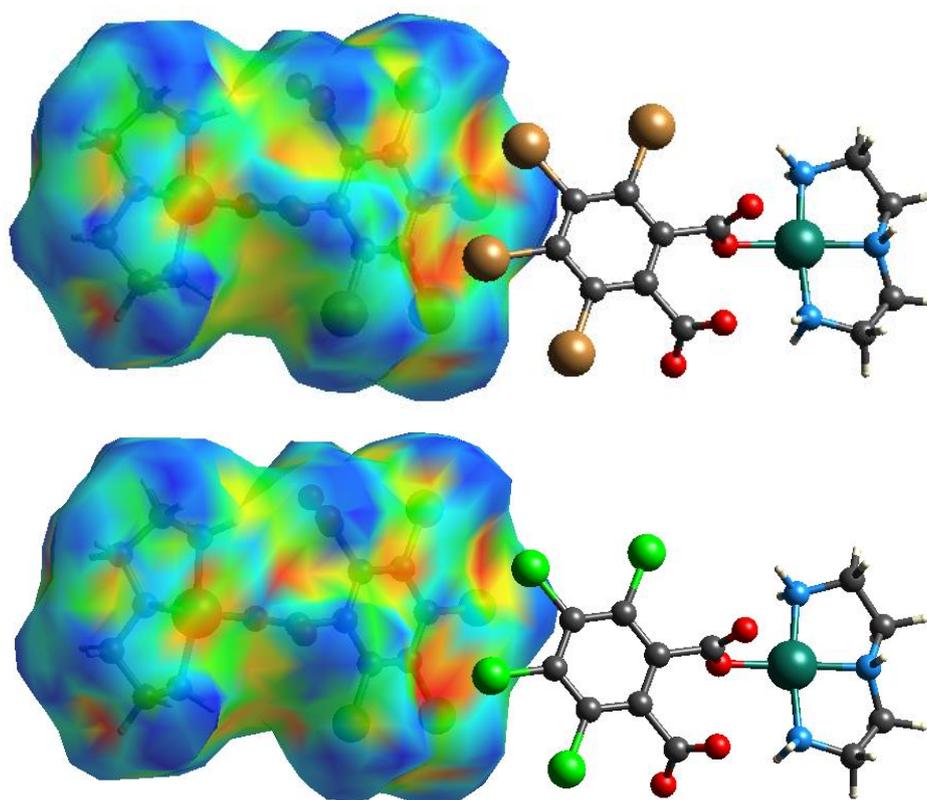
**Tabla 27** Distancias y ángulos de los enlaces de hidrógeno presentes en el Polímero 4.

| Distancias y ángulos de los enlaces de hidrógeno presentes en el Polímero 4 |            |              |              |            |
|---|------------|--------------|--------------|------------|
| D-H...A   | d(D-H) (Å) | d(H...A) (Å) | d(D...A) (Å) | <(DHA) (°) |
| O(5)-H(5A)...O(2)   | 0.848(1)   | 2.270(9)     | 2.845(8)     | 126.0(9)   |
| O(5)-H(5A)...O(5)#1   | 0.848(1)   | 2.640(7)     | 3.309(2)     | 137.0(9)   |
| O(5)-H(5B)...Br(4)#1  | 0.850(1)   | 2.920(1)     | 3.381(7)     | 116.0(9)   |
| O(5)-H(5B)...O(4)#2   | 0.850(1)   | 1.990(4)     | 2.798(7)     | 159.0(9)   |
| N(1)-H(1C)...O(3)   | 0.897(1)   | 2.640(3)     | 3.474(8)     | 155.0(6)   |
| N(1)-H(1D)...O(2)#3   | 0.898(1)   | 2.025(2)     | 2.915(7)     | 171.0(7)   |
| N(2)-H(2)...O(4)#2  | 0.840(7)   | 2.080(7)     | 2.892(7)     | 164.0(7)   |
| N(3)-H(3C)...Br(4)#4  | 0.900(1)   | 3.030(4)     | 3.824(7)     | 148.0(6)   |
| N(3)-H(3D)...O(5)#1   | 0.900(1)   | 2.020(4)     | 2.860(9)     | 154.0(7)   |

Operaciones de simetría utilizadas para formar átomos equivalentes: #1 -x+1,-y,-z #2 -x+1,y-1/2,-z+1/2 #3 -x+1,y+1/2,-z+1/2 #4 -x+1,-y+1,-z.

De igual forma que en el Polímero 3, la siguiente dirección está mediada por interacciones aromáticas entre los anillos halogenados cercanos. La interacción halógeno- $\pi$  con una conformación tipo *borde a cara*, puede ser sugerida al graficar la superficie de Hirshfeld con la propiedad de superficie *Índice de forma*

(Shape index). La superficie de Hirshfeld muestra un mapeo de la distribución electrónica de los átomos esféricos de una molécula dentro de un cristal, es decir, se reparte de densidad electrónica de un cristal en fragmentos moleculares, tomando en cuenta interacciones con moléculas cercanas. La propiedad de superficie *Índice de forma* se define como una medida cualitativa de la forma de la molécula susceptible a cambios en la superficie; esta propiedad, puede mostrar pares complementarios representados como huecos y protuberancias<sup>[49]</sup>. La propiedad de superficie *Índice de forma* muestra que los átomos de bromo cercanos a un anillo aromático vecino deforman la distribución electrónica de la molécula, mostrando que existen pares complementarios en las zonas rojizas de la superficie generada, como se puede observar en la **Figura 67**. Usando el mismo programa, esta interacción también es apreciable en el polímero con ácido tetracloroftálico.

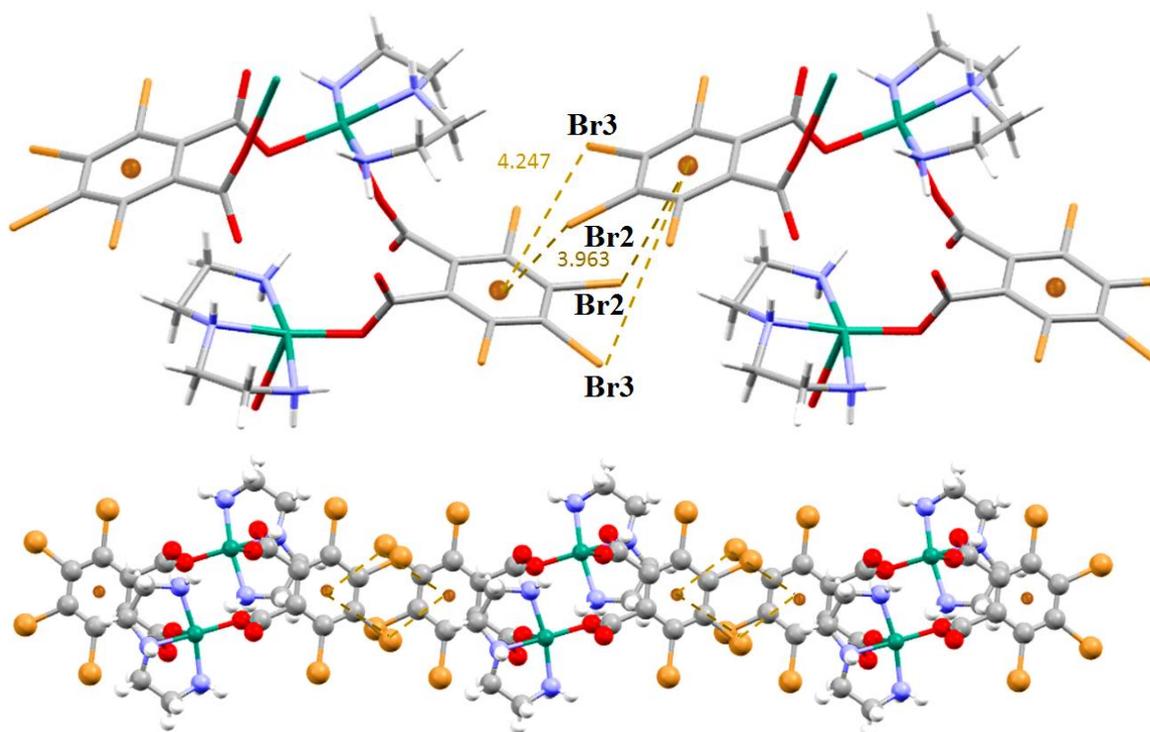


**Figura 67** Superficies de Hirshfeld con propiedad de superficie *Índice de forma*, generadas con el programa *CrystalExplorer*, para los polímeros halogenados.

Para la interacción halógeno- $\pi$  en el Polímero 4 se indica al medir las distancias entre un centroide con los dos átomos de bromo más cercanos del anillo vecino. Estas distancias miden 3.963 Å y 4.247 Å para Br2 y Br3, respectivamente

(Figura 68). Comparando estas distancias con el Polímero 3, la distancia más cercana centroide-halógeno se da en el polímero con ácido tetracloroftálico con 4.228 Å; sin embargo, en la segunda distancia centroide-halógeno, el Polímero 4 tiene la distancia más corta, con 3.963 Å.

De esta forma se describe la formación de una tercera cadena donde predominan interacciones aromáticas halógeno- $\pi$ , dentro del Polímero 4.



**Figura 68** (Arriba) Interacciones halógeno- $\pi$  presentes que forman una tercera cadena. (Abajo) Vista general de la tercera cadena.

Para el Polímero 4, el arreglo supramolecular se generó en una dirección por la polimerización de los compuestos de coordinación, como en los polímeros anteriores, en una segunda dirección por las interacciones de enlace de hidrógeno que generaron las moléculas de agua de cristalización, y en una tercera dirección por las interacciones halógeno- $\pi$  entre los anillos aromáticos, de manera casi igual como en el Polímero 3. Los ejemplos del crecimiento del Polímero 4 en dos y tres dimensiones se muestran en la **Figura 69** y la **Figura 70**, respectivamente.

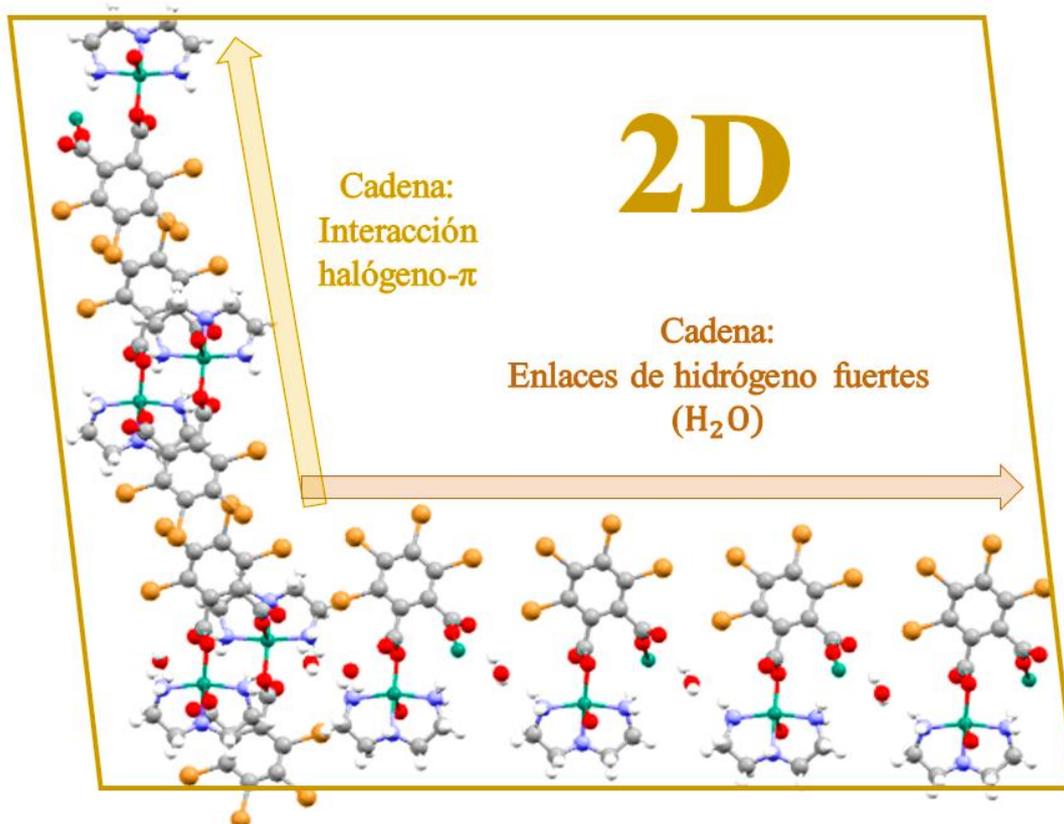


Figura 69 Representación de la estructura en dos dimensiones del Polímero 4.

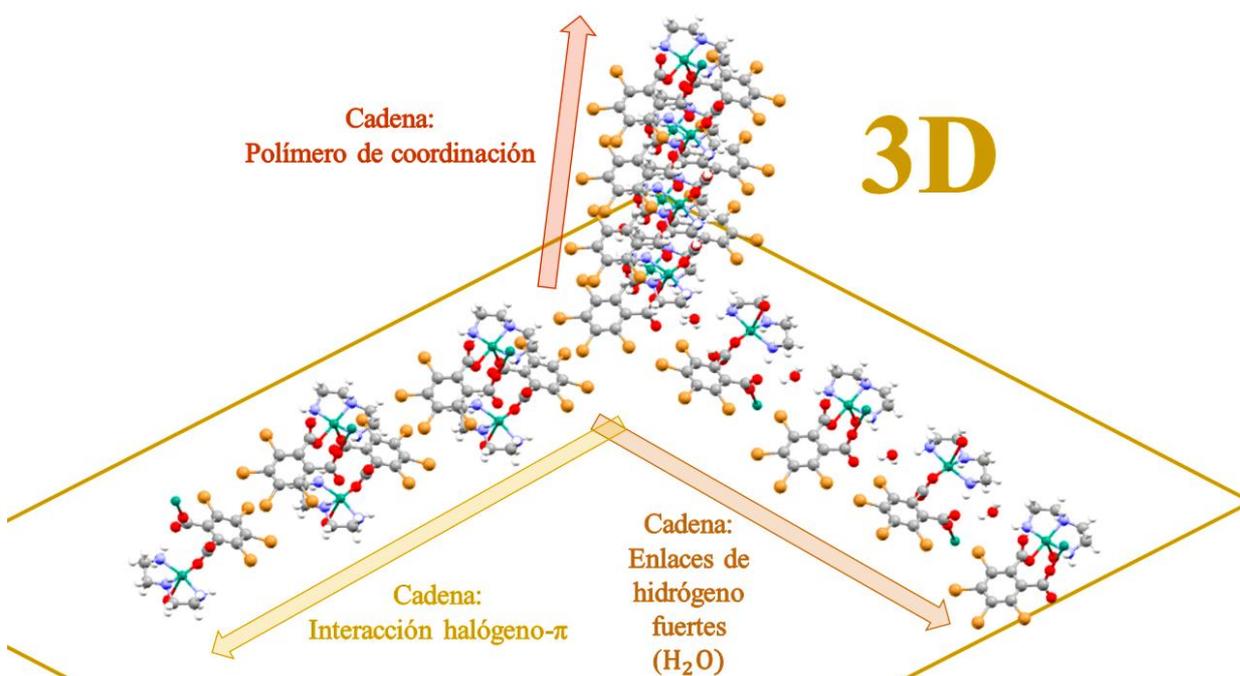


Figura 70 Estructura macromolecular tridimensional del Polímero 4.

En la **Figura 71** se observa el crecimiento de la estructura macromolecular tridimensional sobre el eje b, en el Polímero 4. Los iones cobre(II) se enlazan alternadamente, como en el Polímero 3, siguiendo un patrón muy similar.

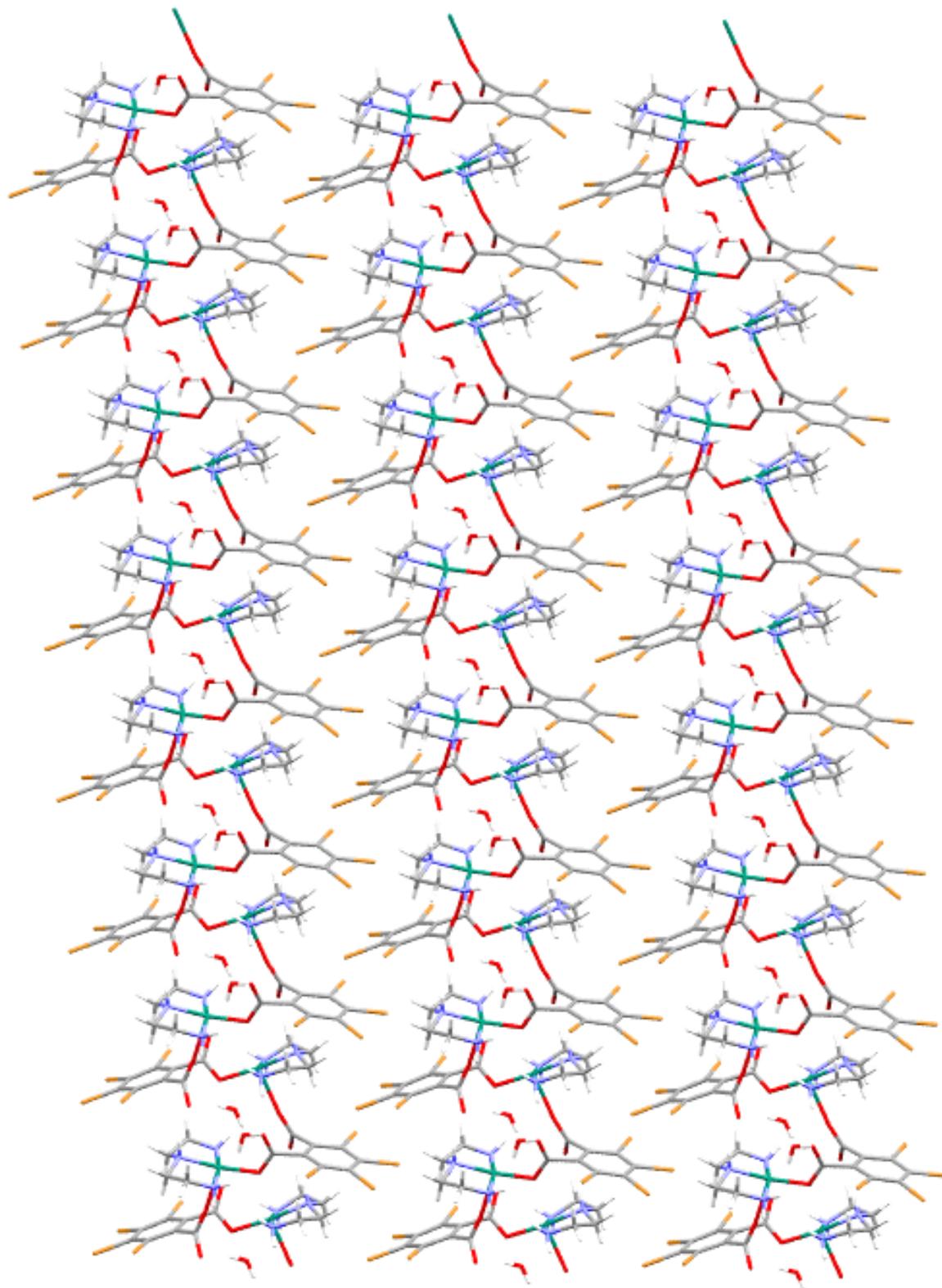


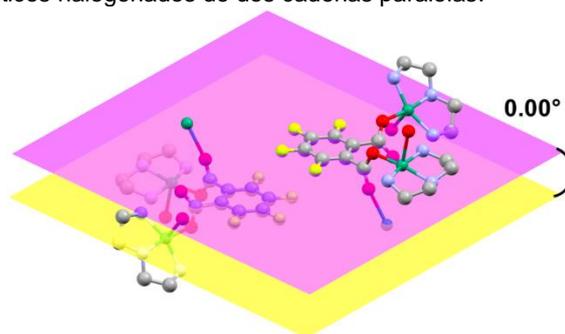
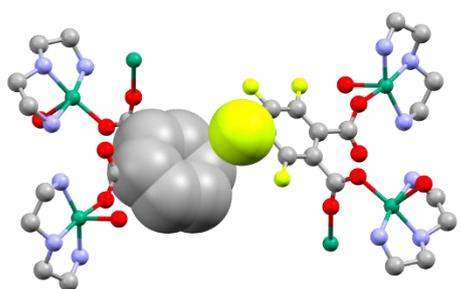
Figura 71 Crecimiento del Polímero de coordinación 4 sobre el eje b.

#### 4.4.5 COMPARACIÓN ESTRUCTURAL ENTRE LOS POLÍMEROS HALOGENADOS

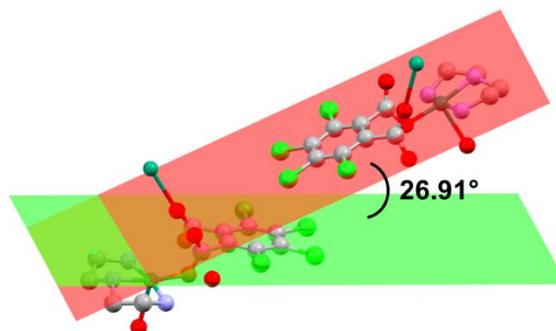
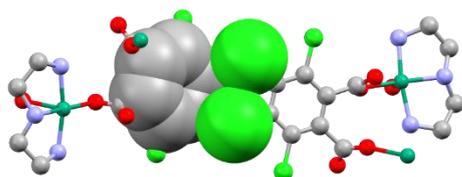
La **Tabla 28** muestra del lado izquierdo los radios de van der Waals de los halógenos cercanos al anillo aromático, y los radios del anillo aromático. Nótese la interacción halógeno- $\pi$  de tipo borde a cara, sólo un átomo de flúor interacciona con el anillo, mientras que en los Polímeros 3 y 4, dos átomos de cloro o bromo lo hacen respectivamente. En la columna de la derecha se muestran los ángulos que forman los planos de los anillos aromáticos que generan la interacción halógeno- $\pi$ . Con flúor el ángulo es de  $0.00^\circ$ , por lo tanto los anillos halogenados están completamente paralelos entre sí. Con respecto a cloro y bromo, el ángulo es menor con cloro ( $26.91^\circ$ ) que con bromo ( $30.81^\circ$ ). Esta característica sigue un patrón con respecto al ángulo entre planos:  $F \ll Cl < Br$ .

**Tabla 28** Comparación estructural entre los polímeros halogenados. (Izquierda) Radios de Van der Waals de los halógenos y el anillo aromático comprobando una interacción *borde a cara*. (Derecha) Ángulos que forman los planos entre los anillos aromáticos halogenados de dos cadenas paralelas.

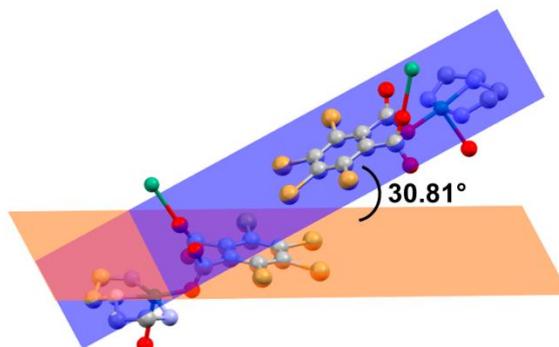
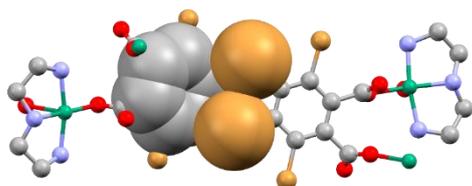
##### FLÚOR



##### CLORO

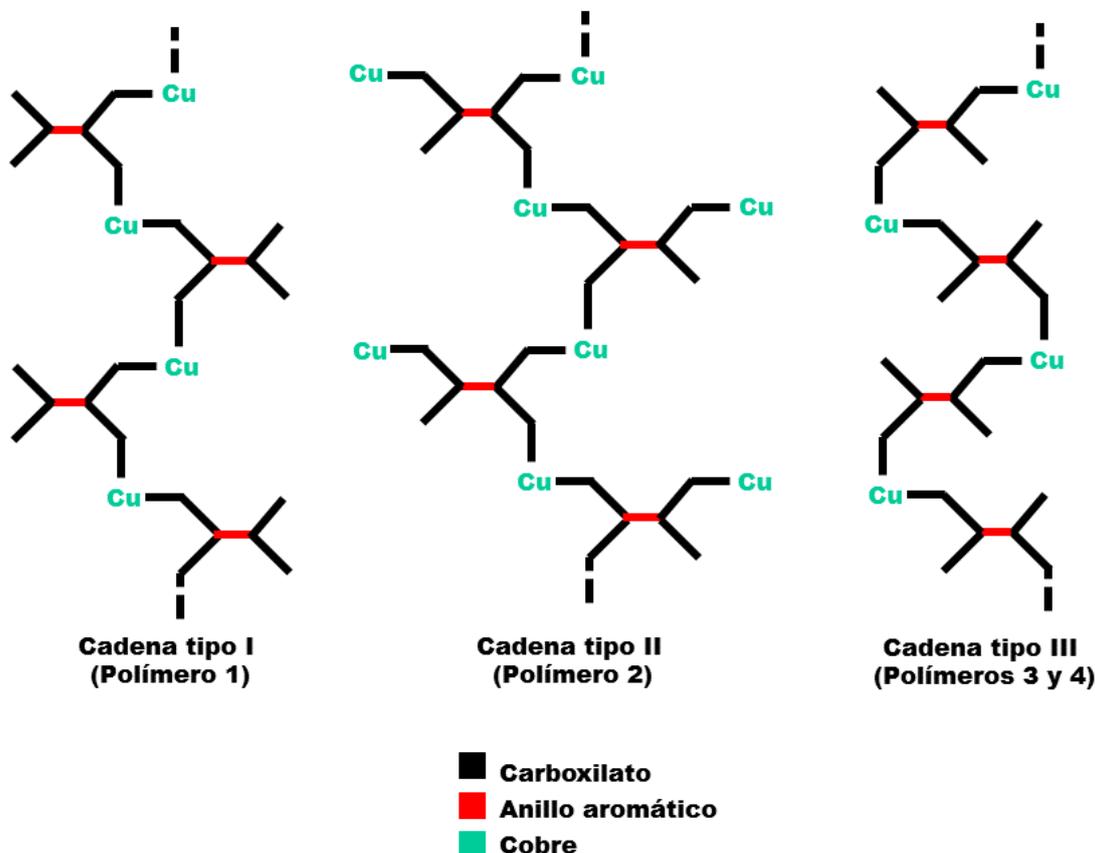


##### BROMO



#### 4.4.6 DISCUSIÓN GENERAL

Los cuatro polímeros de coordinación de 1D sintetizados, reportaron tener tres tipos de cadenas diferentes, **Figura 72**:

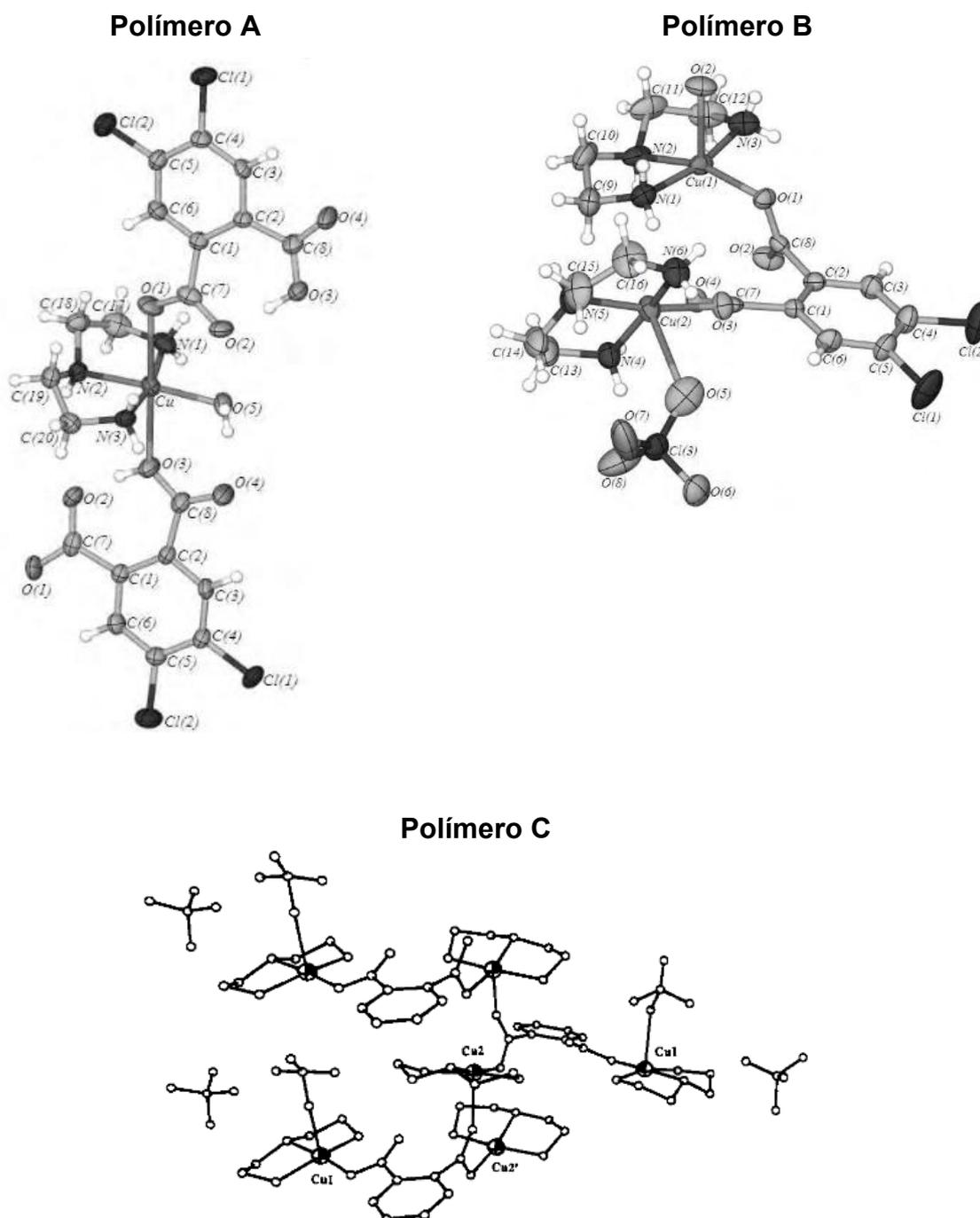


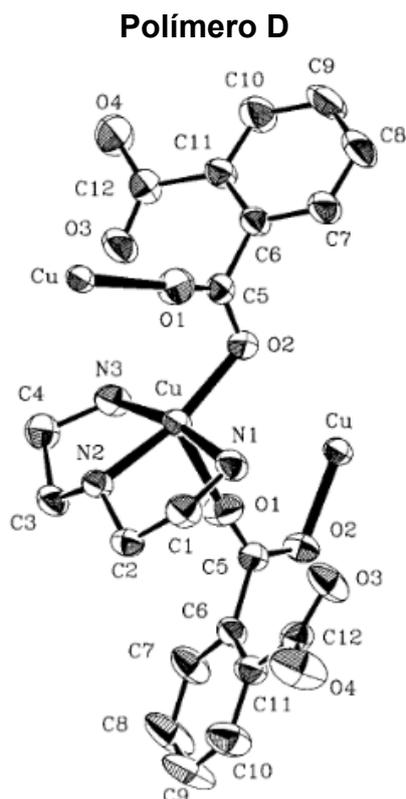
**Figura 72** Esquema que representa la vista lateral de los diferentes tipos de cadenas en los polímeros sintetizados.

En la cadena tipo I, los iones Cu(II) se enlazan por el mismo carboxilato, y el otro carboxilato está libre, esta estructura está presente en el *Polímero 1*. La cadena tipo II es similar a la I, pues para que se dé la polimerización, los iones Cu(II) se enlazan por el mismo carboxilato, pero el carboxilato restante, también está coordinado a otro ion Cu(II) que no polimeriza, en otras palabras, los dos carboxilatos están coordinados a un ion Cu(II), esta estructura se presenta en el *Polímero 2*. En la cadena tipo III, los iones Cu(II) están enlazados a carboxilatos diferentes, por lo que, en la polimerización se van alternando los carboxilatos, de tal forma que en este tipo de cadena, también ambos carboxilatos están coordinados a iones Cu(II), esto está presente en los *Polímeros 3 y 4*.

En nuestro equipo de trabajo se han sintetizado y estudiado compuestos similares a estos polímeros de coordinación [1], y en la CSD [50], [51] se encontraron compuestos con tectones similares Cu (II)- dien-ácido dicarboxílico y se encontraron estructuras semejantes a las cadenas de los polímeros reportados, la **Tabla 29** muestra las estructuras reportadas por Difracción de Rayos X de dichos polímeros.

**Tabla 29** Polímeros de Coordinación sintetizados por nuestro equipo de trabajo (Polímeros A y B), y polímeros encontrados en la CSD (Polímeros C y D).



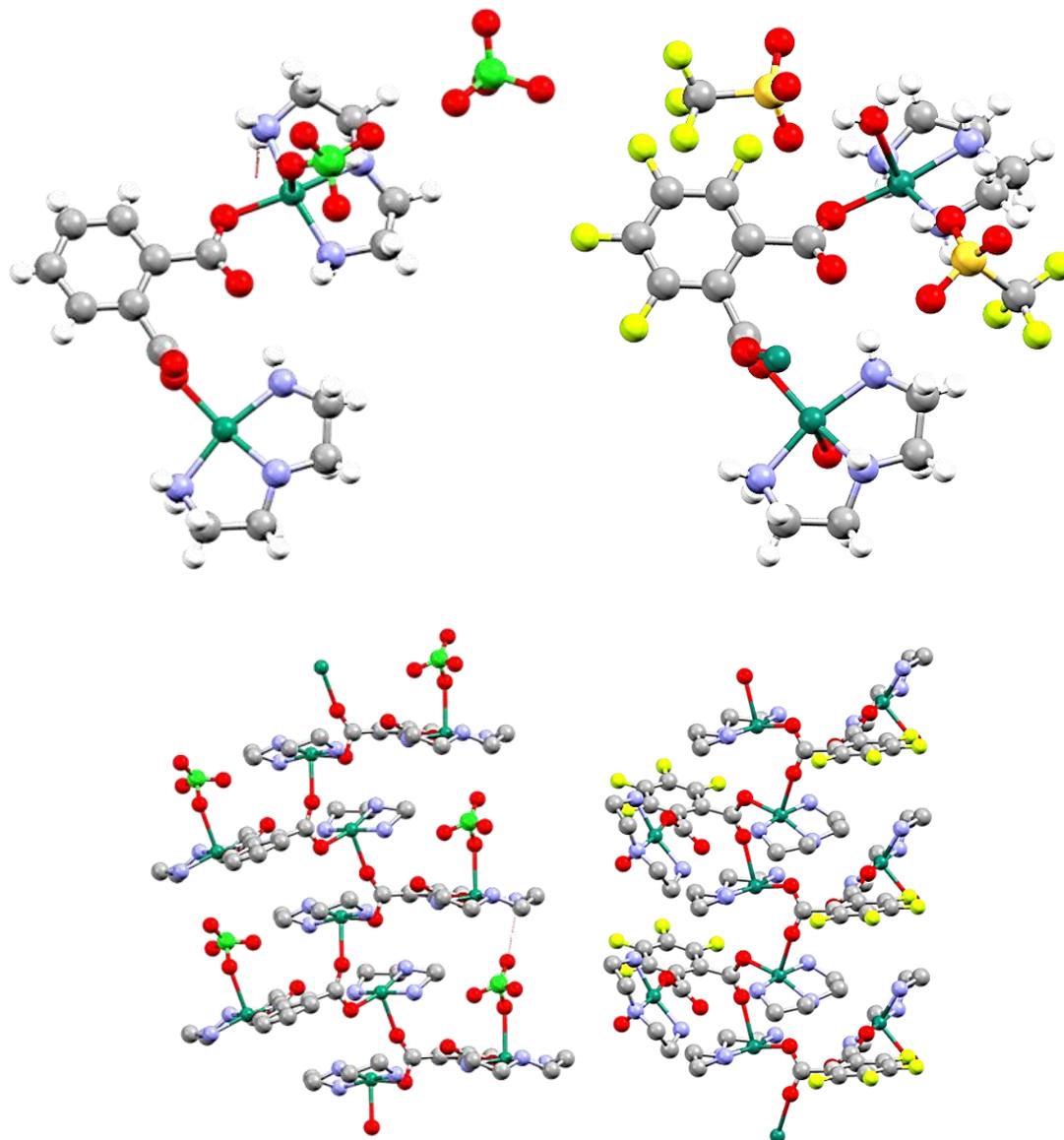


A continuación se compararán los compuestos encontrados con los reportados en la presente tesis.

El Polímero 1 (ácido ftálico –  $\text{PF}_6^-$ ) es prácticamente igual al Polímero D, la diferencia entre ambos es la ausencia del contra-anión  $\text{PF}_6^-$ ; estos compuestos forman una cadena tipo I ya que, en ambos los iones  $\text{Cu(II)}$  se enlazan por el mismo carboxilato y la geometría en el centro metálico es de pbc distorsionada. La distancia Cu-Cu es menor en el Polímero D (4.122(1) Å) frente a los 4.143(3) Å del Polímero 1. El oxígeno del carboxilato en la posición apical de la pirámide de base cuadrada tiene una distancia con el ion  $\text{Cu(II)}$  de 2.332(4) Å, la cual es mayor que en el Polímero 1 (1.975(3) Å). En cuanto a la celda unitaria, ambos tienen un sistema cristalino *monoclínico*, pero el grupo espacial es *I2/a* para el Polímero D.

El Polímero 2 (ácido tetrafluoroftálico -  $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ ) presenta una cadena tipo II en su estructura, al igual que el Polímero B y el Polímero C; la diferencia radica en que el segundo carboxilato que se coordina al ion  $\text{Cu(II)}$  en la posición apical de la pbc, y que no polimeriza, tiene coordinada una molécula de agua en el

Polímero 2, y en los Polímeros B y C la molécula coordinada es ion perclorato (Figura 73).



**Figura 73** Comparación entre el Polímero C y el Polímero 2; (arriba) monómeros de los polímeros y (abajo) cadena unidimensional de los polímeros.

La diferencia entre los Polímeros B y C está en el ligante exodentado, pues se utilizan ácido 4,5-dicloroftálico y ácido ftálico, respectivamente. La geometría en estos polímeros es de pbc distorsionada. La distancia Cu-Cu es mayor en el Polímero 2 (4.278(6) Å), contra los 4.180 Å reportados en el Polímero C. El oxígeno del carboxilato en la posición apical de la pbc tiene una distancia de 2.407(2) Å con el ion Cu(II), en el Polímero 2, mientras que esta distancia mide 2.846(7) Å y 2.46(2) Å para los Polímeros B y C, respectivamente. El sistema

cristalino para estos tres polímeros es monoclinico y el grupo espacial es C2/c para el Polímero 2 y P21/n y P2i en los Polímeros B y C, respectivamente.

Los Polímeros 3 y 4 (ácido tetracloroftálico y tetrabromoftálico) tienen una estructura comparable a la del Polímero A, pues la cadena en los tres es del tipo III; sin embargo, la geometría en el centro metálico es octaédrica en el Polímero A. La cadena tipo III no ha sido reportada en estudios previos de este sistema ternario específico y evidencia un nuevo arreglo en la química supramolecular de estos sistemas.

## 5. CONCLUSIONES

El estudio exploratorio del sistema ternario Cu (II) / dietilentriamina / X-H<sub>2</sub>acft nos permitió llegar a las siguientes conclusiones:

- Se obtuvieron cuatro polímeros de coordinación 1D, con diferentes tipos de cadenas poliméricas.
- Se sintetizó una cadena polimérica en la cual ambos carboxilatos se coordinan a un ion Cu(II) alternadamente, la cual no se encuentra reportada en la base de datos cristalográfica de Cambridge (CSD).
- Los derivados de ácido ftálico que se utilizaron resultaron ser los responsables de la versatilidad estructural de las cadenas poliméricas 1D. La interacción halógeno –  $\pi$ , de tipo borde a cara, es la principal interacción en los arreglos supramoleculares, junto con los enlaces de hidrógeno fuertes que promueven las moléculas de agua y los contra-aniones.
- Los estudios de Espectroscopia Infrarroja sugieren que la coordinación del carboxilato con el metal es de *tipo puente* para los Polímeros 1 y 2, y de tipo *monodentado* para los Polímeros 3 y 4 lo que coincide con lo observado por Difracción de Rayos X en monocristal, confirmando el valor de los estudios de IR para identificar el tipo de coordinación de los ácidos carboxílicos.
- La geometría en el ion metálico tanto en estado sólido como en disolución es de pirámide de base cuadrada, de acuerdo con la hipótesis de que los ligantes tridentados como la *dien* ayudan a promover esta geometría.

## 6. BIBLIOGRAFÍA

- [1] S. Martínez-Vargas and J. Valdés-Martínez, "Diseño y síntesis supramolecular de compuestos de Cu (II) con aminas tridentadas," *Tesis Maest.*, 2008.
- [2] G. R. Desiraju, J. J. Vittal, and A. Ramanan, "Crystal Engineering A Textbook," *World Sci. Publ.*, 2011.
- [3] J. L. Atwood and J. W. Steed, "Encyclopedia of Supramolecular Chemistry," in *Encyclopedia of Supramolecular Chemistry, Volumen 2*, 2004, pp. 1139–1149.
- [4] F. F. B. J. Janssen, R. De Gelder, and A. E. Rowan, "2. the multiple phenyl embrace as a synthon in Cu(I)/PPh<sub>3</sub>/N-donor ligand coordination polymers," *Cryst. Growth Des.*, vol. 11, no. 10, pp. 4326–4333, 2011.
- [5] M. Sarkar and K. Biradha, "Crystal engineering of metal-organic frameworks containing amide functionalities: Studies on network recognition, transformations, and exchange dynamics of guests and anions," *Cryst. Growth Des.*, vol. 7, no. 7, pp. 1318–1331, 2007.
- [6] M. Andruh, "Oligonuclear complexes as tectons in crystal engineering: structural diversity and magnetic properties.," *Chem. Commun. (Camb.)*, no. 25, pp. 2565–77, 2007.
- [7] J. Steed, D. Turner, and K. Wallace, *Core Concepts in Supramolecular Chemistry and Nanochemistry*. 2008.
- [8] J. Etter, Margaret; McDonald, "Graph set analysis of hydrogen bonds patterns in organic crystals," *Acta Cryst.*, vol. B46, pp. 265–262, 1990.
- [9] D. A. Adsmond and D. J. W. Grant, "Hydrogen bonding in sulfonamides," *J. Pharm. Sci.*, vol. 90, no. 12, pp. 2058–2077, 2001.
- [10] C. Janiak, "A critical account on  $\pi$ - $\pi$  stacking in metal complexes with aromatic nitrogen-containing ligands †," *Dalton Trans.*, no. 21, pp. 3885–3896, 2000.
- [11] L. Wolf, " $\pi$  -  $\pi$  ( $\pi$  - stacking) Interactions: Origin and Modulation," *SED Gr. Meet.*, 2011.
- [12] S. Tsuzuki, T. Uchimaru, A. Wakisaka, and T. Ono, "Magnitude and Directionality of Halogen Bond of Benzene with C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>X, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>X, and CF<sub>3</sub>X (X = I, Br, Cl, and F)," *J. Phys. Chem. A*, vol. 120, no. 35, pp. 7020–7029, 2016.
- [13] H. Zhuo, Q. Li, W. Li, and J. Cheng, "Is  $\pi$  halogen bonding or lone pair $\pi$  interaction formed between borazine and some halogenated compounds?," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 16, no. 1, pp. 159–65, 2013.

- [14] H. Matter *et al.*, "Evidence for C-Cl/C-Br? interactions as an important contribution to protein-ligand binding affinity," *Angew. Chemie - Int. Ed.*, vol. 48, no. 16, pp. 2911–2916, 2009.
- [15] I. S. Youn *et al.*, "Halogen- $\pi$  Interactions between Benzene and  $X_2/CX_4$  (X = Cl, Br): Assessment of Various Density Functionals with Respect to CCSD(T)," *J. Phys. Chem. A*, vol. 4, p. acs.jpca.6b09395, 2016.
- [16] M. . Prasanna and T. . Guru Row, "C-halogen- $\pi$  interactions and their influence on molecular conformation and crystal packing: a database study," *Cryst. Eng.*, vol. 3, no. 2, pp. 135–154, 2000.
- [17] J. Casas, *Química Bioinorgánica*, no. Editorial Síntesis. 2002.
- [18] Y. Lu, L. Wang, J. Cheng, and J. B. Goodenough, "Prussian blue: a new framework of electrode materials for sodium batteries," *Chem. Commun.*, vol. 48, no. 52, p. 6544, 2012.
- [19] F. Lundvall, P. Vajeeston, D. S. Wragg, P. D. C. Dietzel, and H. Fjellvåg, "Two New Series of Coordination Polymers and Evaluation of Their Properties by Density Functional Theory," *Cryst. Growth Des.*, vol. 16, no. 1, pp. 339–346, 2016.
- [20] K. Banerjee, S. Roy, M. Kotal, and K. Biradha, "Coordination Polymers Containing Tubular, Layered, and Diamondoid Networks: Redox, Luminescence, and Electron Paramagnetic Resonance Activities," *Cryst. Growth Des.*, vol. 15, no. 11, pp. 5604–5613, 2015.
- [21] A. Cingolani, S. Galli, N. Masciocchi, L. Pandolfo, C. Pettinari, and A. Sironi, "Sorption-desorption behavior of bispyrazolato-copper(II) 1D coordination polymers," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 127, no. 17, pp. 6144–6145, 2005.
- [22] C. D. Ene *et al.*, "One-dimensional and two-dimensional coordination polymers constructed from copper(II) nodes and polycarboxylato spacers: Synthesis, crystal structures and magnetic properties," *Polyhedron*, vol. 27, no. 2, pp. 574–582, 2008.
- [23] X. He, Z. X. Wang, F. F. Xing, and M. X. Li, "3D copper coordination polymers based on N-heterocyclic ligands with different topology," *Inorg. Chem. Commun.*, vol. 13, no. 3, pp. 417–420, 2010.
- [24] Y. Y. Karabach, A. M. Kirillov, M. Haukka, M. N. Kopylovich, and A. J. L. Pombeiro, "Copper(II) coordination polymers derived from triethanolamine and pyromellitic acid for bioinspired mild peroxidative oxidation of cyclohexane," *J. Inorg. Biochem.*, vol. 102, no. 5–6, pp. 1190–1194, 2008.
- [25] N. Meundaeng, A. Rujiwatra, and T. J. Prior, "Copper coordination polymers constructed from thiazole-5-carboxylic acid: Synthesis, crystal structures, and structural transformation," *J. Solid State Chem.*, vol. 245, pp. 138–145, 2017.

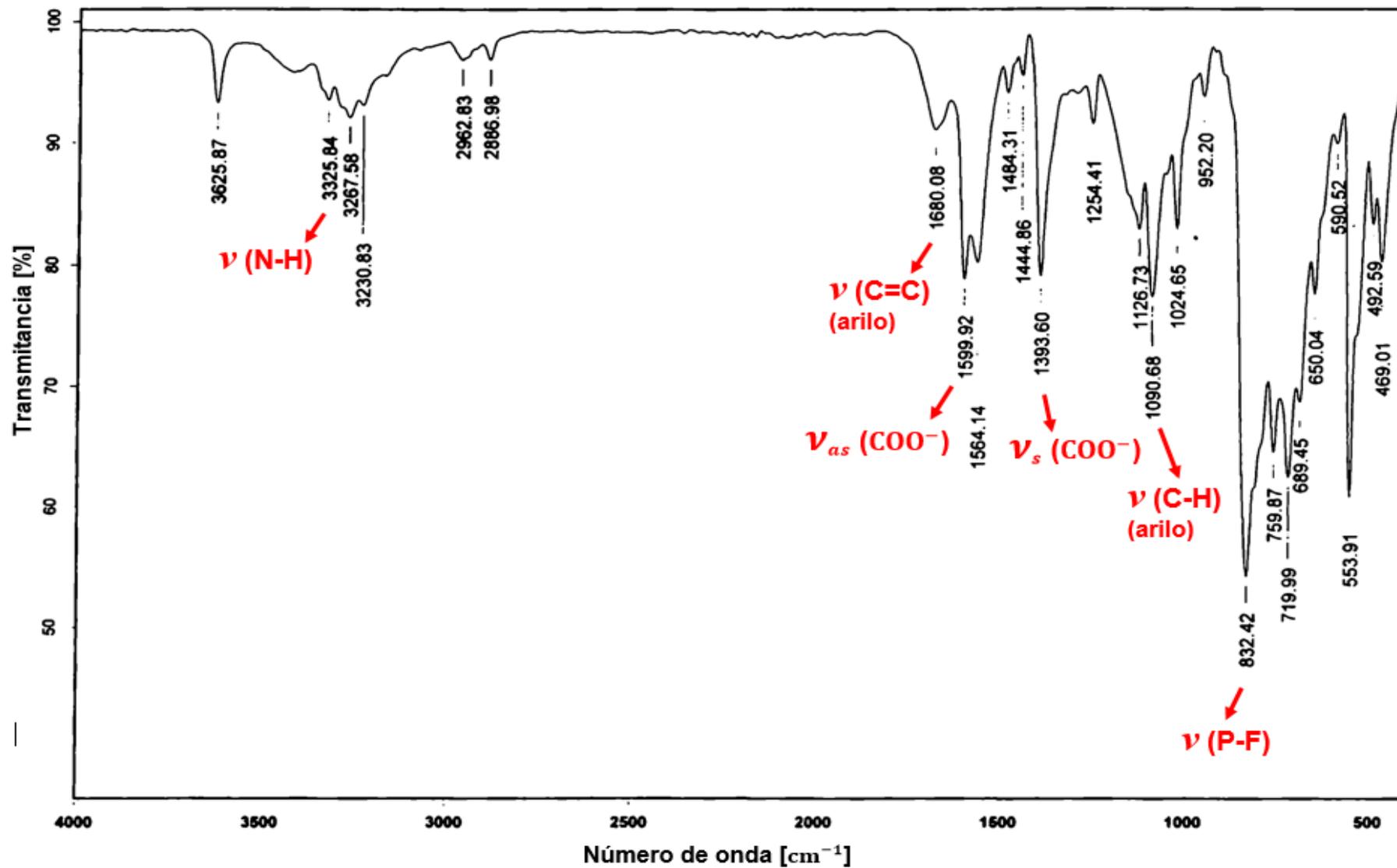
- [26] E. Y. Semitut, V. Y. Komarov, E. Y. Filatov, A. S. Kuznetsova, A. I. Khlebnikov, and A. S. Potapov, "Synthesis and structural characterization of copper(II) coordination polymers with 1,1,2,2-tetra(pyrazol-1-yl)ethane," *Inorg. Chem. Commun.*, vol. 64, no. 11, pp. 23–26, 2016.
- [27] T. C. Stamatatos, V. Tangoulis, C. P. Raptopoulou, A. Terzis, G. S. Papaefstathiou, and S. P. Perlepes, "Di-2-pyridyl ketone/benzoate/azide combination as a source of copper(II) clusters and coordination polymers: Dependence of the product identity on the solvent," *Inorg. Chem.*, vol. 47, no. 18, pp. 7969–7971, 2008.
- [28] B. Szafranowska and J. Beck, "5-Cyanotetrazolate as a ligand and linker in copper(II) complexes and coordination polymers," *Eur. J. Inorg. Chem.*, no. 18, pp. 3167–3177, 2013.
- [29] G. W. Yang, Q. Y. Li, Y. Zhou, G. Q. Gu, Y. S. Ma, and R. X. Yuan, "Two copper(II) coordination polymers containing atza ligand [atza = 5-aminotetrazole-1-acetato]," *Inorg. Chem. Commun.*, vol. 11, no. 10, pp. 1239–1242, 2008.
- [30] X. Zhu, L.-Y. Wang, X.-G. Liu, J. Wang, B.-L. Li, and H.-Y. Li, "Structural versatility of seven copper(ii) coordination polymers constructed with the long flexible ligand 1,4-bis(1,2,4-triazol-1-yl)butane," *CrystEngComm*, vol. 13, no. 20, p. 6090, 2011.
- [31] S. Martínez-Vargas, S. Hernández-Ortega, R. A. Toscano, D. Salazar-Mendoza, and J. Valdés-Martínez, "Controlling the geometry of Cu(ii) tectons to build one-dimensional hydrogen bonded chains," *CrystEngComm*, vol. 10, no. 1, pp. 86–94, 2008.
- [32] C. Biswas, A. D. Jana, M. G. B. Drew, G. Mostafa, and A. Ghosh, "Segregated self-assembly and pillaring action of aliphatic dicarboxylic acids in the super structure of Cu-picolinate complexes," *Polyhedron*, vol. 28, no. 4, pp. 653–660, 2009.
- [33] D. Sands, "Introduction to Crystallography," *Editor. Reverté*, 1988.
- [34] L. G. Wade Jr., *Química Orgánica*. 2004.
- [35] G. M. Sheldrick, "Crystal structure refinement with SHELXL," *Acta Crystallogr. Sect. C Struct. Chem.*, vol. 71, pp. 3–8, 2015.
- [36] Y. J. and O. K. M. Verdaguer, J. Gouteron, S. Jeannin, "Crystal structures and magnetic properties of ( $\mu$ -terephthalato) bis[(N,N,N',N',N'pentamethyl diethylenetriamine) aquocopper(II)] perchlorate and ( $\mu$ -terephthalato) bis[(N,N,N',N',N pentaethyl diethylenetriamine) copper(II)] perchlorate," *Inorg. Chem.*, vol. 23, no. 2, pp. 4291–4296, 1984.
- [37] K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds - Part B*. 1997.
- [38] P. L. Stuetz, Richard, *Young researchers 2004*, vol. 39. 2004.
- [39] D. L. Pavia, G. M. Lampman, and G. S. Kriz, *Introduction to Spectroscopy: a guide for students of organic chemistry*. 1979. 2009.

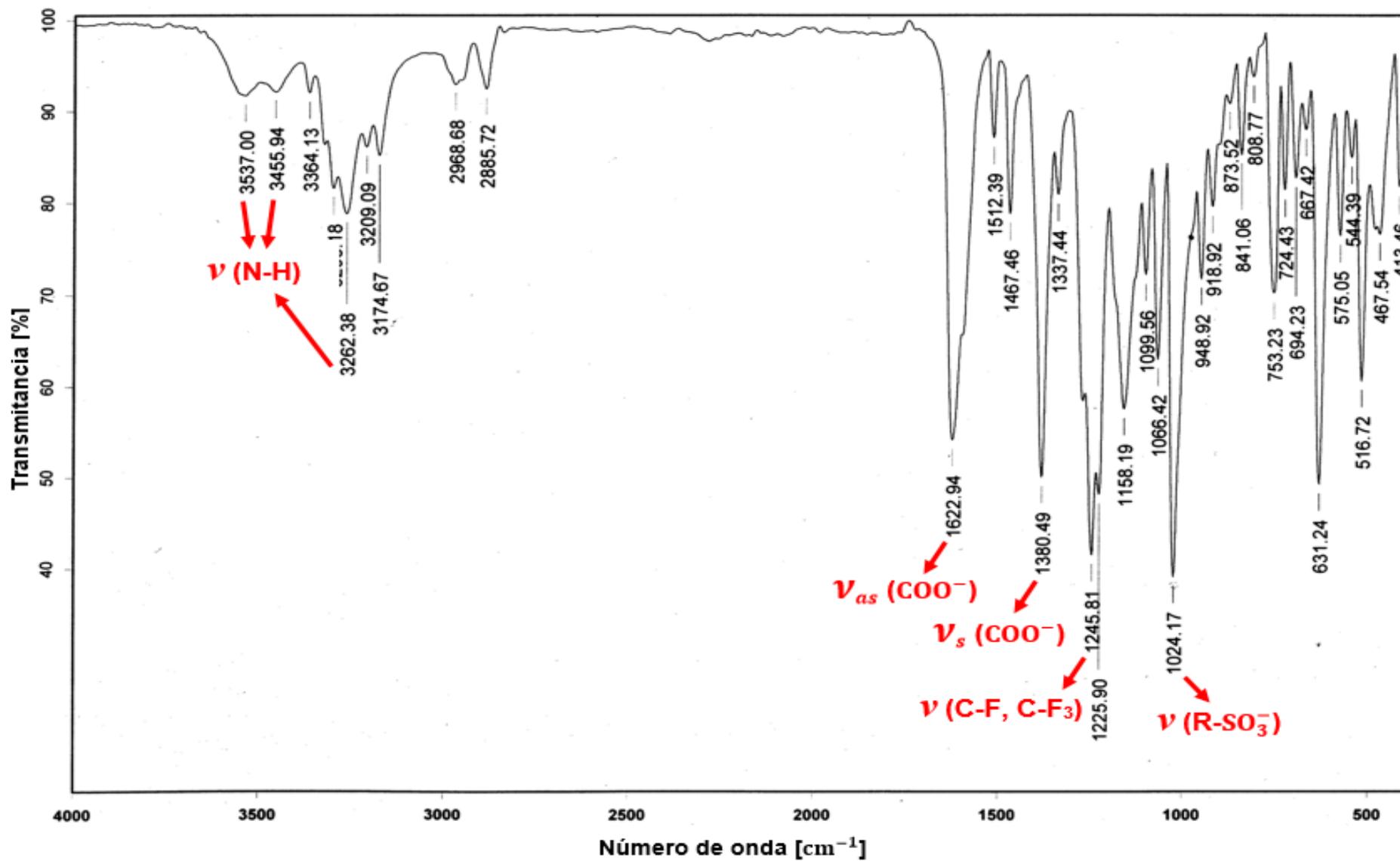
- [40] C. W. Gehrke and K. C. Kuo, *Chromatography and modification of nucleosides. Part A: Analytical methods for major and modified nucleosides. HPLC, GC, MS, NMR, UV and FT-IR*, vol. 45A. 1990.
- [41] E. Pretsch, P. Bühlmann, and M. Badertscher, *Structure Determination of Organic Compounds*, vol. 43, no. 10. 2010.
- [42] B. C. Smith, *Infrared Spectral Interpretation: A Systematic Approach*, vol. 1. 1999.
- [43] J. C. García-Ramos *et al.*, "The  $\pi$ -back-bonding modulation and its impact in the electronic properties of Cu(II) antineoplastic compounds: an experimental and theoretical study," *Chemistry*, vol. 20, no. 42, pp. 13730–13741, 2014.
- [44] D. Kivelson and R. Neiman, "ESR Studies on the Bonding in Copper Complexes," *J. Chem. Phys.*, vol. 35, no. 1, pp. 149–155, 1961.
- [45] J. R. Gispert, *Química de Coordinación*. 2000.
- [46] D. Salazar-Mendoza and J. Valdes-Martinez, "Estudio del Sistema ternario Cu (II) / dietilentriamina / ácido ftálico," *Tesis de licenciatura*, 1996.
- [47] K. J. W. Jonathan W. Steed, David R. Turner, *Core Concepts in Supramolecular Chemistry and Nanochemistry*, John Wiley. England, 2007.
- [48] M. O. Sinnokrot and C. D. Sherrill, "Highly accurate coupled cluster potential energy curves for the benzene dimer: Sandwich, T-shaped, and parallel-displaced configurations," *J. Phys. Chem. A*, vol. 108, no. 46, pp. 10200–10207, 2004.
- [49] M. a. Spackman and D. Jayatilaka, "Hirshfeld surface analysis," *CrystEngComm*, vol. 11, p. 19, 2009.
- [50] S. Shakhathreh and C. Tsipis, "Strong Ferromagnetism between Copper(I) Ions Separated by 6.7 Å in a New Phthalato-Bridged Copper (I) Binuclear Complex," *Inorg. Chem.*, vol. 30, no. 13, pp. 2801–2806, 1991.
- [51] E. G. Bakalbassis, D. G. Paschalidis, C. P. Raptopoulou, and V. Tangoulis, "Synthesis, crystal structure, and magnetic properties of a one-dimensional polymeric copper(II) complex, containing uniconordinated phthalato bridges," *Inorg. Chem.*, vol. 37, no. 18, pp. 4735–4737, 1998.

# APÉNDICE

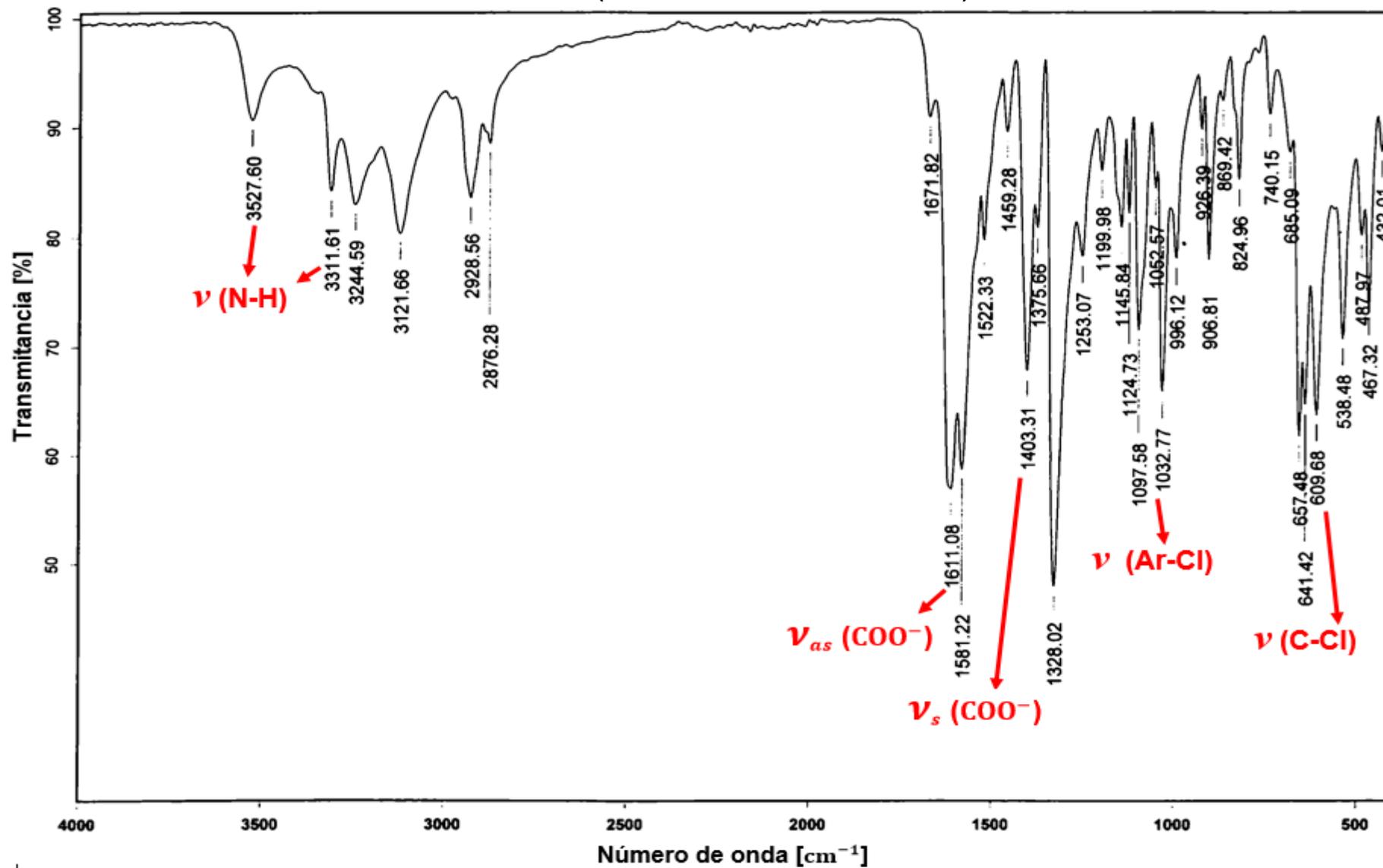
A1. ESPECTROSCOPIA INFRARROJA

POLÍMERO 1 (ÁCIDO FTÁLICO-PF<sub>6</sub><sup>-</sup>)

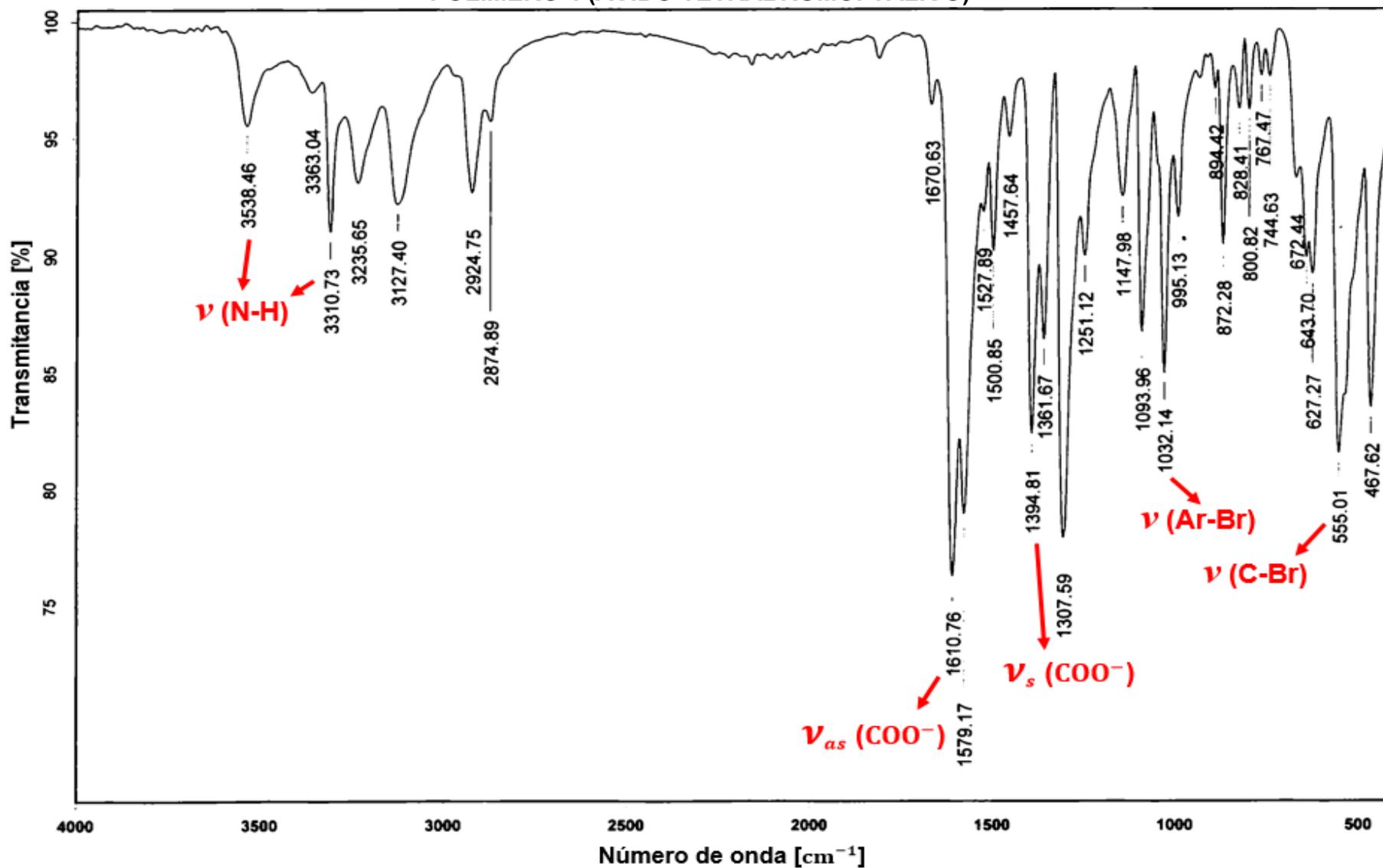


POLÍMERO 2 (ÁCIDO TETRAFLUOROFTÁLICO-CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>)


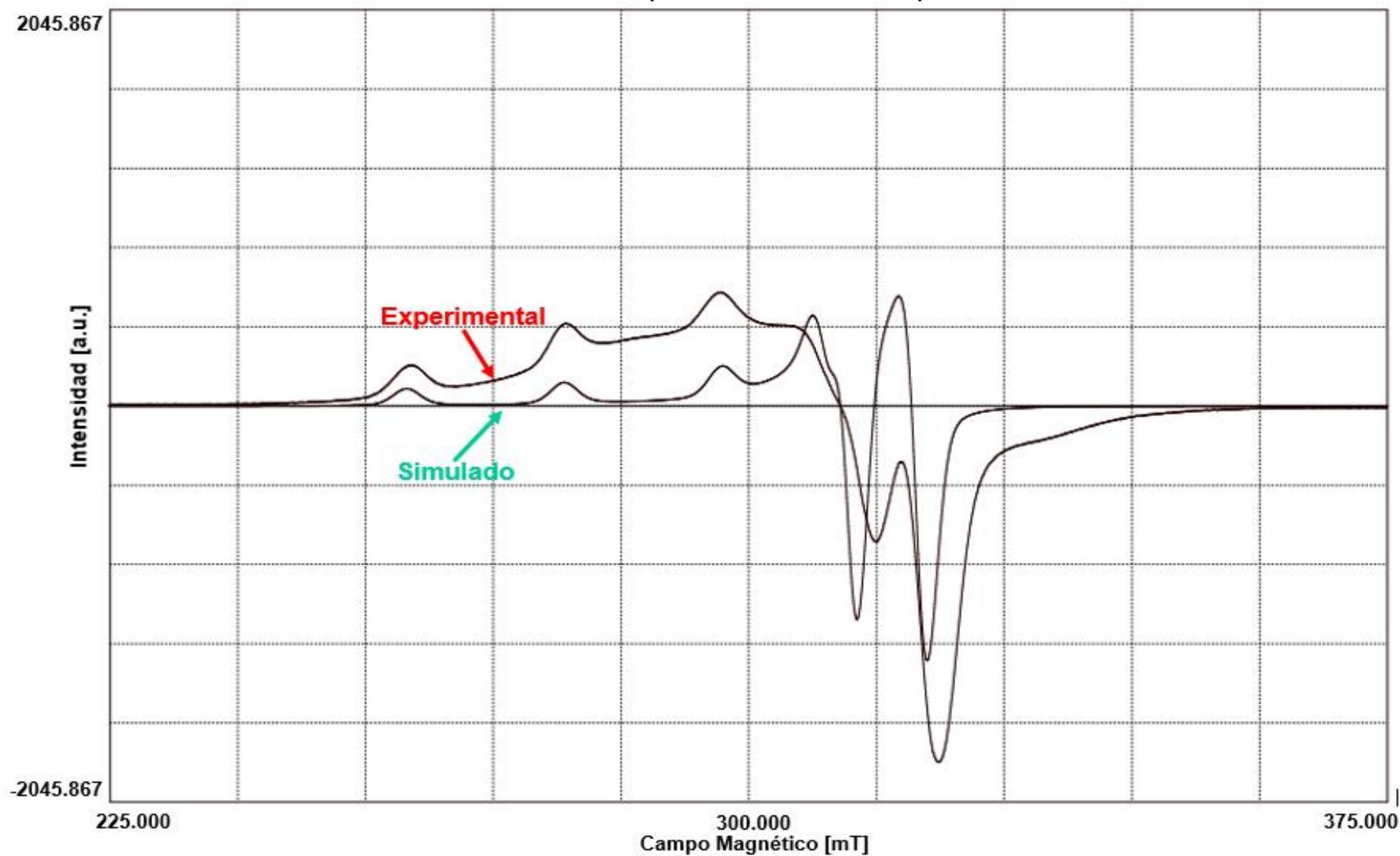
## POLÍMERO 3 (ÁCIDO TETRACLOROFTÁLICO)



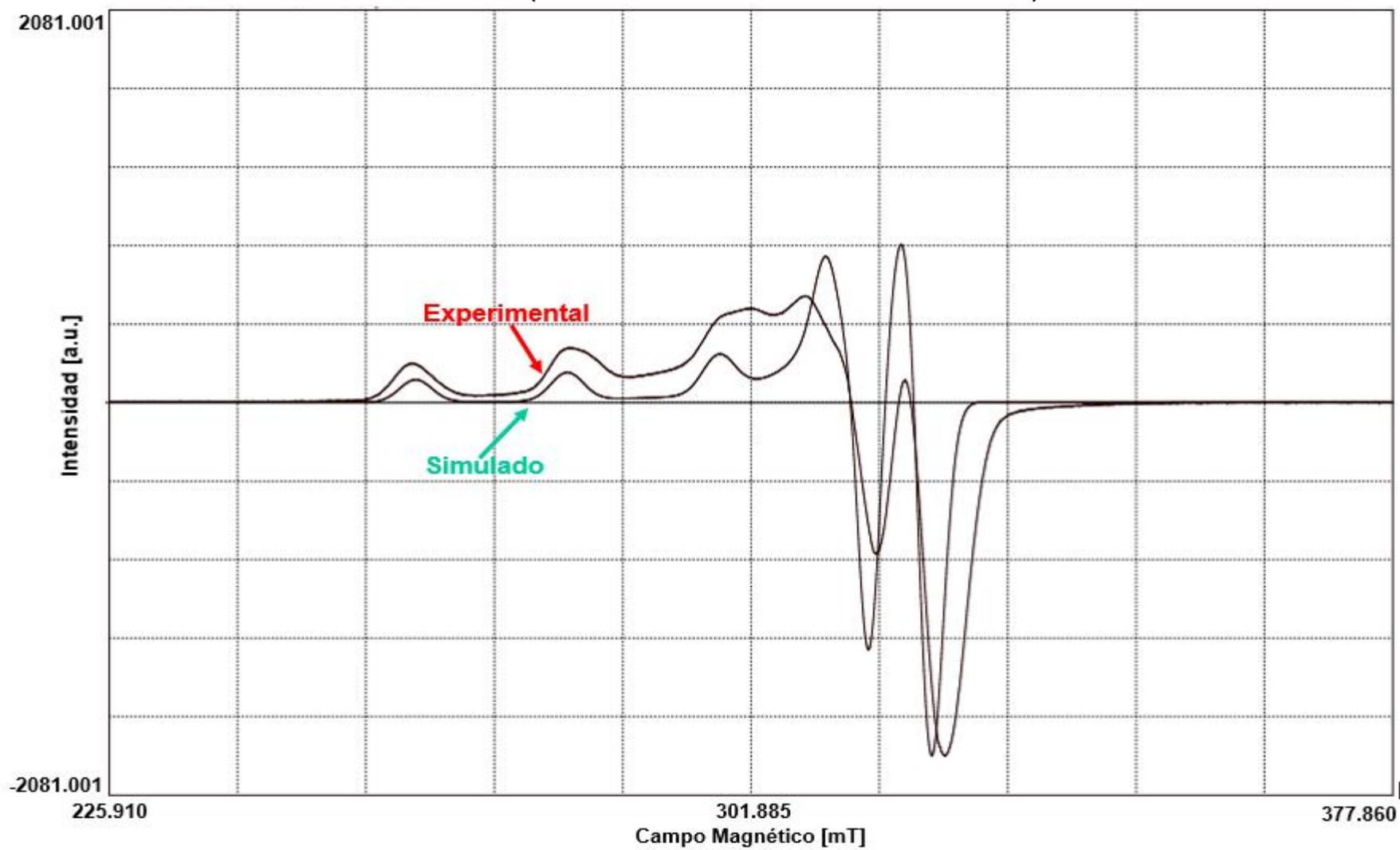
## POLÍMERO 4 (ÁCIDO TETRABROMOFTÁLICO)



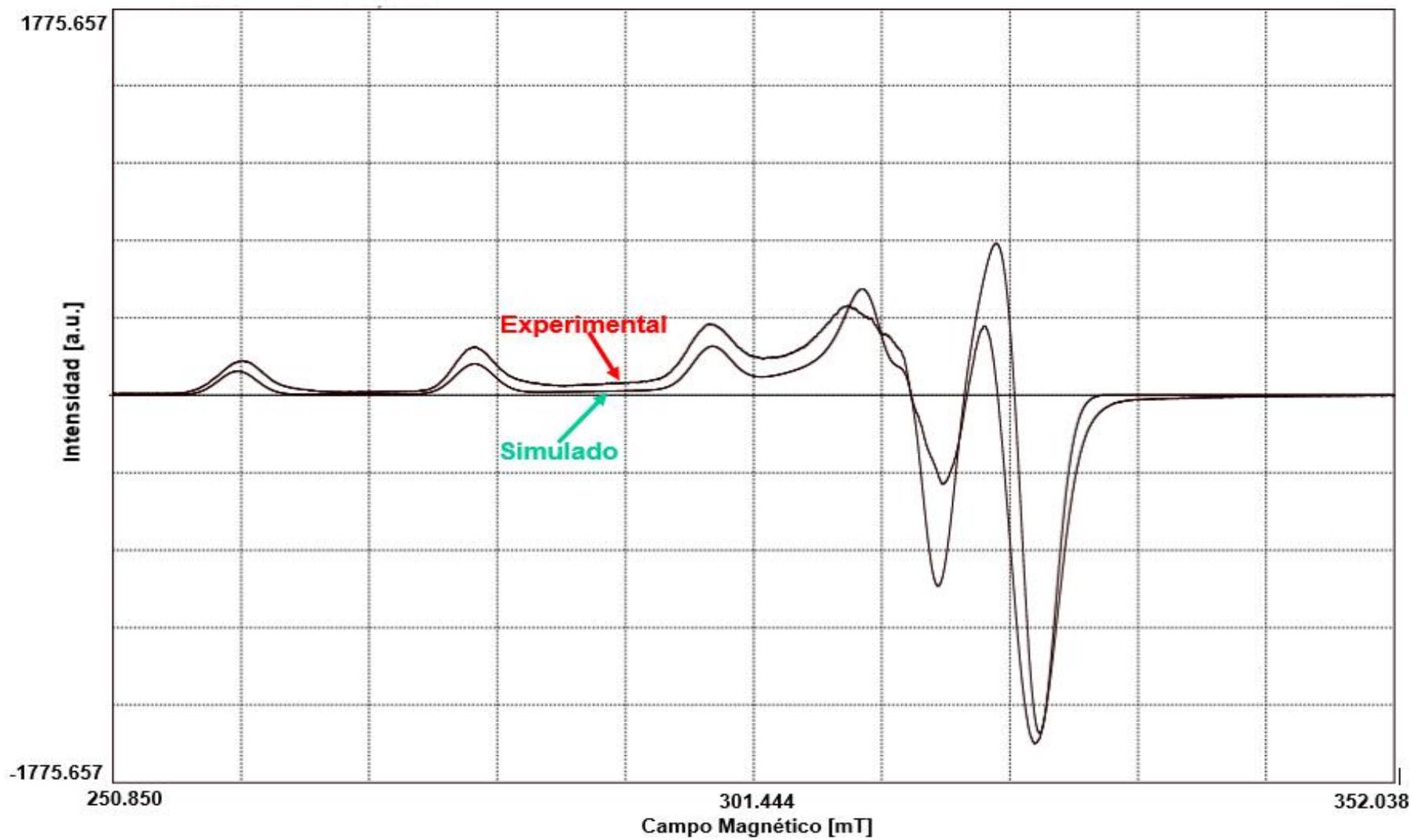
## A2. RESONANCIA PARAMAGNÉTICA ELECTRÓNICA POLÍMERO 1 (ÁCIDO FTÁLICO-PF<sub>6</sub><sup>-</sup>)



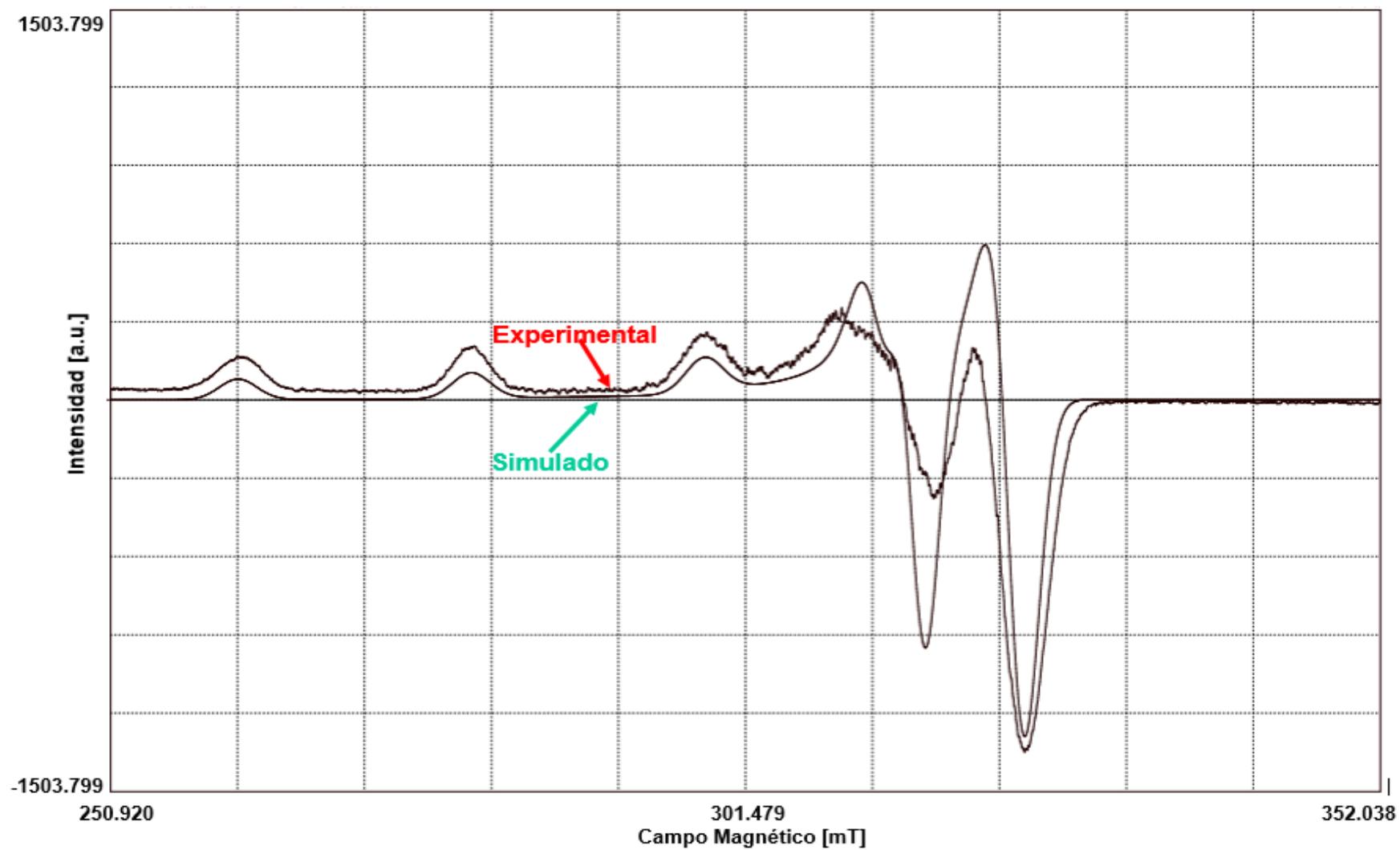
POLÍMERO 2 (ÁCIDO TETRAFLUOROFTÁLICO-CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>)



### POLÍMERO 3 (ÁCIDO TETRACLOROFTÁLICO)



### POLÍMERO 4 (ÁCIDO TETRABROMOFTÁLICO)



**A3. DIFRACCIÓN DE RAYOS X EN MONOCRISTAL**
**Polímero 1 (Ácido ftálico – PF<sub>6</sub><sup>-</sup>)**

| Distancias de enlace del compuesto de coordinación del Polímero 1 |               |               |             |               |               |
|---|---------------|---------------|-------------|---------------|---------------|
| Enlace  | Reportado     | Sintetizado   | Enlace      | Reportado     | Sintetizado   |
|   | Distancia (Å) | Distancia (Å) |             | Distancia (Å) | Distancia (Å) |
| Cu(1)-O(1)  | 1.975(3)      | 1.975(9)      | O(4)-C(8)   | 1.271(5)      | 1.286(2)      |
| Cu(1)-N(2)  | 1.999(4)      | 1.998(1)      | N(1)-C(9)   | 1.469(7)      | 1.484(2)      |
| Cu(1)-N(1)  | 2.016(3)      | 2.004(1)      | N(2)-C(11)  | 1.469(6)      | 1.473(2)      |
| Cu(1)-N(3)  | 1.993(4)      | 2.017(1)      | N(2)-C(10)  | 1.467(5)      | 1.474(2)      |
| Cu(1)-O(2)#1  | 2.290(3)      | 2.262(1)      | N(3)-C(12)  | 1.474(7)      | 1.489(2)      |
| P(1)-F(1)   | 1.577(4)      | 1.601(9)      | C(1)-C(6)   | 1.394(7)      | 1.395(2)      |
| P(1)-F(1)#2   | 1.577(4)      | 1.601(9)      | C(1)-C(2)   | 1.412(6)      | 1.403(2)      |
| P(1)-F(2)#2   | 1.583(3)      | 1.602(9)      | C(1)-C(7)   | 1.485(5)      | 1.506(2)      |
| P(1)-F(2)   | 1.583(3)      | 1.602(9)      | C(2)-C(3)   | 1.384(5)      | 1.399(2)      |
| P(1)-F(3)   | 1.590(4)      | 1.606(9)      | C(2)-C(8)   | 1.496(6)      | 1.502(2)      |
| P(1)-F(3)#2   | 1.590(4)      | 1.606(9)      | C(3)-C(4)   | 1.373(7)      | 1.388(2)      |
| O(1)-C(7)   | 1.235(5)      | 1.276(2)      | C(4)-C(5)   | 1.371(9)      | 1.387(2)      |
| O(2)-C(7)   | 1.274(5)      | 1.239(2)      | C(5)-C(6)   | 1.386(6)      | 1.392(2)      |
| O(2)-Cu(1)#3  | 2.290(3)      | 2.262(1)      | C(9)-C(10)  | 1.512(8)      | 1.521(2)      |
| O(3)-C(8)   | 1.231(5)      | 1.238(2)      | C(11)-C(12) | 1.505(6)      | 1.518(2)      |

Operaciones de simetría utilizadas para formar átomos equivalentes: #1 -x+1,y-1/2,-z+1/2 #2 -x,-y+1,-z+1 #3 -x+1,y+1/2,-z+1/2.

| Ángulos de enlace del compuesto de coordinación del Polímero 1 |            |             |                  |            |             |
|--|------------|-------------|------------------|------------|-------------|
| Enlace   | Reportado  | Sintetizado | Enlace           | Reportado  | Sintetizado |
|  | Ángulo (°) | Ángulo(°)   |                  | Ángulo (°) | Ángulo(°)   |
| O(1)-Cu(1)-N(2)  | 170.2(1)   | 171.6(4)    | C(9)-N(1)-Cu(1)  | 109.(7)    | 110.2(9)    |
| O(1)-Cu(1)-N(1)  | 94.5(2)    | 96.8(5)     | C(11)-N(2)-C(10) | 118.2(4)   | 117.7(1)    |
| N(2)-Cu(1)-N(1)  | 84.1(2)    | 84.4(5)     | C(11)-N(2)-Cu(1) | 107.1(3)   | 107.7(9)    |
| O(1)-Cu(1)-N(3)  | 97.6(2)    | 94.4(5)     | C(12)-N(3)-Cu(1) | 110.8(3)   | 109.7(9)    |
| N(2)-Cu(1)-N(3)  | 84.1(2)    | 84.6(5)     | C(6)-C(1)-C(2)   | 118.3(3)   | 119.8(1)    |
| N(1)-Cu(1)-N(3)  | 167.9(2)   | 168.8(5)    | C(6)-C(1)-C(7)   | 118.4(4)   | 117.0(1)    |
| O(1)-Cu(1)-O(2)#1  | 93.1(1)    | 93.2(4)     | C(2)-C(1)-C(7)   | 123.3(4)   | 123.1(1)    |
| N(2)-Cu(1)-O(2)#1  | 96.6(1)    | 95.1(4)     | C(3)-C(2)-C(1)   | 119.6(4)   | 119.1(1)    |
| N(1)-Cu(1)-O(2)#1  | 89.9(1)    | 89.4(4)     | C(3)-C(2)-C(8)   | 117.5(4)   | 118.0(1)    |
| N(3)-Cu(1)-O(2)#1  | 88.7(1)    | 89.4(4)     | C(1)-C(2)-C(8)   | 122.8(3)   | 122.9(1)    |
| F(1)-P(1)-F(2)#2   | 90.5(2)    | 90.3(5)     | C(4)-C(3)-C(2)   | 120.9(5)   | 120.7(1)    |
| F(1)#2-P(1)-F(2)#2   | 90.5(2)    | 89.7(5)     | C(5)-C(4)-C(3)   | 120.2(4)   | 120.1(1)    |
| F(1)-P(1)-F(2)   | 90.5(2)    | 89.7(5)     | C(4)-C(5)-C(6)   | 120.1(5)   | 119.8(1)    |
| F(1)#2-P(1)-F(2)   | 89.5(2)    | 90.3(5)     | C(5)-C(6)-C(1)   | 120.8(5)   | 120.5(1)    |
| F(2)#2-P(1)-F(2)   | 180.0(1)   | 180.0       | O(2)-C(7)-O(1)   | 122.4(3)   | 124.4(1)    |
| F(1)-P(1)-F(3)   | 89.4(2)    | 89.9(5)     | O(2)-C(7)-C(1)   | 117.5(3)   | 119.9(1)    |
| F(1)#2-P(1)-F(3)   | 90.6(2)    | 90.1(5)     | O(1)-C(7)-C(1)   | 120.1(4)   | 115.5(1)    |
| F(2)#2-P(1)-F(3)   | 91.0(2)    | 90.3(5)     | O(3)-C(8)-O(4)   | 123.5(4)   | 123.4(1)    |
| F(2)-P(1)-F(3)   | 89.0(2)    | 89.7(5)     | O(3)-C(8)-C(2)   | 120.3(4)   | 119.8(1)    |
| F(1)-P(1)-F(3)#2   | 90.6(2)    | 90.1(5)     | O(4)-C(8)-C(2)   | 116.1(3)   | 116.8(1)    |
| F(1)#2-P(1)-F(3)#2   | 89.4(2)    | 89.9(5)     | N(1)-C(9)-C(10)  | 109.3(4)   | 108.6(1)    |
| F(2)#2-P(1)-F(3)#2   | 89.0(2)    | 89.7(5)     | N(2)-C(10)-C(9)  | 106.5(4)   | 106.3(1)    |
| F(2)-P(1)-F(3)#2   | 91.0(2)    | 90.3(5)     | N(2)-C(11)-C(12) | 107.2(4)   | 106.9(1)    |
| F(3)-P(1)-F(3)#2   | 180.0(1)   | 180.0       | N(3)-C(12)-C(11) | 108.0(4)   | 108.5(1)    |
| C(7)-O(1)-Cu(1)  | 111.5(3)   | 111.2(8)    | C(10)-N(2)-Cu(1) | 108.1(3)   | 107.6(8)    |
| C(7)-O(2)-Cu(1)#3  | 159.9(3)   | 158.7(9)    | C(9)-N(1)-Cu(1)  | 109.(7)    | 110.2(9)    |

Operaciones de simetría utilizadas para formar átomos equivalentes: #1 -x+1,y-1/2,-z+1/2 #2 -x,-y+1,-z+1 #3 -x+1,y+1/2,-z+1/2.

**Polímero 2 (Ácido tetrafluoroftálico – CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>)**

| Distancias de enlace del compuesto de coordinación del Polímero 2 |               |              |               |              |               |
|---|---------------|--------------|---------------|--------------|---------------|
| Enlace  | Distancia (Å) | Enlace       | Distancia (Å) | Enlace       | Distancia (Å) |
| Cu(1)-N(1)  | 1.981(3)      | C(2)-C(8)    | 1.517(4)      | C(13)-H(13B) | 0.970         |
| Cu(1)-O(1)  | 1.982(2)      | C(3)-C(4)    | 1.382(5)      | C(14)-N(5)   | 1.474(5)      |
| Cu(1)-N(2)  | 1.995(3)      | C(4)-C(5)    | 1.366(6)      | C(14)-H(14A) | 0.970         |
| Cu(1)-N(3)  | 2.002(3)      | C(5)-C(6)    | 1.376(5)      | C(14)-H(14B) | 0.970         |
| Cu(1)-O(2)  | 2.407(2)      | C(10)-H(10A) | 0.970         | N(5)-C(15)   | 1.471(5)      |
| Cu(2)-O(4)  | 1.936(2)      | C(10)-H(10B) | 0.970         | N(5)-H(5)    | 0.897(1)      |
| Cu(2)-N(6)  | 2.003(3)      | N(2)-C(11)   | 1.473(5)      | C(15)-C(16)  | 1.483(6)      |
| Cu(2)-N(5)  | 2.011(3)      | N(2)-H(2)    | 0.895(1)      | C(15)-H(15A) | 0.970         |
| Cu(2)-N(4)  | 2.012(3)      | C(11)-C(12)  | 1.475(6)      | C(15)-H(15B) | 0.970         |
| Cu(2)-O(11)   | 2.291(3)      | C(11)-H(11A) | 0.970         | C(16)-N(6)   | 1.478(5)      |
| F(1)-C(6)   | 1.356(4)      | C(11)-H(11B) | 0.970         | C(16)-H(16A) | 0.970         |
| F(2)-C(5)   | 1.344(4)      | C(12)-N(3)   | 1.471(5)      | C(16)-H(16B) | 0.970         |
| F(3)-C(4)   | 1.338(4)      | C(12)-H(12A) | 0.970         | N(6)-H(6A)   | 0.897(1)      |
| F(4)-C(3)   | 1.333(4)      | C(12)-H(12B) | 0.970         | N(6)-H(6B)   | 0.897(1)      |
| O(1)-C(7)   | 1.272(4)      | N(3)-H(3A)   | 0.897(1)      | O(11)-H(11C) | 0.850(6)      |
| O(2)-C(7)#1   | 1.226(4)      | N(3)-H(3B)   | 0.898(1)      | O(11)-H(11D) | 0.800(6)      |
| O(3)-C(8)   | 1.227(4)      | N(4)-C(13)   | 1.475(5)      | S(1)-O(5)    | 1.416(4)      |
| O(4)-C(8)   | 1.258(4)      | N(4)-H(4A)   | 0.897(1)      | S(2)-O(8)    | 1.425(3)      |
| C(1)-C(6)   | 1.382(4)      | N(4)-H(4B)   | 0.898(1)      | S(2)-O(9)    | 1.446(3)      |
| C(1)-C(2)   | 1.406(4)      | C(13)-C(14)  | 1.506(6)      | S(2)-C(22)   | 1.802(5)      |
| C(1)-C(7)   | 1.516(4)      | C(2)-C(8)    | 1.517(4)      | C(18)-F(10)  | 1.300(6)      |
| C(2)-C(3)   | 1.389(5)      | C(13)-H(13A) | 0.970         | C(18)-F(9)   | 1.307(6)      |

Operaciones de simetría utilizadas para formar átomos equivalentes: #1 -x+1/2,y+1/2,-z+1/2  
#2 -x+1/2,y-1/2,-z+1/2.

| Ángulos de enlace del compuesto de coordinación del Polímero 2 |            |                     |            |                     |            |
|--|------------|---------------------|------------|---------------------|------------|
| Enlace   | Ángulo (°) | Enlace              | Ángulo (°) | Enlace              | Ángulo (°) |
| N(1)-Cu(1)-O(1)  | 99.1(1)    | N(1)-C(9)-C(10)     | 108.5(3)   | F(6)-C(17)-F(7)     | 106.9(5)   |
| N(1)-Cu(1)-N(2)  | 84.9(1)    | N(1)-C(9)-H(9A)     | 110.0      | F(5)-C(17)-S(1)     | 110.8(4)   |
| O(1)-Cu(1)-N(2)  | 167.0(1)   | C(10)-C(9)-H(9A)    | 110.0      | H(4A)-N(4)-H(4B)    | 119(4)     |
| N(1)-Cu(1)-N(3)  | 167.9(1)   | N(1)-C(9)-H(9B)     | 110.0      | N(4)-C(13)-C(14)    | 108.4(3)   |
| O(1)-Cu(1)-N(3)  | 92.7(1)    | C(10)-C(9)-H(9B)    | 110.0      | N(4)-C(13)-H(13A)   | 110.0      |
| N(2)-Cu(1)-N(3)  | 84.1(1)    | H(9A)-C(9)-H(9B)    | 108.4      | C(14)-C(13)-H(13A)  | 110.0      |
| N(1)-Cu(1)-O(2)  | 88.0(1)    | N(2)-C(10)-C(9)     | 107.2(3)   | N(4)-C(13)-H(13B)   | 110.0      |
| O(1)-Cu(1)-O(2)  | 95.4(9)    | N(2)-C(10)-H(10A)   | 110.3      | C(14)-C(13)-H(13B)  | 110.0      |
| N(2)-Cu(1)-O(2)  | 97.2(1)    | C(9)-C(10)-H(10A)   | 110.3      | H(13A)-C(13)-H(13B) | 108.4      |
| N(3)-Cu(1)-O(2)  | 88.5(1)    | N(2)-C(10)-H(10B)   | 110.3      | N(5)-C(14)-C(13)    | 107.6(3)   |
| O(4)-Cu(2)-N(6)  | 88.4(1)    | C(9)-C(10)-H(10B)   | 110.3      | N(5)-C(14)-H(14A)   | 110.2      |
| O(4)-Cu(2)-N(5)  | 172.1(1)   | H(10A)-C(10)-H(10B) | 108.5      | C(13)-C(14)-H(14A)  | 110.2      |
| N(6)-Cu(2)-N(5)  | 84.6(1)    | C(11)-N(2)-C(10)    | 120.2(3)   | N(5)-C(14)-H(14B)   | 110.2      |
| O(4)-Cu(2)-N(4)  | 102.9(1)   | C(11)-N(2)-Cu(1)    | 106.0(2)   | C(13)-C(14)-H(14B)  | 110.2      |
| N(6)-Cu(2)-N(4)  | 157.4(1)   | C(10)-N(2)-Cu(1)    | 107.4(2)   | H(14A)-C(14)-H(14B) | 108.5      |
| N(5)-Cu(2)-N(4)  | 84.9(1)    | C(11)-N(2)-H(2)     | 113(3)     | C(15)-N(5)-C(14)    | 117.0(3)   |
| O(4)-Cu(2)-O(11)   | 89.0(1)    | C(10)-N(2)-H(2)     | 106(3)     | C(15)-N(5)-Cu(2)    | 107.7(2)   |
| N(6)-Cu(2)-O(11)   | 108.4(2)   | Cu(1)-N(2)-H(2)     | 102(3)     | C(14)-N(5)-Cu(2)    | 108.1(2)   |
| N(5)-Cu(2)-O(11)   | 89.6(1)    | N(2)-C(11)-C(12)    | 108.9(3)   | C(15)-N(5)-H(5)     | 106(3)     |
| N(4)-Cu(2)-O(11)   | 91.4(2)    | N(2)-C(11)-H(11A)   | 109.9      | C(14)-N(5)-H(5)     | 112(3)     |
| C(7)-O(1)-Cu(1)  | 112.2(2)   | C(12)-C(11)-H(11A)  | 109.9      | Cu(2)-N(5)-H(5)     | 106(3)     |
| C(7)#1-O(2)-Cu(1)  | 159.6(2)   | N(2)-C(11)-H(11B)   | 109.9      | N(5)-C(15)-C(16)    | 108.3(3)   |
| C(8)-O(4)-Cu(2)  | 130.9(2)   | C(12)-C(11)-H(11B)  | 109.9      | N(5)-C(15)-H(15A)   | 110.0      |
| C(6)-C(1)-C(2)   | 119.0(3)   | H(11A)-C(11)-H(11B) | 108.3      | C(16)-C(15)-H(15A)  | 110.0      |
| C(6)-C(1)-C(7)   | 118.9(3)   | N(3)-C(12)-C(11)    | 107.3(3)   | N(5)-C(15)-H(15B)   | 110.0      |
| C(2)-C(1)-C(7)   | 122.0(3)   | N(3)-C(12)-H(12A)   | 110.3      | C(16)-C(15)-H(15B)  | 110.0      |
| C(3)-C(2)-C(1)   | 118.5(3)   | C(11)-C(12)-H(12A)  | 110.3      | H(15A)-C(15)-H(15B) | 108.4      |
| C(3)-C(2)-C(8)   | 121.1(3)   | N(3)-C(12)-H(12B)   | 110.3      | N(6)-C(16)-C(15)    | 107.9(3)   |
| C(1)-C(2)-C(8)   | 120.4(3)   | C(11)-C(12)-H(12B)  | 110.3      | N(6)-C(16)-H(16A)   | 110.1      |
| F(4)-C(3)-C(4)   | 117.1(3)   | H(12A)-C(12)-H(12B) | 108.5      | C(15)-C(16)-H(16A)  | 110.1      |
| F(4)-C(3)-C(2)   | 121.6(3)   | C(12)-N(3)-Cu(1)    | 110.7(3)   | N(6)-C(16)-H(16B)   | 110.1      |
| C(4)-C(3)-C(2)   | 121.3(3)   | C(12)-N(3)-H(3A)    | 111(3)     | C(15)-C(16)-H(16B)  | 110.1      |
| F(3)-C(4)-C(5)   | 120.0(4)   | Cu(1)-N(3)-H(3A)    | 110(3)     | H(16A)-C(16)-H(16B) | 108.4      |
| F(3)-C(4)-C(3)   | 120.2(4)   | C(12)-N(3)-H(3B)    | 111(3)     | C(16)-N(6)-Cu(2)    | 108.8(3)   |
| C(5)-C(4)-C(3)   | 119.9(3)   | Cu(1)-N(3)-H(3B)    | 109(3)     | C(16)-N(6)-H(6A)    | 109(3)     |
| F(2)-C(5)-C(4)   | 119.9(4)   | H(3A)-N(3)-H(3B)    | 104(4)     | Cu(2)-N(6)-H(6A)    | 107(3)     |
| F(2)-C(5)-C(6)   | 120.3(4)   | C(13)-N(4)-Cu(2)    | 108.5(2)   | C(16)-N(6)-H(6B)    | 111(3)     |
| C(4)-C(5)-C(6)   | 119.8(3)   | C(13)-N(4)-H(4A)    | 106(3)     | Cu(2)-N(6)-H(6B)    | 110(3)     |
| F(1)-C(6)-C(5)   | 118.5(3)   | Cu(2)-N(4)-H(4A)    | 107(3)     | F(6)-C(17)-S(1)     | 111.6(4)   |
| F(1)-C(6)-C(1)   | 119.9(3)   | C(13)-N(4)-H(4B)    | 108(3)     | F(7)-C(17)-S(1)     | 109.7(3)   |
| C(5)-C(6)-C(1)   | 121.6(3)   | Cu(2)-N(4)-H(4B)    | 108(3)     | O(10)-S(2)-O(8)     | 116.9(3)   |
| O(2)#2-C(7)-O(1)   | 126.0(3)   | H(6A)-N(6)-H(6B)    | 111(4)     | O(10)-S(2)-O(9)     | 112.0(3)   |
| O(2)#2-C(7)-C(1)   | 119.8(3)   | Cu(2)-O(11)-H(11C)  | 130(4)     | O(8)-S(2)-O(9)      | 114.1(2)   |
| O(1)-C(7)-C(1)   | 114.2(2)   | Cu(2)-O(11)-H(11D)  | 130(5)     | O(10)-S(2)-C(22)    | 104.4(2)   |
| O(3)-C(8)-O(4)   | 126.4(3)   | H(11C)-O(11)-H(11D) | 99(6)      | O(8)-S(2)-C(22)     | 104.9(2)   |
| O(3)-C(8)-C(2)   | 120.0(3)   | O(5)-S(1)-O(6)      | 113.7(3)   | O(9)-S(2)-C(22)     | 102.7(2)   |
| O(4)-C(8)-C(2)   | 113.6(3)   | O(5)-S(1)-O(7)      | 117.8(3)   | F(10)-C(22)-F(9)    | 108.5(4)   |
| C(9)-N(1)-Cu(1)  | 110.1(2)   | O(6)-S(1)-O(7)      | 114.3(2)   | F(10)-C(22)-F(8)    | 107.5(5)   |
| C(9)-N(1)-H(1A)  | 109.0(2)   | O(5)-S(1)-C(17)     | 103.5(3)   | F(9)-C(22)-F(8)     | 105.9(4)   |
| Cu(1)-N(1)-H(1A)   | 108.0(2)   | O(6)-S(1)-C(17)     | 101.6(2)   | F(10)-C(22)-S(2)    | 111.8(4)   |
| C(9)-N(1)-H(1B)  | 108.0(3)   | O(7)-S(1)-C(17)     | 103.2(2)   | F(9)-C(22)-S(2)     | 111.7(3)   |
| Cu(1)-N(1)-H(1B)   | 115.0(3)   | F(5)-C(17)-F(6)     | 107.6(4)   | F(8)-C(22)-S(2)     | 111.1(3)   |
| H(1A)-N(1)-H(1B)   | 107.0(3)   | F(5)-C(17)-F(7)     | 110.1(5)   |                     |            |

Operaciones de simetría utilizadas para formar átomos equivalentes: #1 -x+1/2,y+1/2,-z+1/2  
 #2 -x+1/2,y-1/2,-z+1/2.

**Polímero 3 (Ácido tetracloroftálico)**

| Distancias de enlace del compuesto de coordinación del Polímero 3 |               |              |               |
|---|---------------|--------------|---------------|
| Enlace  | Distancia (Å) | Enlace       | Distancia (Å) |
| Cu(1)-O(1)  | 1.963(2)      | N(3)-H(3B)   | 0.895(1)      |
| Cu(1)-N(2)  | 1.990(3)      | C(1)-C(6)    | 1.394(4)      |
| Cu(1)-N(3)  | 1.991(3)      | C(1)-C(2)    | 1.398(4)      |
| Cu(1)-N(1)  | 2.000(3)      | C(1)-C(7)    | 1.516(4)      |
| Cu(1)-O(3)#1  | 2.440(2)      | C(2)-C(3)    | 1.391(4)      |
| Cl(1)-C(3)  | 1.734(3)      | C(2)-C(8)    | 1.526(4)      |
| Cl(2)-C(4)  | 1.724(3)      | C(3)-C(4)    | 1.391(4)      |
| Cl(3)-C(5)  | 1.721(3)      | C(4)-C(5)    | 1.393(4)      |
| Cl(4)-C(6)  | 1.732(3)      | C(5)-C(6)    | 1.380(4)      |
| O(1)-C(7)   | 1.264(4)      | C(9)-C(10)   | 1.504(5)      |
| O(2)-C(7)   | 1.229(4)      | C(9)-H(9A)   | 0.970         |
| O(3)-C(8)   | 1.237(3)      | C(9)-H(9B)   | 0.970         |
| O(3)-Cu(1)#2  | 2.440(2)      | C(10)-H(10A) | 0.970         |
| O(4)-C(8)   | 1.245(4)      | C(10)-H(10B) | 0.970         |
| N(1)-C(9)   | 1.483(5)      | C(11)-C(12)  | 1.504(5)      |
| N(1)-H(1A)  | 0.891(1)      | C(11)-H(11A) | 0.970         |
| N(1)-H(1B)  | 0.896(1)      | C(11)-H(11B) | 0.970         |
| N(2)-C(10)  | 1.477(4)      | C(12)-H(12A) | 0.970         |
| N(2)-C(11)  | 1.477(4)      | C(12)-H(12B) | 0.970         |
| N(2)-H(2)   | 0.890(1)      | O(5)-H(5A)   | 0.846(1)      |
| N(3)-C(12)  | 1.470(5)      | O(5)-H(5B)   | 0.849(1)      |
| N(3)-H(3A)  | 0.891(1)      |              |               |

Operaciones de simetría utilizadas para formar átomos equivalentes: #1 -x+1,y+1/2,-z+1/2  
#2 -x+1,y-1/2,-z+1/2.

| Ángulos de enlace del compuesto de coordinación del Polímero 3 |            |                  |            |                     |            |
|--|------------|------------------|------------|---------------------|------------|
| Enlace   | Ángulo (°) | Enlace           | Ángulo (°) | Enlace              | Ángulo (°) |
| O(1)-Cu(1)-N(2)  | 171.34(10) | C(5)-C(4)-Cl(2)  | 119.6(2)   | C(11)-N(2)-Cu(1)    | 106.62(19) |
| O(1)-Cu(1)-N(3)  | 92.80(11)  | C(6)-C(5)-C(4)   | 119.6(3)   | C(10)-N(2)-H(2)     | 108(2)     |
| N(2)-Cu(1)-N(3)  | 84.85(11)  | C(6)-C(5)-Cl(3)  | 119.8(2)   | C(11)-N(2)-H(2)     | 111(2)     |
| O(1)-Cu(1)-N(1)  | 97.67(11)  | C(4)-C(5)-Cl(3)  | 120.6(2)   | Cu(1)-N(2)-H(2)     | 106(2)     |
| N(2)-Cu(1)-N(1)  | 85.37(12)  | C(5)-C(6)-C(1)   | 120.9(3)   | O(3)-C(8)-C(2)      | 116.8(3)   |
| N(3)-Cu(1)-N(1)  | 168.76(12) | C(5)-C(6)-Cl(4)  | 120.0(2)   | O(4)-C(8)-C(2)      | 116.4(3)   |
| O(1)-Cu(1)-O(3)#1  | 96.65(9)   | C(1)-C(6)-Cl(4)  | 119.1(2)   | N(1)-C(9)-C(10)     | 108.7(3)   |
| N(2)-Cu(1)-O(3)#1  | 91.59(9)   | O(2)-C(7)-O(1)   | 126.3(3)   | N(1)-C(9)-H(9A)     | 109.9      |
| N(3)-Cu(1)-O(3)#1  | 87.56(9)   | O(2)-C(7)-C(1)   | 119.5(3)   | C(10)-C(9)-H(9A)    | 109.9      |
| N(1)-Cu(1)-O(3)#1  | 87.20(10)  | O(1)-C(7)-C(1)   | 114.2(3)   | N(1)-C(9)-H(9B)     | 109.9      |
| C(7)-O(1)-Cu(1)  | 113.05(19) | O(3)-C(8)-O(4)   | 126.7(3)   | C(10)-C(9)-H(9B)    | 109.9      |
| C(8)-O(3)-Cu(1)#2  | 164.6(2)   | C(3)-C(4)-Cl(2)  | 120.9(2)   | H(9A)-C(9)-H(9B)    | 108.3      |
| C(12)-N(3)-Cu(1)   | 110.6(2)   | C(5)-C(4)-Cl(2)  | 119.6(2)   | N(2)-C(10)-C(9)     | 107.2(3)   |
| C(12)-N(3)-H(3A)   | 107(2)     | C(6)-C(5)-C(4)   | 119.6(3)   | N(2)-C(10)-H(10A)   | 110.3      |
| Cu(1)-N(3)-H(3A)   | 106(2)     | C(6)-C(5)-Cl(3)  | 119.8(2)   | C(9)-C(10)-H(10A)   | 110.3      |
| C(12)-N(3)-H(3B)   | 106(2)     | C(4)-C(5)-Cl(3)  | 120.6(2)   | N(2)-C(10)-H(10B)   | 110.3      |
| Cu(1)-N(3)-H(3B)   | 116(2)     | C(5)-C(6)-C(1)   | 120.9(3)   | C(9)-C(10)-H(10B)   | 110.3      |
| H(3A)-N(3)-H(3B)   | 111(3)     | C(5)-C(6)-Cl(4)  | 120.0(2)   | H(10A)-C(10)-H(10B) | 108.5      |
| C(6)-C(1)-C(2)   | 120.0(3)   | C(1)-C(6)-Cl(4)  | 119.1(2)   | N(2)-C(11)-C(12)    | 107.9(3)   |
| C(6)-C(1)-C(7)   | 120.2(3)   | O(2)-C(7)-O(1)   | 126.3(3)   | N(2)-C(11)-H(11A)   | 110.1      |
| C(2)-C(1)-C(7)   | 119.7(3)   | C(9)-N(1)-Cu(1)  | 108.8(2)   | C(12)-C(11)-H(11A)  | 110.1      |
| C(3)-C(2)-C(1)   | 118.6(3)   | C(9)-N(1)-H(1A)  | 109(2)     | N(2)-C(11)-H(11B)   | 110.1      |
| C(3)-C(2)-C(8)   | 122.3(3)   | Cu(1)-N(1)-H(1A) | 105(2)     | C(12)-C(11)-H(11B)  | 110.1      |
| C(1)-C(2)-C(8)   | 119.1(2)   | C(9)-N(1)-H(1B)  | 109(2)     | H(11A)-C(11)-H(11B) | 108.4      |
| C(2)-C(3)-C(4)   | 121.4(3)   | Cu(1)-N(1)-H(1B) | 109(2)     | N(3)-C(12)-C(11)    | 110.7(3)   |
| C(2)-C(3)-Cl(1)  | 119.4(2)   | H(1A)-N(1)-H(1B) | 115(3)     | N(3)-C(12)-H(12A)   | 109.5      |
| C(4)-C(3)-Cl(1)  | 119.2(2)   | C(10)-N(2)-C(11) | 116.9(3)   | C(11)-C(12)-H(12A)  | 109.5      |
| C(3)-C(4)-C(5)   | 119.4(3)   | C(10)-N(2)-Cu(1) | 108.0(2)   | N(3)-C(12)-H(12B)   | 109.5      |
| C(3)-C(4)-Cl(2)  | 120.9(2)   |                  |            |                     |            |

Operaciones de simetría utilizadas para formar átomos equivalentes: #1 -x+1,y+1/2,-z+1/2  
#2 -x+1,y-1/2,-z+1/2.

**Polímero 4 (Ácido tetrabromoftálico)**

| Distancias de enlace del compuesto de coordinación del Polímero 4 |               |             |               |
|---|---------------|-------------|---------------|
| Enlace  | Distancia (Å) | Enlace      | Distancia (Å) |
| Cu(1)-O(1)  | 1.960(4)      | N(3)-H(3C)  | 0.900(1)      |
| Cu(1)-N(1)  | 1.985(7)      | N(3)-H(3D)  | 0.900(1)      |
| Cu(1)-N(3)  | 1.985(7)      | C(1)-C(2)   | 1.512(1)      |
| Cu(1)-N(2)  | 1.992(6)      | C(1)-H(1A)  | 0.970         |
| Br(1)-C(9)  | 1.878(6)      | C(1)-H(1B)  | 0.970         |
| Br(2)-C(10)   | 1.896(6)      | C(2)-H(2A)  | 0.970         |
| Br(3)-C(11)   | 1.891(6)      | C(2)-H(2B)  | 0.970         |
| Br(4)-C(12)   | 1.892(6)      | C(3)-C(4)   | 1.501(1)      |
| O(1)-C(5)   | 1.253(8)      | C(3)-H(3A)  | 0.970         |
| O(2)-C(5)   | 1.234(7)      | C(3)-H(3B)  | 0.970         |
| O(3)-C(6)   | 1.245(7)      | C(4)-H(4A)  | 0.970         |
| O(4)-C(6)   | 1.238(8)      | C(4)-H(4B)  | 0.970         |
| O(5)-H(5A)  | 0.848(1)      | C(5)-C(7)   | 1.522(8)      |
| O(5)-H(5B)  | 0.850(1)      | C(6)-C(8)   | 1.526(8)      |
| N(1)-C(1)   | 1.459(9)      | C(7)-C(12)  | 1.387(9)      |
| N(1)-H(1C)  | 0.897(1)      | C(7)-C(8)   | 1.393(8)      |
| N(1)-H(1D)  | 0.898(1)      | C(8)-C(9)   | 1.398(8)      |
| N(2)-C(2)   | 1.461(1)      | C(9)-C(10)  | 1.411(9)      |
| N(2)-C(3)   | 1.466(1)      | C(10)-C(11) | 1.372(9)      |
| N(2)-H(2)   | 0.840(7)      | C(11)-C(12) | 1.390(8)      |
| N(3)-C(4)   | 1.486(1)      |             |               |

| Ángulos de enlace del compuesto de coordinación del Polímero 4 |            |                  |            |                   |            |
|--|------------|------------------|------------|-------------------|------------|
| Enlace   | Ángulo (°) | Enlace           | Ángulo (°) | Enlace            | Ángulo (°) |
| O(1)-Cu(1)-N(1)  | 92.6(2)    | H(3C)-N(3)-H(3D) | 110(7)     | O(2)-C(5)-O(1)    | 126.1(6)   |
| O(1)-Cu(1)-N(3)  | 97.7(2)    | N(1)-C(1)-C(2)   | 110.5(6)   | O(2)-C(5)-C(7)    | 119.9(6)   |
| N(1)-Cu(1)-N(3)  | 168.9(3)   | N(1)-C(1)-H(1A)  | 109.5      | O(1)-C(5)-C(7)    | 114.0(5)   |
| O(1)-Cu(1)-N(2)  | 172.7(2)   | C(2)-C(1)-H(1A)  | 109.5      | O(4)-C(6)-O(3)    | 126.9(6)   |
| N(1)-Cu(1)-N(2)  | 84.7(3)    | N(1)-C(1)-H(1B)  | 109.5      | O(4)-C(6)-C(8)    | 116.4(5)   |
| N(3)-Cu(1)-N(2)  | 85.5(3)    | C(2)-C(1)-H(1B)  | 109.5      | O(3)-C(6)-C(8)    | 116.6(6)   |
| C(5)-O(1)-Cu(1)  | 112.0(4)   | H(1A)-C(1)-H(1B) | 108.1      | C(12)-C(7)-C(8)   | 120.6(5)   |
| H(5A)-O(5)-H(5B)   | 117.0(2)   | N(2)-C(2)-C(1)   | 107.6(6)   | C(12)-C(7)-C(5)   | 120.5(6)   |
| C(1)-N(1)-Cu(1)  | 110.7(5)   | N(2)-C(2)-H(2A)  | 110.2      | C(8)-C(7)-C(5)    | 118.8(5)   |
| C(1)-N(1)-H(1C)  | 113.0(5)   | C(1)-C(2)-H(2A)  | 110.2      | C(7)-C(8)-C(9)    | 119.0(5)   |
| Cu(1)-N(1)-H(1C)   | 107.0(5)   | N(2)-C(2)-H(2B)  | 110.2      | C(7)-C(8)-C(6)    | 119.3(5)   |
| C(1)-N(1)-H(1D)  | 97.0(5)    | C(1)-C(2)-H(2B)  | 110.2      | C(9)-C(8)-C(6)    | 121.7(6)   |
| Cu(1)-N(1)-H(1D)   | 108.0(5)   | H(2A)-C(2)-H(2B) | 108.5      | C(8)-C(9)-C(10)   | 119.7(6)   |
| H(1C)-N(1)-H(1D)   | 120.0(7)   | N(2)-C(3)-C(4)   | 107.9(6)   | C(8)-C(9)-Br(1)   | 119.3(5)   |
| C(2)-N(2)-C(3)   | 117.9(6)   | N(2)-C(3)-H(3A)  | 110.1      | C(10)-C(9)-Br(1)  | 120.9(5)   |
| C(2)-N(2)-Cu(1)  | 107.0(4)   | C(4)-C(3)-H(3A)  | 110.1      | C(11)-C(10)-C(9)  | 120.5(5)   |
| C(3)-N(2)-Cu(1)  | 108.0(5)   | N(2)-C(3)-H(3B)  | 110.1      | C(11)-C(10)-Br(2) | 120.2(5)   |
| C(2)-N(2)-H(2)   | 115.0(6)   | C(4)-C(3)-H(3B)  | 110.1      | C(9)-C(10)-Br(2)  | 119.3(5)   |
| C(3)-N(2)-H(2)   | 101.0(5)   | H(3A)-C(3)-H(3B) | 108.4      | C(10)-C(11)-C(12) | 119.6(6)   |
| Cu(1)-N(2)-H(2)  | 108.0(5)   | N(3)-C(4)-C(3)   | 108.8(6)   | O(2)-C(5)-O(1)    | 121.0(4)   |
| C(4)-N(3)-Cu(1)  | 109.1(5)   | N(3)-C(4)-H(4A)  | 109.9      | C(12)-C(11)-Br(3) | 119.4(5)   |
| C(4)-N(3)-H(3C)  | 104.0(5)   | C(3)-C(4)-H(4A)  | 109.9      | C(7)-C(12)-C(11)  | 120.5(6)   |
| Cu(1)-N(3)-H(3C)   | 109.0(5)   | N(3)-C(4)-H(4B)  | 109.9      | C(7)-C(12)-Br(4)  | 118.8(5)   |
| C(4)-N(3)-H(3D)  | 113.0(5)   | C(3)-C(4)-H(4B)  | 109.9      | C(11)-C(12)-Br(4) | 120.8(5)   |
| Cu(1)-N(3)-H(3D)   | 112.0(5)   | H(4A)-C(4)-H(4B) | 108.3      |                   |            |